

661.882

П 80

ПРЕДИСЛОВИЕ

В.Н. СКОМОРОХА, В.Г. ЗАРЕЧЕННЫЙ,
И.П. ВОРОБЬЕВА, С.В. ВАКАЛ

ПРОИЗВОДСТВО ДВУОКИСИ ТИТАНА ПИГМЕНТНОЙ СУЛЬФАТНЫМ СПОСОБОМ

Под редакцией В.Н. Скоморохи

483435

СБО

ФБВ

Сумський державний
університет
БІБЛІОТЕКА

СУМЫ 2002

Дар читача

Затверджена до друку науково-технічною радою Державного науково-дослідного інституту мінеральних добрив і пігментів.

Рецензенти:

д.т.н., професор Стрельцов В.В. кафедри «Прикладної екології» Сумського державного університету;
технічний директор ВАТ «Сумхімпром» Кий О.М.

Виробництво двоокису титану пігментного сульфатним способом. / **В.М. Скомороха, В.Г. Зареченний, І.П. Воробйова, С.В. Вакал; під. ред. В.М. Скоморохи.**

— Суми: АТЗТ «Арсенал-Пресс», 2002. - 204 с. з іл.

Книга присвячена практичним питанням виробництва двоокису титану пігментного. На основі виконаних раніше науково-дослідних робіт та більш ніж 30-ти річного виробничого досвіду сформульовані вимоги до сировини та матеріалів, докладно викладені особливості технології та апаратурного оформлення технологічного процесу.

Окремі проблеми вибору сировини, обґрунтування параметрів технологічних процесів та підбору обладнання висвітлені вперше.

Призначена для спеціалістів підприємств, науково-дослідних та проектних інститутів. Може бути корисна студентам і працівникам інших галузей, що використовують двоокис титану пігментного.

Книга посвящена практическим вопросам производства двуокиси титана пигментной. На основе выполненных ранее научно-исследовательских работ и более чем 30-ти летнего производственного опыта сформулированы требования к сырью и материалам, подробно изложены особенности технологии и апаратурного оформления технологического процесса.

Отдельные проблемы выбора сырья, обоснования параметров технологических процессов и подбора оборудования освещены впервые.

Предназначена для специалистов предприятий, научно-исследовательских и проектных институтов, Может быть полезна студентам и работникам других отраслей, применяющих двуокись титана пигментную.

© АТЗТ «Арсенал-Пресс»

© Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів («МінДіП»)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Технология получения двуокиси титана пигментной сульфатным способом является достаточно распространенной в мире и реализована в ведущих фирмах США, Англии, Германии, Франции, Японии, а также в Украине. Отмечается ежегодный, устойчивый рост объемов выпуска пигмента, который обусловлен, прежде всего, его высокими потребительскими свойствами. К ним относятся: химическая стабильность, укрупненность, диспергируемость, низкая плотность. Постоянно расширяются области применения двуокиси титана.

Несмотря на достаточную сложность технологического процесса, и его аппаратного оформления, книг по производству двуокиси титана пигментной, особенно с изложением практических рекомендаций, очень мало.

Существующая на производстве нормативно-техническая документация, которой регламентируются технологические параметры ведения процесса, в настоящее время требует определенной корректировки в связи с нестабильностью качества титаносодержащего сырья, древесной муки и прогресса в химической технологии и технике. Выполненные за последние годы отечественными и зарубежными исследователями научно-исследовательские работы также не нашли должного отражения в литературе.

В настоящем издании сформулированы требования к сырью и материалам с точки зрения их пригодности для производства двуокиси титана, показаны особенности ведения технологического процесса, его аппаратного оформления и некоторых методов анализа сырья и готового продукта.

Книга не рассматривается авторами как сугубо научный труд и представляет собой только первую часть работы, посвященную описанию технологии производства двуокиси титана пигментной от подготовки сырья до готового продукта в целом. В ней обобщены и сконцентрированы разрозненные материалы, опубликованные в периодической печати в последнее время, и более чем 30-летний опыт работы специалистов в этой области.

Книга, прежде всего, предназначена для специалистов всех уровней, занятых в производстве двуокиси титана пигментной, научно-исследовательских и проектных институтов, работников смежных отраслей промышленности: лакокрасочной, пластмассовой, горнодобывающей и др. А также может служить пособием студентам, которые изучают данную технологию.

Авторы выражают глубокую признательность рецензентам д.т.н., профессору Стрельцову В.В., а также заместителю директора по производству ОАО «Сумыхимпром» Кию А.Н. за ценные замечания и пожелания, высказанные при рецензировании рукописи.

Авторы благодарны сотрудникам Сумского государственного научно-исследовательского института минеральных удобрений и пигментов Суздальной И.Н., Чоповой Л.Н., Лосевой Н.И. и Чеботарь Л.В. за помощь в подготовке данного издания.

Все замечания и пожелания читателей просим сообщить по адресу: 40012, Украина, г. Сумы, п/о 12, госНИИ МИНДИП,
тел. (0542) 338-402, факс: (0542) 333-126.

ВВЕДЕНИЕ

Двуокись титана пигментная – это порошок белого цвета, иногда с желтоватым оттенком.

Химическая формула основного вещества TiO_2 . Удельный вес 3,9-4,2 г/см³. Каждая марка готового продукта, в зависимости от назначения, имеет в составе пигмента соединения алюминия, цинка, кремния, магния и другие добавки. Возможны и органические ПАВ, которые вводят в продукт для придания ему свойств сыпучести, лучшего смачивания в связующем и другие.

Двуокись титана пигментная обладает рядом свойств, которые выгодно отличают ее от свойств других белых пигментов.

Двуокись титана химически инертна, она практически нерастворима ни в щелочах при комнатной температуре, ни в кислотах; исключительно устойчива к действию реагентов и агрессивных сред. Температура плавления двуокиси титана 1840 ± 10 °С. Обладает хорошими малярными свойствами, такими как укрывистость, интенсивность, маслосъемкость, диспергируемость, сравнительно небольшим удельным и насыпным весом, малым содержанием водорастворимых солей. В зависимости от назначения и специальной обработки имеет хорошую атмосферостойкость и незначительную фотохимическую активность. Показатели каждой марки отражаются в ГОСТе, отраслевых стандартах, технических условиях, где указывается область преимущественного применения данного продукта. Ниже приводятся марки двуокиси титана, выпускаемые в Украине по ГОСТу 9808-84 «Двуокись титана пигментная».

ГЛАВА 1

ХАРАКТЕРИСТИКА МАРОК ДВУОКИСИ ТИТАНА ПИГМЕНТНОЙ

В зависимости от назначения в промышленных масштабах выпускается двуокись титана следующих марок.

Таблица 1.1 – Марки двуокиси титана пигментной

Марка	Характеристика	Код ОКП	Область применения
1	2	3	4
P-1	Рутильная форма. Необработанная	23 2112 0300 04	Кремнийорганические эмали для строительства, резина, белый бетон
P-O2	Рутильная форма. Поверхностная обработка неорганическими соединениями.	23 2112 0200 07	Лакокрасочные материалы, в том числе вододисперсионные, с хорошей атмосферостойкостью; пластмассы, искусственные кожи, пленочные материалы.
P-O3	Рутильная форма. Поверхностная обработка неорганическими соединениями. Допускается обработка органическими соединениями.	23 2112 0500 09	Лакокрасочные материалы, в том числе вододисперсионные краски, для покрытий высокой атмосферостойкости и с высокими декоративными свойствами.
P-O4	Рутильная форма. Поверхностная обработка неорганическими соединениями. Допускается обработка органическими соединениями.	23 2112 0700 03	Лакокрасочные материалы, в том числе вододисперсные эмали и грунтовки, для покрытий высокой атмосферостойкости и с высокими декоративными свойствами.

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4
P-05	Рутильная форма. Поверхностная обработка неорганическими соединениями.	23 2112 0600 06	Бумага, кроющая для декоративного слоя бумажнолиственного пластика, декоративной пленки для отделки древесностружечных плит и деталей мебели.
P-07	Рутильная форма. Поверхностная обработка неорганическими и органическими соединениями	23 2112 0800 00	Лакокрасочные материалы для покрытий высокой атмосферостойкости и с хорошими декоративными свойствами, полиграфические краски.
P-08	Рутильная форма. Поверхностная обработка неорганическими и органическими соединениями	23 2112 0900 08	Грунтовки, наносимые методом электроосаждения.
P-09	Рутильная форма. Поверхностная обработка неорганическими и органическими соединениями	23 2112 1000 09	Эмали для наружных покрытий высокой атмосферостойкости и с хорошими декоративными свойствами.
A-1	Анатазная форма необработанная	23 2111 0100 04	Резина, бумага, пленочные материалы
A-2	Анатазная форма необработанная	23 2111 0800 05	Вискозные волокна и бумага.
A-O1	Анатазная форма. Поверхностная обработка неорганическими соединениями.	23 2111 0200 01	Лакокрасочные материалы, в том числе вододисперсные с высокими декоративными свойствами, эксплуатируемые внутри помещений; пластмассы, искусственные кожи и пленочные материалы.
A-O2	Анатазная форма. Поверхностная обработка неорганическими соединениями.	23 2111 0900 02	Эмали для покрытий с высокими декоративными свойствами, отличной диспергируемостью, эксплуатируемые внутри помещений, полиграфические краски.

1.1 КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК ДВУОКСИ ТИТАНА ПИГМЕНТНОЙ

Таблица 1.2 – Качественные показатели различных марок двуокси-
си титана пигментной, выпускаемой в Украине

№ п/п	Наименование показателей	Норма для марки					
		P-1	P-O2	P-O3	P-O4	P-O5	P-O7
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Массовая доля двуокси титана, %, не менее	98	93	90	90	92	95
2	Массовая доля рутильной формы, %, не менее	95	95	96	97	95	95
3	Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
4	Массовая доля водорастворимых веществ, %, не более	0,4	0,3	0,2	0,2	0,5	0,2
5	Удельное электрическое сопротивление водной суспензии, Ом·см, не менее	не нормируется			6500	не нормируется	
6	pH водной суспензии	6,5-8,0	6,5-8,0	6,5-8,0	6,5-8,0	6,5-8,0	6,5-8,0
7	Остаток на сите с сеткой 0045, %, не более	0,15	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01
8	Остаток на сите с сеткой 016, %, не более	отсутствие			не нормируется		
9	Разбеливающая способность, у.е., не менее	1600	1700	1750	1800	1700	1800
10	Укрывистость, г/м ² , не более	40	40	35	30	не нормируется	35
11	Диспергируемость, мкм, не более	Не нормируется	15	15	10	не нормируется	13
12	Диспергируемость в водноцеллюлозной среде	не нормируется				отсутствие белых вкраплений	не нормируется
13	Белизна, у.е, не менее	94,0	94,0	95,0	96,5	95,0	94,0
14	Массовая доля частиц размером 1 мкм, %, не менее	не нормируется					
15	Стабильность водной суспензии, %, не менее	не нормируется					

Продолжение таблицы 1.2

№ п/п	Наименование показателей	Норма для марки					
		P-08	P-09	A-1	A-2	A-01	A-02
1	Массовая доля двуокиси титана, %, не менее	94	93	98	98	94	94
2	Массовая доля рутильной формы, %, не менее	95	95	не нормируется			
3	Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
4	Массовая доля водорастворимых веществ, %, не более	0,1	0,1	0,4	0,5	0,3	0,2
5	Удельное электрическое сопротивление водной суспензии, Ом·см, не менее	не нормируется					

1.2 НЕКОТОРЫЕ МАРКИ ДВУОКИСИ ТИТАНА ПИГМЕНТНОЙ ЗАРУБЕЖНЫХ ФИРМ

Каждая зарубежная фирма, выпускающая двуокись титана пигментную, имеет свой фирменный знак, название и свою номенклатуру марок пигмента. По основному веществу все марки делятся на рутильную и анатазную модификации, которые имеют основной состав TiO_2 , но отличаются кристаллической структурой и пигментными свойствами. Рутильная двуокись титана имеет кристалл более компактный, размером $61,9 \text{ \AA}^{03}$, а анатаз – $135,6 \text{ \AA}^{03}$ [1].

Рутил и анатаз – кристаллы одной сингонии, но они имеют разные кристаллические решетки и поэтому дают различные рентгенограммы. Как в рутиле, так и в анатазе каждый атом титана находится в центре октаэдра и окружен восемью атомами кислорода, однако в анатазе на один октаэдр приходится четыре общих ребра, в рутиле – два, то есть элементарная ячейка анатаза состоит из четырех молекул TiO_2 , а рутила – из двух. Меньший размер элементарной ячейки рутила обуславливает большую его стабильность и компактность, больший коэффициент преломления – 2,76 по сравнению с анатазом – 2,55, более высокую диэлектрическую постоянную и меньшую теплопроводность по сравнению с анатазом. Рутильная двуокись титана обладает лучшей укрывистостью, более устойчива к мелению.

Рутильная форма двуокиси титана нашла более широкое применение и ее валовой выпуск превышает валовой выпуск анатазной модификации.

Двуокись титана обладает рядом высоких пигментных свойств: не ядовита, совершенно безвредна, инертна. Она производится из сравнительно доступного и недорогого сырья с небольшим весом и имеет ряд других положительных показателей, что служит быстрому росту объемов производства. Впервые в продажу двуокись титана пигментная поступила в Норвегии в 1918 году и в 1919 году – в США. В настоящее время выпуск пигмента перешагнул трехмиллионный рубеж. В последние годы зарубежные фирмы улучшили качество двуокиси титана пигментной и значительно расширили области ее применения.

Основными потребителями двуокиси титана являются такие отрасли промышленности как лакокрасочная, бумажная, пластмассовая, резинотехническая. Используют ее в производствах искусственных во-

локон, искусственной кожи, силикатных эмалей, посуды, термических стекол, парфюмерии, электроизоляционных компаундов, герметиков, радиотехники, электродов и во многих других отраслях.

Широкая область применения двуокиси титана требует придания специфических свойств каждой марке продукции, которые удовлетворяли бы запросы заказчика.

Чаще всего придание пигменту специфических свойств производится на стадии поверхностной обработки или на стадии солевой обработки перед прокалкой. Более подробно о таких специфических операциях будет изложено в соответствующих разделах.

В торгово-экономической информации опубликованы следующие данные об основных поставщиках двуокиси титана пигментной:

Фирма	Производство, тыс. т				
	1991 г.		1996 г.	2000 г. (прогноз)	
DuPont	784		934		1042
	В том числе хлоридным способом, %				
		100		100	
Tioxide	532		630		690
	В том числе хлоридным способом, %				
		18		22	

Несмотря на повышенный спрос, цены на TiO_2 на мировом рынке остаются на уровне января 1996 года (рутильная модификация $\approx 2,4$ долл./кг, анатазная $\approx 2,15$ долл./кг).

Фирма Kemira (Финляндия) – один из крупнейших поставщиков высококачественной двуокиси титана на мировой рынок и в страны СНГ. Приведенные ниже данные дают представление о продукции, выпускаемой различными отделениями этой фирмы.

В 1995 году фирма Kemira вложила 500 млн. финских марок на расширение производства диоксида титана на заводе в г. Пори (Финляндия) с 90 до 120 тыс. т/год и на заводе в г. Роттердаме (Нидерланды) с 45 до 56 тыс. т/год. В итоге выпуск диоксида титана увеличился до 321 тыс. т/год.

Как известно, пигментную TiO_2 получают как по сульфатной, так и по хлоридной технологии. При работе по хлоридной технологии, количество отходов значительно меньше, чем по сульфатной технологии. Качество пигмента, полученного по современной сульфатной технологии, почти не отличается от качества пигмента, полученного по хлоридной технологии. Такие фирмы как Tioxide, Bayer, Titan отдают предпочтение сульфатному способу, а DuPont, например, получает TiO_2 только по хлоридной технологии.

В настоящее время, большинство компаний, применяющих сульфатную технологию, используют образующиеся отходы для других производств. Крупнейший поставщик TiO_2 на мировой рынок – фирма Tioxide International – настолько освоила процесс утилизации отходов, что реализация продуктов, полученных из отходов почти равна реализации TiO_2 . Так, соли железа используют для очистки воды, в производстве цветных пигментов, в качестве удобрений и пищевых добавок к кормам для животных. Отходы серной кислоты можно применять при производстве диоксида углерода, гипса и др.

Таблица 1.3 – Информация о выпуске двуокиси титана зарубежными фирмами (США, Англия и др.)

Марка	Классификация	Содержание TiO ₂ , %	Поверхностная обработка	Маслоемкость	Плотность	Основные свойства		Область применения
						7	8	
DuPont Minerals & White Pigments								
Ti-Pure R-700	R2	97	Al*	13	4,0	Превосходные блеск, степень укрывистости, диспергируемость		ЛКМ для глянцевых строительных (внутренняя отделка) и промышленных Пк
Ti-Pure R-706	R2	93	Al, Si*	13	4,0	Высокий блеск в сочетании с долговечностью		ЛКМ для декоративных, промышленных, автомобильных Пк
Ti-Pure R-900	R2	94	Al	16	4,0	Высокие блеск и степень укрывистости, прекрасная диспергируемость		ЛКМ для строительных (внутренняя отделка) и промышленных Пк; порошковые, электроосаждаемые, для койл-коатинга
Ti-Pure R-902	R2	91	Al, Si	17	4,0	Оптимальное сочетание атмосферостойкости, степени укрывистости, блеска		ЛКМ для отделки и ремонта автомобилей, строительные (для наружной окраски)
Ti-Pure R-960	R3	89	Al, Si	18	3,9	Сохранение блеска, устойчивость к мелению		ЛКМ для койл-коатинга, автомобильные (верхнее Пк), матовые декоративные краски
Ti-Pure R-931	R3	80	Al, Si	36	3,6	Высокая степень укрывистости (особенно в рецептурах на основе ПВХ)		Матовые декоративные краски

Продолжение таблицы 1.3

1	2	3	4	5	6	7	8
Tioxide Europe Ltd.							
Tioxide TR92	R2	94	Al, Zr*	18	4,1	Легко диспергируются, хорошая цветостойкость, яркость в сочетании с высокой степенью укрывистости и долговечностью.	ЛКМ для декоративных Пк, порошковые, автомобильные, для койл-коатинга, типографские краски
Tioxide TR81	R2	94	Al, Zr*	18	4,1	Высокая степень укрывистости, белизна и долговечность	Промышленные ЛКМ, консервные лаки
Tioxide TR63	R2	92	Al, Zr, Si*	22	4,0	Превосходные диспергируемость, долговечность в сочетании с хорошими оптическими свойствами	ЛКМ для койл-коатинга, порошковые, промышленные, автомобильные
Tioxide R-TC90	R2	94	Al*	16	4,1	Высокий блеск	ЛКМ для декоративных Пк про-мышленные, электроосажда-емые, для отделки древесины
Tioxide R-TC4	R2	91	Al, Si*	19	3,9	Исключительные белизна, блеск, степень укрывистости и долговечность	Промышленные, судовые, порошковые автомобильные и ЛКМ для отделки древесины
Tioxide R-HD2	R2	95	Al*	18	4,1	Легко диспергируются, прекрасные оптические свойства	Водо- и органоразбавляемые ЛКМ для декоративных Пк, промышленные, электроосажда-емые и для отделки древесины.
Tioxide R-XL	R3	81	Al, Si	35	3,6	Легко диспергируются в воде, вы-сокая степень укрывистости	Матовые декоративные Пк, матовые типографские краски.
Tioxide A-RH	A1	00	*	20	3,9	Прекрасные цветостойкость и яркость	Латексные краски, дорожно-маркировочные краски

Примечание: * органическая обработка [2]; ЛКМ – лакокрасочные материалы; Пк - покрытие

Таблица 1.4 – Информация о выпуске двуокиси титана фирмой Kemira (Финляндия, Нидерланды)

Марка	Классификация	Содержание TiO ₂ %	Поверхностная обработка	Маслоемкость	Плотность	Основные свойства	Область применения
1	2	3	4	5	6	7	8
Kemira pigments Oy, Пори (Финляндия)							
Kemira RR2	R2	93	Al, Si, Zn*	20	4,0	Высокая степень укрывистости, превосходные диспергируемость и стойкость Пк к атмосферным воздействиям	ЛКМ общего назначения (особенно для наружных Пк)
Kemira RR2-S	R2	94	Al, Si*	19	4,0	Модификация RR2, не содержащая цинка	ЛКМ общего назначения, особенно ЛКМ промышленного назначения
Kemira RD-S	R2	94	Al*	19	4,0	Прекрасные оптические свойства, диспергируемость, стойкость Пк к атмосферным воздействиям, сохранность блеска при сушке	ЛКМ для высококачественных Пк, водоземulsionные краски для гляцевых Пк, типографские краски, эмали горячего отверждения
Kemira RD3	R2	93	Al, Zr*	19	4,0	Модификация RD-S с повышенной долговечностью	ЛКМ для промышленных, декоративных Пк, автомобильные краски
Kemira RDE2	R3	88	Al, Si*	30	3,9	Прекрасно диспергируются в водной среде, превосходные укрывистость и разбелывающая способность	Водоземulsionные краски и алкиды для матовых Пк
Kemira RDD	R3	83	Al, Si	40	3,7	То же	Высококачественные водоземulsionные краски с высокой ОКП, алкиды для матовых Пк, типографские краски
Kemira RDD1	R3	81	Al, Si*	43	3,7	Превосходная укрывистость	Матовые типографские краски, водоземulsionные краски с высокой ОКП

Продолжение таблицы 1.4

1	2	3	4	5	6	7	8
Kemira AN	A1	98	0	19	3,9	Исключительная яркость, легко диспергируется в водной среде	Грунтовки, дорожно-маркировочные краски, ЛКМ для внутренней отделки
Kemira 650	R2	94	Al, Si*	20	4,0	Прекрасная светостойкость Пк к атмосферным воздействиям, высокая степень укрывистости, легко диспергируется	Органо- и водоразбавляемые ЛКМ для промышленных и декоративных Пк.
Kemira Pigments BV, Роттердам, Нидерланды							
Kemira 800	R2- R3	91	Al*	19	4,0	Превосходные оптические свойства, устойчивость дисперсии	Порошковые, органо-водоразбавляемые ЛКМ, водоразбавляемые эмали для глянцевых Пк
Kemira 850	R2- R3	91	Al, Si*	22	4,0	Превосходные оптические свойства, долговечность Пк	ЛКМ для внутренних и наружных Пк (особенно алкидов для глянцевых и матовых Пк), ЛКМ для промышленных Пк
Kemira Pigments Inc. США							
Kemira 600	R2	95	Al*	21	4,1	Хорошая диспергируемость, исключительные цветостойкость, укрывистость, блеск Пк	Органо- и водоразбавляемые ЛКМ для декоративных Пк, промышленные грунтовки
Kemira 600i	R2	94	Al*	22	4,1	То же	Органо- и водоразбавляемые ЛКМ для декоративных Пк
Kemira 620	R2	92	Al, Si*	25	4,0	Специально обработанная поверхность, хорошие укрывистость и долговечность Пк	В ЛКМ с высокой ОКП, для полуглянцевых и матовых (наружная отделка) Пк, койл-коатинга, промышленные грунтовки
Kemira 630	R2	93	Al, Zr*	23	4,0	Специально обработанная поверхность, исключительная долговечность Пк	ЛКМ для промышленных и декоративных Пк, включая автомобильные

* органическая обработка[3]

Таблица 1.5 – Информация о выпуске двуокиси титана фирмами Германии и Франции

Марка	Классификация	Содержание TiO_2 , %	Поверхностная обработка	Маслоемкость	Плотность	Основные свойства	Область применения
1	2	3	4	5	6	7	8
Bayer plc							
Bayer-titan R-FD-1	R2	96	Al*	19	4,1	Хорошая диспергируемость, исключительные оптические свойства, блеск, цветостойкость Пк при высоких температурах	Промышленные, электроосаждаемые, радиационноотверждаемые ЛКМ, типографские краски для консервных банок
Bayer-titan R-KB-2	R2	94	Al, Si*	20	4,1	Хорошая диспергируемость, прекрасные оптические свойства, свето- и атмосферостойкость	Все типы ЛКМ (особенно промназначения) для декоративных Пк
Bayer-titan R-KB-3	R2	95	Al*	19	4,1	То же	Автомобильные, электроосаждаемые, промышленные ЛКМ, декоративные Пк
Bayer-titan R-KB-4	R2	94	Al, Si, Zr*	21	4,1	То же	Практически все типы ЛКМ, особенно автомобильные, промышленные, декоративные Пк
Bayer-titan R-KB-5	R2	93	Al, Zr*	26	4,1	То же	ЛКМ для высококачественных промышленных, декоративных Пк
Bayer-titan R-KB-6	R2	94	Al, Zr*	23	4,1	То же	Промышленные ЛКМ, декоративные Пк
Bayer-titan R-U-2	R1	98	Al	17	4,1	Хорошие оптические свойства, удолветворительные свето- и атмосферостойкость	Грунтовки, декоративные Пк, эмульсии, типографские краски для обоев, дорожно-маркировочные краски

Продолжение таблицы 1.5

1	2	3	4	5	6	7	8
Bayer-titan R-D	R3	82	Al, Si	34	3,6	Хорошие диспергируемость, свето- и атмосферостойкость, прекрасные разбелывающая способность и укрывистость	То же
Bayer-titan AA	A1	99	0	19	3,9	Хорошие технологические свойства	Грунтовки, эмульсионные краски для внутренних работ
Bayer-titan A-N-2	A2	96	Al	21	3,8	Хорошие диспергируемость и светостойкость, естественный цвет Пк	Типографские краски
Kerr-McGee Pigments Ltd.							
Tropox CR-800	R2	94	Al	17	4,1	Превосходные технологические свойства и красящая способность, высокий блеск и яркость Пк	Глянцевые и полуглянцевые эмали, типографские краски
Tropox R-800E	R2	94	Al	17	4,1	Высокое удельное сопротивление, незначительное содержание солей	Электроосаждаемые ЛКМ
Tropox CR-813	R3	86	Al, Si	37	3,8	Исключительная яркость, чистый тон Пк	ЛКМ с высокой ОКП для матовых декоративных Пк, органо- и водоразбавляемые ЛКМ, водоразбавляемые флексографические краски
Tropox CR-821	R2	93	Al, Si	20	4,0	Хорошие диспергируемость, оптические свойства, блеск и атмосферостойкость Пк	Строительные и промышленные ЛКМ
Tropox CR-822	R2	92	Al, Si	20	4,0	Исключительные долговечность и стойкость Пк к мелению	Порошковые и ЛКМ для наружной отделки
Tropox CR-828	R2	93	Al, Zr	18	4,1	Превосходные оптические свойства в сочетании с хорошей долговечностью Пк	Органо- и водоразбавляемые ЛКМ, строительные, промышленные, ремонтные
Tropox CR-888	R2	91	Al, Zr	18	4,1	Прекрасная цветостойкость. Высокий блеск, чистый тон, исключительная долговечность Пк	ЛКМ для койл-коатинга, автомобильные

Продолжение таблицы 1.5

Kronos Ltd.							7	8
1	2	3	4	5	6	7	8	
Kronos 2043	R3	84	Al, Si	31-39	3,7	Хорошие диспергируемость, оптические свойства и долговечность Пк	Эмульсии, грунтовки, матовые декоративные краски, покрытия для бумаги, типографские краски	
Kronos 2044	R3	82	Al, Si	35-45	3,6	Хорошие диспергируемость, оптические свойства, яркость и долговечность, чистый тон Пк	Эмульсии с высокой ОКП, анилиновые печатные краски и покрытия для бумаги	
Kronos 2056	R2	94	Al, Si	19-22	4,1	Хорошие укрывистость и долговечность Пк	Силикатные краски, силиконовые смолы и химически отверждаемые ЛКМ	
Kronos 2057	R2	91	Al, Si	21-26	4,0	То же	ЛКМ горячей сушки, радиационноотверждаемые	
Kronos 2059	R2	93	Al	18-21	4,1	Хорошие диспергируемость, оптические свойства, сохранение блеска и устойчивость Пк к мелению, стабильность	Высококачественные промышленные ЛКМ (с низкой ОКП), электроотверждаемые, с высоким сухим остатком	
Kronos 2063	R2	95	Al	16-21	4,1	Исключительные укрывистость и блеск, сохранение свойств при высокой температуре, хорошая атмосферостойкость Пк	Водоразбавляемые эмали, глянцевые типографские краски, ЛКМ горячей сушки, для глянце-вых Пк радиаторов	
Kronos 2065	R2	93	Al, Si, Zr	19-23	4,0	Легкая диспергируемость, хорошая укрывистость, сохранность блеска и устойчивость Пк к мелению	Промышленные ЛКМ для декоративных Пк	
Kronos 2160	R2	90	Al, Si	15-20	3,9	Хорошая диспергируемость, превосходные долговечность, блеск, яркость Пк	Порошковые, автомобильные и ЛКМ для койл-коатинга	
Kronos 2190	R2	94	Al, Zr	17-21	4,1	Хорошие оптические свойства, высокая степень глянца Пк в широком диапазоне ОКП, прекрасная долговечность	Водоразбавляемые ЛКМ для наружных работ	
Kronos 2300	R2	94	Al	15-18	4,1	Хорошая диспергируемость, превосходные оптические свойства, укрывистость, долговечность, чистый тон Пк	ЛКМ горячей сушки двухупаковочные, типографские краски	

483735

Продолжение таблицы 1.5

1	2	3	4	5	6	7	8
Kronos 2310	R2	92	Al, Si, Zr	14-17	4,0	Хорошая диспергируемость, превосходные оптические свойства, укрывистость, долговечность, чистый тон Пк	Автомобильные, ремонтные, судовые, порошковые и ЛКМ для койл-коатинга
Kronos 2330	R2	92	Al, Si, Zr	14-17	4,0	Хорошие диспергируемость, укрывистость, яркость, атмосферостойкость Пк, естественный тон	Автомобильные, ремонтные и ЛКМ для окраски самолетов
Rhône-Poulenc Chemicals							
Tita-France RL60	R2	95	Zr, Al*	20	4	Исключительные блеск и укрывистость, превосходная долговечность Пк	ЛКМ общего назначения, особенно для наружных и внутренних работ, декоративные, промышленные с высоким сухим остатком
Tita-France RL68	R2	95	Si, Al*	20	4	Прекрасные диспергируемость и укрывистость, отличная долговечность Пк	ЛКМ общего назначения для наружных и внутренних работ, декоративные, промышленные, силикатные.
Tita-France RL18	R2	92	Si, Al	31	3,9	Отличная долговечность Пк	Порошковые, ЛКМ для койл-коатинга, эмульсионные краски для матовых Пк
Tita-France RL11P	R1	98,7	0	16	4,2	Хорошие оптические свойства, удовлетворительная атмосферостойкость Пк	Органо- и водоразбавляемые ЛКМ, грунтовки для декоративных Пк, дорожномаркировочные краски
Tita-France AT1	A1	99	0	21	3,8	Прекрасные яркость и диспергируемость	То же

* органическая обработка [4]

1.3 СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА ДВУОКИСИ ТИТАНА ПИГМЕНТНОЙ

Как отмечалось ранее, в промышленности применяют два способа производства двуокиси титана пигментной: сульфатный и хлоридный. По первому способу титаносодержащее сырье разлагают серной кислотой, а затем сернокислые соли титана по описанному в этом издании способу, доводятся до готового продукта.

По второму способу титаносодержащее сырье подвергается термическому хлорированию, с получением четыреххлористого титана, а затем из него получают двуокись титана.

Таблица 1.6 – Способы получения двуокиси титана

Сульфатный	Хлоридный
1	2
- Ильменитовый концентрат	
Сушка, размол концентрата	Сушка, размол концентрата
Разложение	Сушка, размол кокса
Восстановление железа 3 ⁺ до железа 2 ⁺	Плавка шихты в рудотермических печах
Очистка растворов	Разлив чугуна и шлака в изложницы
Вакуум-кристаллизация	Охлаждение и закалка водой
Удаление купороса на центрифугах	Дробление и размол шлака
Вакуум-выпарка	Смешение шлака со смолой
Гидролиз	Брикетирование шлака
Белая фильтрация	Хлорирование шлака
Отбелка и солеобработка	Улавливание TiCl ₄ в холодильниках
Прокалка	1-я ректификация TiCl ₄
Сухой размол	2-я ректификация TiCl ₄
Мокрый размол	Сжигание TiCl ₄ в плазме
Гидроклассификация	Улавливание TiO ₂ и Cl ₂
Поверхностная обработка	Поверхностная обработка
Далее по регламенту	

Из приведенной схемы следует, что для получения двуокиси титана пигментной хлоридным способом из ильменитовых концентратов необходимо пройти стадии получения титаносодержащего шлака, содержащего 85-90% TiO₂. Кроме того, по такой схеме возникает проблема утилизации хлорного железа и примесей, находящихся в шлаке. Работа с хлором крайне сложна из-за необходимости избежания потерь хлора. Оборудование таких цехов требует дорогих коррозионностойких материалов. Тем не менее, многие страны широко применяют хлоридный способ. Качество двуокиси титана пигментной, получаемой хлоридным способом, очень высокое. Для снижения количества стадий и отходов производства, такие страны используют не ильменитовый концентрат, а природный или искусственный рутил с содержанием TiO₂ более 90%. Для сульфатного же способа такое сырье непригодно из-за трудности разложения его серной кислотой.

ГЛАВА 2

ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЯ И ЭНЕРГОРЕСУРСОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ДВУОКСИ ТИТАНА ПИГМЕНТНОЙ

Для производства двуокиси титана пигментной сульфатным способом в качестве титаносодержащего сырья применяют ильменитовые концентраты и титаносодержащие шлаки.

2.1 ТИТАНОСОДЕРЖАЩЕЕ СЫРЬЕ

В природе известно более 110 минералов содержащих титан [5]. Промышленное значение имеют ильменит, аризонит, рутил, перовскит, сфен, титаномагнетит.

ИЛЬМЕНИТ: $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{MnO}$ или титанистый железняк темного цвета. Ильменит имеет изменчивый состав от FeTiO_3 ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ – кричтонит) до MgTiO_3 ($\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ – гейкилит) и MnTiO_3 ($\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$ – пирофанит). В неизменном ильмените может содержаться лишь незначительное количество Fe_2O_3 . Обычно состав ильменита близок к кричтониту (FeTiO_3).

АРИЗОНИТ: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ имеет окраску от темного до серостального цвета. Некоторые специалисты считают, что это смесь ильменита, гематита и рутила с анатазом.

РУТИЛ: TiO_2 , красно-коричневого цвета с различными оттенками до желтоватого, светло-бурого. Содержание TiO_2 колеблется от 94 до 98 %.

ПЕРОВСКИТ (КНОПИТ): CaTiO_3 – светло-желтого цвета, красно-бурого, сиренево-черного и др.

СФЕН (ТИТАНИТ): CaTiSiO_5 – серого, бурого, желтого, зеленого, розовато-красного до белого цвета.

В качестве сырья для производства двуокиси титана сульфатным способом основной интерес представляет ильменитовый концентрат, в состав которого главным образом входит ильменит, а не другие титаносодержащие материалы.

Химический состав некоторых из этих минералов отражен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав минералов, содержащих титан, %

№ пп	Компонент	Ильменит		Аризонит		Перовскит		Сфен	
		Норвегия	Украина	Индия	Украина	Обр.1	Обр.2	Обр.1	Обр.2
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	TiO ₂	42,3	53-62	60,3	62	56,36	54,88	39,12	30,85
2	FeO	33,9	29-37	9,7	0,57	0	0,74	0,31	0,02
3	Fe ₂ O ₃	12,9	1,41-12,8	24,8	27,16	1,6	0,09	0,84	1,36
4	SiO ₂	3,5	0,5-1,5	1,4	0,68	0,12	0,08	29,96	30,85
5	Al ₂ O ₃	1,8	1,2-1,3	1,0	0,68	0,8	-	0,55	1,58
6	P ₂ O ₅	0,01	-	0,17	0,10	-	-	-	-
7	ZrO ₂	0,03	-	0,6	-	-	-	-	0,05
8	MgO	1,6	0,2-0,3	0,65	2,5	следы	0,3	-	-
9	MnO	0,35	0,4-0,95	0,4	0,89	0,06	следы	0,04	0,07
10	CaO	0,2	0,1-0,14	0,15	0,66	37,2	30,87	27,51	27,78
11	V ₂ O ₅	0,4	0,12-0,14	0,26	0,14	следы	0,06	-	-
12	Cr ₂ O ₃	0,07	-	0,14	1,53	-	-	-	-
13	SnO ₂	0,001	-	0,01	-	-	-	-	-
14	CuO	0,08	-	-	-	-	-	-	-
15	PbO	0,01	-	-	-	-	-	-	-
16	WO ₂	0,001	-	0,004	-	-	-	-	-
17	Au	-	-	0,004	-	-	-	-	-
18	Nb	0,005	-	0,01	-	Nb ₃ O ₅	0,64-1,71	0,56	-
19	ThO ₂	-	-	-	-	2,2	0,22	-	0,1
20	Th ₂ O ₃	-	-	-	-	-	7,99	0,42	1,33
21	Ta ₂ O ₅	-	-	-	-	0,64	0,16	0,50	-
22	SrO	-	-	-	-	-	1,56	0,08	-
23	K ₂ O	-	-	-	-	0,1	0,13	0,13	-
24	Na ₂ O	-	-	-	-	0,42	1,77	0,39	-

Из таблицы 2.1 видно, что ряд минералов содержат высокий процент TiO_2 , но они непригодны для переработки в двуокись титана сульфатным способом. Далее прилагаются таблицы различных ильменитовых концентратов и титаносодержащих шлаков. Кроме того, ильменит в ильменитовом концентрате может быть лейкоксенизированным, то есть сильноизмененным и малоизмененным. Характерным косвенным показателем степени измененности ильменита является отношение окислов двухвалентного железа к окислам трехвалентного железа, содержащихся не в концентрате, а в ильмените [6]. Для неизмененных ильменитовых концентратов такое отношение может быть больше шести, для малоизмененных – менее трех, для сильноизмененных – менее единицы.

Содержание двухвалентного железа в ильмените уменьшается по мере его окисления до трехвалентного железа и выветривания последнего, что ведет к увеличению содержания двуокиси титана и к изменению свойств ильменита. Высокое содержание окислов титана в ильмените усложняет его разложение серной кислотой. Известно, что чистая двуокись титана разлагается в кипящей концентрированной серной кислоте. Чем больше двуокиси титана в ильмените, тем менее он пригоден для сульфатного способа производства двуокиси титана в «мягких» условиях, тем более «жесткий» требуется режим разложения таких ильменитов, то есть более высокая концентрация серной кислоты, и более высокая температура.

В таблицах 2.2, 2.3 и 2.4 приведены данные химического состава ильменитовых концентратов различных месторождений и титаносодержащих шлаков различных поставщиков.

Таблица 2.2 – Химический состав титаносодержащих шлаков, %

№ п/п	Химический состав	Норвегия	Канада	Из ильменита Медведевского месторождения Урал (Россия)	Из ильменита Вольногорского месторождения (Украина)	Запорожские титаносодержащие шлаки, (Украина)
1	TiO_2	75	77.6	64.4-81.2	83-90	62-72
2	TiO_2 нераств.	-	1.53	-	-	0.27-0.35
3	Ti_2O_3	2.9	14.7	9.1-21.5	22-39	-
4	Фобщ.	11	9	-	8-10	10.35-18.8
5	Al_2O_3	1.17	3.1	-	1.64-1.98	0.76-3.6
6	SiO_2	3.89	2.78	-	2-2.25	2.84-4.15
7	P_2O_5	Следы	-	-	0.004-0.006	Следы
8	Cr_2O_3	0.104	0.46	0.02-0.03	0.33-0.36	0.02-1.03
9	MnO	0.37	1.25	-	1.14-1.19	0.9-1.0
10	V_2O_5	0.21	0.59	0.99-9.21	0.2	0.08-0.27
11	CaO	2.31	0.5	-	-	2.8-5.6
12	MgO	2.03	5.2	-	0.32-0.45	0.26-0.4
13	Fe мет.	0.45	0.41	-	0.68-1.44	-

Белизна двуокиси титана пигментной, усл.ед.:

- из медведевского ильменита - 94,8-96,5;
- из норвежских шлаков - 96,1-96,4;
- из канадских шлаков - 95,0-95,8.

Разбелывающая способность двуокиси титана пигментной, усл.ед.:

- из медведевского ильменита - 1650-1750;
- из норвежских шлаков - 1650-1750;
- из канадских шлаков - 1690-1700.

Таблица 2.3 Химический состав ильменитовых концентратов различных месторождений, %

№ п/п	Химический состав	Месторождения																			
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
1	TiO ₂	52,12	48,3	64,03	54,0	60,4	51-55	44,4	57,5	44,0	44,5	50-54	50-54	54-57	29,7-45,7	49-51	48,61	66,24	64,13	He < 42	52,15
2	Fe ₂ O ₃	16,5	16,6	24,77	17	24,9	8-18	12,44	24,6	13,9	5,2	-	-	-	44,1-17,6	2,2-6,4	2,71	25,17	27,75	до 10	15,66
3	FeO	29,04	32,4	9,67	23,0	8,7	26-32	34	12,3	36,8	39,1	-	-	-	19,5-31,5	41-44	44,46	0,24	1,78	до 37	28,16
4	Al ₂ O ₃	-	0,3	-	-	1,3	-	-	1,24	0,49	3,0	-	-	-	-	0,15-0,87	0,13	1,38	1,8	3	0,75
5	MnO	1,61	0,6	0,47	0,4	0,44	2,5-4,5	0,37	-	0,58	0,3	-	-	-	-	0,12-0,27	1,28	0,65	0,33	до 1	0,72
6	CaO	-	0,1	-	-	0,05	-	-	-	0,8	1,0	-	-	-	-	-	-	0,003	0,14	до 2	-
7	Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	K ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	MgO	0,28	0,1	-	-	0,73	-	3,5	-	0,63	2,0	-	-	-	-	0,3-0,15	0,49	0,16-0,18	0,23	до 2	0,63
10	Cr ₂ O ₃	0,04	0,5	0,08	0,05	0,08	0,03-0,1	0,01	-	0,09	0,15	0,05	0,05	0,05	0,02	0,01-0,06	0,2	0,28	0,066	He > 0,1	0,02
11	V ₂ O ₅	0,14	0,06	0,2	0,18	0,05	0,03-0,1	0,18	-	0,22	0,1	-	-	-	0,51-0,23	0,2	0,21	0,2	0,2	до 0,25	0,18
12	ZrO ₂	-	0,1	0,76	0,83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	S	-	-	-	-	-	-	-	0,01	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	P ₂ O ₅	-	-	0,19	0,22	0,2	0,11-0,2	0,02	0,03	0,08	0,01	0,08	0,1	0,13	-	0,02-0,08	0,4	0,13-0,14	0,29	He > 0,1	0,06
15	SiO ₂	0,18	1,4	0,7	1,18	0,76	2,0	3,79	2,14	1,4	3,0	-	-	-	5,3-2,6	-	0,68	1,28	3,03	до 3	1,62
16	H ₂ O	-	-	1,3	0,3	-	-	-	-	-	-	1,5	1,5	1,5	-	-	-	-	-	-	-

Таблица 2.4.1 – Химический состав титаносодержащего сырья, %, данные Челябинского филиала НИПРОИНС. Месторождения России

№ п/п	Состав	Вишневогорское (Челябинская обл., отходы)		Медведевское, Урал		Гремяхинское (Мурманская обл.)	Перовскит (Кольский п-ов)	Ярегское		Центральное (Тамбовская обл.)
		1966г.	1971 г.	Выплав., шлаки	Выплав., шлаки					
1	TiO ₂	45,09	44,1	47-48	47-50	65,1	58,6			
2	FeO	34,84	34,24	37-38	Радиоактивн	0,89	5,5			
3	Fe ₂ O ₃	11,56	12,27	5-6	2,0-4,0	0,5				
4	MgO	1,14	0,84	0,67-1,82	2-3	1,2				
5	CaO	0,12	0,8	0,6-0,63	33-37	0,5				
6	Al ₂ O ₃	2,15	2,02	1,1-1,6	1,0-1,5	3,5				
7	SiO ₂	1,44	3,14	0,82-2,97	2,5-3,0	28,43				
8	Cr ₂ O ₃	0,25	0,03	0,03-0,08		0,01				
9	V ₂ O ₅	0,05	0,2	0,06-0,1						
10	MnO	2,38	0,5	0,38-1,03		0,7				
11	P ₂ O ₅	0,04	0,04	0,05-0,07		0,014			0,42-0,5	
12	Nb ₂ O ₅					0,75			0,09-0,1	
13	Ta ₂ O ₅					0,007				

Таблица 2.4.2 – Месторождения Украины

№ п/п	Состав	Процент содержания							
		Междуреченское (Житомирская обл.)	Очеретянское	Паромовское (Житомирская обл.)	Стремигородское (Житомирская обл.)		Тарасовское (Житомирская обл.)	Торчинское (Житомирская обл.)	
					каол	средн	корен		
1	TiO ₂	54-62	52,85	54,6	53,05	45,2	47,5	61,04	48-51
2	FeO	12-25	26,6	25,7	33,6	40,0	42,4	0,07	31-41
3	Fe ₂ O ₃	12-24	12,82	16,6	10,2	3,0	3,2	26,51	3-15
4	MgO	0,13-1,0	1,12	1,0	0,87	2,7	2,38	0,68	0,64-1,27
5	CaO	0,14-0,51	0,46	0,24	0,28	0,23	0,17	0,28	0,1-0,91
6	Al ₂ O ₃	0,5-1,7	0,85	0,13	0,46	0,33	0,7	2,1	0,16-1,35
7	SiO ₂	0,9-2,0	0,54	0,44	0,43	4,1	3,5	1,52	0,8-1,81
8	Cr ₂ O ₃	0,02-0,03	0,02	0,033	0,05	0,05	0,055	2,03	0,01-0,02
9	V ₂ O ₅	0,2-0,3	0,24	0,34	0,26	0,2	0,19	0,12	0,18-0,38
10	MnO	0,4-0,5	0,5	0,4	0,53	0,10	0,87	0,71	0,32-0,51
11	P ₂ O ₅	0,05-0,1	0,04	0,085	0,1	0,16	0,1	0,19	0,06-0,11 0,2-0,3 (доп.)

Продолжение таблицы 2.4.2

№ п/п	Состав	Процент содержания							Левобережное (Житомирская обл.)
		Самотканское (Днепропетровская обл.)	Букинское (Житомирская обл.)	Валки-Гацковское (Житомирская обл.)	Злобичевское (Житомирская обл.)	Краснореченское (Житомирская обл.)	Краснолучинское (Житомирская обл.)	Левобережное (Житомирская обл.)	
1	TiO ₂	66,3-67,87	49,91-47,66	65,95-53,5	59,8-55,0	6,23	50,06-57,02		
2	FeO	16,73	33,84-33,75	1,97-33,3	3,5-17,2	5,67	38,05-14,72		
3	Fe ₂ O ₃	10,24	9,6-10,97	25,03-9,5	32,5-24,3	24,39	9,12-24,3		
4	MgO	0,7	1,18-1,21	0,56-0,95	0,65-1,2	1,04	0,72-0,80		
5	CaO	0,62	0,54-0,62	0,5-0,06	0,25-0,2	0,5	0,06-0,44		
6	Al ₂ O ₃	1,6	1,34-1,26	0,6-0,77	0,39-0,2	0,44	1,28-0,36		
7	SiO ₂	1,23	1,29-1,31	0,81-1,1	1,05-0,57	0,58	0,72-0,59		
8	Cr ₂ O ₃	0,273	0,03-0,03	0,05-0,04	0,042-0,037	0,075	0,02-0,03		
9	V ₂ O ₅	0,082	0,25-0,25	0,33-0,11	0,21-0,37	-	0,12-0,26		
10	MnO	0,8	1,74-1,87	0,23-0,9	0,45-0,75	0,52	0,37-0,44		
11	P ₂ O ₅	0,092	0,08-0,09	0,27	0,21-0,1	0,23	0,06-0,15		

Продолжение таблицы 2.4.2

№ п/п	Состав	Процент содержания							Федоровское (Житомирская обл.)
		Тростянецкое (Житомирская обл.)	Шевченковский участок	Шергиневский участок	Андреевский (Кировоградская обл.)	Бирзуловское (Кировоградская обл.)	Бирзуловское (Кировоградская обл.)	Федоровское (Житомирская обл.)	
1	TiO ₂	52,5	50,2	60,52-58,8	52,2	52,82-55,2	48,6		
2	FeO	25,5	36,2	1,62-9,16	22,34	32,7-25,64	44,46		
3	Fe ₂ O ₃	15,0	9,8	33,13-24,0	21,1	12,7-16,94	2,71		
4	MgO	1,24	0,42	0,2-0,66	1,22	1,2-0,22	0,49		
5	CaO	0,46	0,39	0,34-0,17	1,35	-	-		
6	Al ₂ O ₃	1,2	0,1	0,86-0,51	0,16	0,78-0,3	0,13		
7	SiO ₂	0,44	1,3	1,4-1,5	1,06	0,45-0,51	0,68		
8	Cr ₂ O ₃	0,03	0,05	0,05-0,06	0,034	0,007-0,031	0,2		
9	V ₂ O ₅	0,26	0,22	0,27-0,29	0,17	0,21-0,18	0,21		
10	MnO	0,53	0,94	0,58-0,72	0,63	0,86-0,48	1,28		
11	P ₂ O ₅	0,07	0,005	0,14-0,12	0,097	0,08-0,06	0,4		

В процессе переработки ильменитовых концентратов наблюдались случаи, когда ильменитовый концентрат соответствовал требованиям технических условий по содержанию TiO_2 , но его переработка вызывала затруднения. Наблюдение и изучение таких случаев показало, что именно примеси в ильменитовом концентрате играют важную роль.

Проанализировав минералогический состав ильменитового концентрата Иршинского ГОКа (Житомирская обл., Украина) и концентрата Вольногорского ГОКа (Днепропетровская обл., Украина) видим, что в их составе имеется значительное количество примесей других минералов, затрудняющих переработку ильменитовых концентратов. Особенно вредны для технологического процесса примеси рутила, которые не разлагаются серной кислотой, ухудшают выход двуокиси титана, фильтрацию растворов и переходят в шлам, увеличивая потери TiO_2 . Аналогичные затруднения в технологии и от применения лейкоксена.

Согласно данным ОТК ОАО «Сумыхимпром» за 1999 г. в табл. 2.1- 2.6 наглядно показано содержание различных минералов в ильменитовых концентратах и их основной химический состав.

Таблица 2.5 – Минералогический состав ильменитовых концентратов Иршинского и Вольногорского месторождений.

Состав	Иршинский	Вольногорский	Шихта (50% Ирша – 50% Вольногора)
Ильменит, % - $TiFeO_3$	94,2	95,8	95,0
Рутил, % - TiO_2	Отс.	2,47	1,05
Сидерит, % - $FeCO_3$	2,85	0,24	1,39
Марказит, % - FeS_2	0,76	1,36	1,45
Лимонит, % - $2FeO_3 \cdot 3H_2O$	0,19	Отс.	0,06
Цирконий, % - $Zr \cdot SiO_4$	0,06	Отс.	Отс.
Кварц, % - SiO_2	1,95	0,1	1,08
Лейкоксен, % - $TiO_2 \cdot FeO \cdot Fe_2O_3$	0,04	0,026	0,022

Пигментную промышленность в основном интересуют ильменитовые концентраты, содержащие:

- ильменит – $Fe \cdot TiO_3$;
- титаномагнетит – $[Ti \cdot Fe_2O_3 + Fe_3O_4]$, с отношением FeO/Fe_2O_3 не ниже 2;
- гематитоильменит – $FeTiO_3 \cdot Fe_2O_3$ с отношением FeO/Fe_2O_3 не ниже 2.

Согласно ранее приведенным данным таким требованиям отвечают неизменные или малоизмененные ильменитовые концентраты: иршинские, норвежские, букинские и федоровские (Житомирская обл.), медведевские (Урал), гремячинские (Мурманская обл.) и др.

Однако, имея неизменный ильменитовый концентрат, который хорошо разлагается серной кислотой с хорошей фильтруемостью растворов, не всегда можно получить двуокись титана высокого качества. Причиной этого может стать наличие в ильменитовом концентрате примесей хромофоров (хрома, ванадия, меди, никеля, а также фосфора).

При длительном выветривании руды за счет перехода двухвалентного железа в трехвалентное и его выноса происходит обогащение ильменита титаном (так называемая лейкоксенизация); содержание TiO_2 в таких ильменитах достигает 60-65 % и более.

Таблица 2.6 – Химический состав ильменитовых концентратов Иршинского и Вольногорского месторождений (Украина)

Состав	Иршинский	Вольногорский
TiO_2 , %	57,1	63,9
P_2O_5 , %	0,14	0,128
Cr_2O_3 , %	0,034	1,02

ПРИМЕСИ В ИЛЬМЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТАХ И ТИТАНОСОДЕРЖАЩИХ ШЛАКАХ

Для производства двуокиси титана пигментной сульфатным способом используются ильменитовые концентраты, в состав которых входят:

- ильменит;
- SiO_2 в виде песка;
- лейкоксен;
- пироксен и другие руды.

Кроме примесей различных руд в ильменитовом концентрате встречаются практически все окислы редких и рассеянных элементов, такие как гафний, скандий, ниобий, цирконий, ванадий, значительное количество окислов фосфора, хрома, алюминия и другие.

Для пигментной промышленности особое значение имеют те примеси, которые негативно влияют на пигментные свойства и особенно на белизну готового продукта.

Практически все поставщики титаносодержащего сырья (ильменитовый концентрат, титаносодержащие шлаки) указывают в химическом составе такие окислы:

TiO_2 , FeO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , SiO_2 , Cr_2O_3 , P_2O_5 , V_2O_5 , MnO , MgO

Рассмотрим каждый из них в отдельности:

1. TiO_2 – после хорошей отмывки от примесей и обработки в соответствии с технологическим регламентом – это пигмент белого цвета, мелкодисперсный, устойчивое соединение.

2. FeO и Fe_2O_3 – даже в незначительном количестве придают пигменту красноватый, кремовый оттенок. Кроме того, отношение FeO/Fe_2O_3 является косвенным показателем степени измененности ильменита, именно не концентрата, а ильменита в концентрате.

3. Al_2O_3 – в больших количествах затрудняет очистку растворов, увеличивает их вязкость, но для улучшения пигментных свойств его используют в виде гидрооксида алюминия.

4. CaO – значительное его количество в готовом продукте увеличивает содержание водорастворимых солей за счет частичного растворения. Вызывает большие трудности при обработке руды серной кислотой. Ускоряет реакцию образования гипса, ухудшает фильтрацию.

5. SiO_2 в виде песка – это балласт. Увеличивает количество шлама. Если же SiO_2 находится в составе минерала, то после обработки минерала серной кислотой и растворения сернокислотных солей водой, SiO_2 остается в виде труднофильтруемой примеси.

6. Окислы хрома: CrO – закись черного цвета, Cr_2O_3 – окись темно-зеленого цвета (хромоокисная зелень), CrO_2 – двуокись черного цвета, CrO_3 – трехокись темно-красного цвета. Как показывает практика, наличие хрома в метатитановой кислоте (МТК) трудно удалить, а его присутствие в количестве $1,5 \cdot 10^{-6}$ г в пересчете на Cr_2O_3 на 100 г TiO_2 , дает заметную для глаз коричнево-желтую окраску.

7. P_2O_5 – антирутилизатор, тормозит переход анатазной формы МТК в рутильную. Образует в печи при прокалке МТК фосфаты железа, титана белого цвета. В случае, когда в растворах незначительное количество P_2O_5 и прокалка идет необычно быстро, например, при переработке шлаковых растворов, P_2O_5 вводят на стадии солевой обработки для торможения процесса перехода анатаза в рутил, чтобы не перекалился продукт.

8. V_2O_5 . Существуют несколько окислов ванадия: моноокись черного цвета (VO), трехокись (V_2O_3), двуокись (VO_2) и пятиокись (V_2O_5). Наиболее устойчивое соединение – V_2O_5 – аморфное, красного цвета, иногда оранжево-желтого. Красный цвет – при температуре 650-690 °С; при высокой концентрации серной кислоты (>75 %) образуется соединение $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, переходящее в $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ коллоидного типа, красно-коричневого цвета. Все остальные окислы ванадия образуют с кислотами и щелочами неустойчивые соединения, окисляющиеся на воздухе.

9. MnO – примеси марганца не желательны. Известны окислы марганца: закись (MnO) – серо-зеленая, закись-окись (Mn_3O_4) – черно-коричневая, окись (Mn_2O_3) – бурая, двуокись (MnO_2) – черная. Соли: $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – розовые, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ – зеленые, $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ – коричневые. Наличие марганца в готовом продукте в количестве $3 \cdot 10^{-5}$ г на 100 г TiO_2 в пересчете на MnO придают пигменту серый цвет.

10. MgO – окись магнезия, порошок белого цвета. Чистая окись магнезия является эталоном белизны.

Sc (скандий) – его большая часть уходит с гидролизной серной кислотой. Если же частично остается в продукте, то при прокалке МТК образуется окись скандия – порошок белого цвета.

Zr (цирконий) и Hf (гафний) – элементы часто сопутствующие титану. После проковки в печах эти соединения образуют окислы типа ZrO_2 , HfO_2 – химически малоактивные, белого цвета. Соединения циркония ведут себя аналогично соединениям титана.

Nb (ниобий). Наиболее устойчивое соединение – пятиокись ниобия (Nb_2O_5), белого цвета. При высокой температуре желтеет, но при охлаждении цвет восстанавливается.

При подборе сырья для производства двуокиси титана пигментной необходимо учитывать наличие примесей в нем, которые могут негативно повлиять на белизну готового продукта. Целесообразно на каждый вид сырья требовать его химический состав. Это касается не только титаносодержащего сырья, но и других видов сырья, применяемых в производстве двуокиси титана (чугунная стружка, кислоты, щелочи, соли и т.д.).

Незначительные примеси каждого из вышеперечисленных окислов суммарно могут превысить допустимые пределы.

В титаносодержащих шлаках (таблица 1.5) практически нет соединений трехвалентного железа, фосфора, однако наличие таких хромофоров, как хром, ванадий и других влияют на качество готового продукта, как и в ильменитовых концентратах.

Использование титаносодержащих шлаков в качестве сырья для производства двуокиси титана пигментной имеет ряд преимуществ:

1. В титаносодержащих шлаках на 25-30 % выше содержание TiO_2 и на столько же снижаются транспортные расходы.
2. На 25-30 % увеличивается производительность оборудования до операции гидролиза титанилсульфата.
3. При ведении процесса выщелачивания плава с регулировкой количества подаваемого воздуха исключается необходимость операции восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} и Ti^{4+} до Ti^{3+} , что, в свою очередь, исключает и расход чугунной стружки или обрезки жести, из-за отсутствия Fe^{3+} в растворах после разложения и выщелачивания плавов и имеющегося в достаточном количестве Ti^{3+} .
4. Исключение операций восстановления и травления чугунной стружки или обрезки жести значительно уменьшает образование в растворах количество железного купороса, что снижает вязкость растворов и положительно сказывается на скорости фильтрации.
5. Исключается возможность перегрева растворов на стадии восстановления, что способствует улучшению их качества.
6. Исключается дополнительное загрязнение растворов шламом восстановителя и внесение с восстановителем (особенно чугунной стружкой) хромофоров.
7. Шлаковые растворы хорошо отстаиваются и быстрее фильтруются, что снижает расход древесной муки на намывной слой вакуум-фильтра, потери TiO_2 со шламом и потери TiO_2 при переходах после очередной намывки фильтрующего слоя.

8. Резко сокращается ряд переделов, ввиду полного исключения вакуум-кристаллизации, центрифугирования железного купороса и его транспортировки в отвалы.

9. Уменьшается загрязнение окружающей среды отходами железного купороса, соответственно снижается и плата за хранение отходов.

10. Снижается нагрузка на вакуум-выпарку для повышения концентрации титанилсульфата.

11. Экономятся теплоэнергоресурсы на вакуум-кристаллизацию и вакуум-выпарку.

12. На всех переделах до гидролиза титанилсульфата расход электроэнергии сокращается на 25-30 %.

Основное преимущество использования титаносодержащих шлаков – это возможность получения качественного готового продукта.

К недостаткам относится высокая цена титаносодержащих шлаков.

Для предприятий, перерабатывающих титаносодержащее сырье, очень важным является постоянство его химического состава, отдельные же затруднения в его переработке могут быть решены путем проведения исследований, подбора технологического режима, замены оборудования и др.

Использование измененного сырья в технологическом процессе возможно только при наличии разработанной нормативной документации.

Канадские и норвежские шлаки апробированы в промышленных условиях предприятиями Украины и рекомендуются для производства двуокиси титана пигментной.

Технология получения титаносодержащих шлаков Запорожским титаномагниевым комбинатом требует доработки.

Следует отметить, что ильменитовые концентраты с высоким содержанием TiO_2 (сильноизмененные) непригодны для сульфатного способа производства двуокиси титана. Они могут быть использованы для производства титаносодержащих шлаков при низком содержании в них хромофорных примесей.

Целый ряд предприятий работает в смешанном режиме. Часть растворов, полученных при переработке титаносодержащих шлаков, смешивают с растворами, полученными при переработке ильменитовых концентратов. Это позволяет исключить вакуум-кристаллизацию и центрифугирование железного купороса, упростить операции восстановления и выпарки растворов титанилсульфата, получить более качественные растворы.

Для предприятий Украины в качестве титаносодержащего сырья можно рекомендовать ильменитовые концентраты, химические составы которых близки к иршинскому малоизмененному (Украина), австралийскому, норвежскому.

Таблица 2.7 – Химический состав иршинского (Украина), австралийского, норвежского ильменитовых концентратов

№ п/п	Наименование ильменитового концентрата	Химический состав, %										
		TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	SiO ₂	V ₂ O ₅
1	Иршинский малоизмененный	52-54	28-30	15-16	0,75	0,02-0,1	0,02-0,05	0,72	до 1	0,6-0,7	0,6-2,0	0,2-0,25
2	Австралийский	52-54	29-30	16-17	-	-	0,04	1,6	-	0,2-0,3	0,2	0,14
3	Норвежский	42-44	34-35	13-14	0,7	0,02-0,03	0,06-0,07	0,2-0,3	0,2-0,3	-	2,5-3	-

Это – безусловно, примерный состав ильменитовых концентратов, но общим для всех является содержание ильменита в концентрате не менее 96 %.

Любой ильменитовый концентрат близкий по химическому составу к вышеуказанным, который предлагается для промышленной переработки, должен быть апробирован в лаборатории или в виде опытной партии в производстве.

2.2 СЕРНАЯ КИСЛОТА

В производстве двуокиси титана пигментной серная кислота используется на стадии разложения титаносодержащего сырья и на стадии отбеливания суспензии гидратированной двуокиси титана (ГДТ). Химическая формула серной кислоты – H₂SO₄. К серной кислоте в данном производстве предъявляются специфические требования по концентрации и примесям в зависимости от стадии использования.

Серная кислота на стадии разложения титаносодержащего сырья должна иметь строго заданную концентрацию в зависимости от качества ильменитового сырья. Для неизмененных ильменитовых концентратов концентрация серной кислоты должна быть в пределах 91,5-92,0 %, для частично измененных ильменитовых концентратов – 93,5-94,0 %, для титаносодержащих шлаков – 94,5-95,0 %. При разложении титаносодержащего сырья выбирается оптимальная концентрация серной кислоты в зависимости от вида сырья с учетом температуры ильменита, серной кислоты и времени года. Требования зарубежных фирм к диапазону значений концентрации серной кислоты в целях обеспечения оптимального режима разложения более «жесткие».

В серной кислоте не должно быть хромофорных примесей, таких как хром, медь, свинец и др.

Особое внимание необходимо обращать на наличие в серной кислоте окислов азота, которые окисляют Ti³⁺ в Ti⁴⁺, особенно при разложении титаносодержащих шлаков. Азотный ангидрид (N₂O₅) является сильным окислителем. Требования к серной кислоте, используемой на стадии отбеливания, более «жесткие». На данной стадии должна использоваться реактивная серная кислота или, в крайнем случае, улучшенная серная кислота без хромофоров и обязательно без примесей азотного

ангидрида (N_2O_5) и сернистого ангидрида (SO_2), так как присутствие N_2O_5 и SO_2 не позволяет получить на отбелке Ti^{3+} . Кроме того, на стадии отбелки с серной кислотой не должны попадать механические примеси, т.к. проникая с пастой ГДТ в печь, они загрязняют продукт.

При разложении титаносодержащих шлаков растворы содержат значительное количество Ti^{3+} , поэтому серная кислота может использоваться с минимально допустимыми примесями согласно нижеприведенным требованиям (табл. 2.8).

Необходимо обратить внимание на величину содержания шлама в «черных растворах» после фильтрации, которая составляет не более 0,05 г/л, т.к. наличие шлама в растворе не дает возможности получить качественный продукт. Если же серная кислота будет подаваться на стадию отбелки с содержанием остатка после прокаливания выше указанных требований, то это еще одна часть нежелательных примесей в готовом продукте.

Таблица 2.8 – Требования к серной кислоте

№	Показатели	Норма	Примечание
1	Массовая доля серной кислоты (H_2SO_4), %	91,5-95,0	В зависимости от видов сырья
2	Массовая доля железа (Fe), %, не более для стадии разложения для стадии отбелки	— 0,0003	
3	Массовая доля нитратов (NO_3), %, не более	0,0005	
4	Массовая доля тяжелых металлов (Pb), %, не более для стадии разложения для стадии отбелки	0,01 0,0005	
5	Массовая доля остатка после прокаливания, %, не более для стадии разложения для стадии отбелки	0,03 0,005	

2.3 ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ СЫРЬЕ И МАТЕРИАЛЫ

2.3.1 ВОССТАНОВИТЕЛЬ

При переработке ильменитовых концентратов в двуокись титана пигментную в растворах содержится двух- и трехвалентное железо.

Для восстановления трехвалентного железа в двухвалентное с целью возможного дальнейшего удаления и частичного восстановления четырехвалентного титана в трехвалентный для предотвращения образования Fe^{3+} в качестве восстановителя используется чугунная стружка или обрезь жести. Чугунную стружку поставляют с машиностроитель-

ных предприятий. Такая стружка, являясь отходом машиностроительного производства, практически никогда не отвечает требованиям производства двуокиси титана пигментной. Совместно со стружкой попадает много масла, эмульсии, которыми пользуются при работе на станках; грунтово-чанных составов, которыми защищают от коррозии чугунные заготовки, формовочной земли и др. Чугунная стружка не всегда отвечает требованиям по активности, так как не обеспечиваются условия ее хранения у поставщика и стружка окисляется.

Самое главное, что сбор стружки от разных поставщиков приводит к тому, что чугунная стружка поступает различного химического состава.

В зависимости от назначения чугунных изделий состав стружки может быть самый разнообразный.

Чугун бывает: белый, серый, ковкий. Обычно чугун – это сплав железа и углерода. Содержание углерода в нем от 2 до 4 %. Во всех марках чугуна содержится: S, Si, Mn, P и др. Кроме того, в состав чугуна часто входят: Cr, Ni, Cu, W.

Таблица 2.9 – Добавки, входящие в состав чугуна

№	Название чугуна	Добавка, %	Назначение чугуна
1	Хромистый чугун	26-30 Cr	Для изготовления химической аппаратуры
2	Медистый чугун	2,0-2,5 Cu	Для изготовления валов, станин, маховиков
3	Титановый чугун	0,7 Ti	Антифрикционный сплав
4	Алюминиевый чугун	20-24 Al	Для изготовления печной аппаратуры
5	Высококремнистый чугун	5-6 Si	Для нагревательных систем
6	Высокомарганцевый чугун	7-12 Mn	Электротехнический чугун
7	Хромоникелевый чугун	0,2-1,5 Cr 0,2-4,0 Ni	Для двигателей внутреннего сгорания

Если учесть, что при работе с неизменными ильменитовыми концентратами на 1т TiO_2 расходуется от 150 до 200 кг чугуна, а с сильноизмененными – и до 300 кг, то при применении хромистого чугуна вносится до 80 кг хрома на каждую тонну продукта или других хромофорных примесей.

Большинство предприятий взамен чугунной стружки используют обычные углеродистые стали, в которых:

углерода (C) – до 2%, марганца (Mn) – 0,3-0,7 %;

кремния (Si) – 0,2-0,4 %, фосфора (P) – 0,01-0,05 %;

серы (S) – 0,01-0,04 %.

Как видим, углеродистые стали по составу хромофорных примесей несравнимо лучше для восстановления в производстве двуокиси титана пигментной.

Обычно применяют для этой цели обрезь жести (обрезки толщиной 1-2 мм). На ней отсутствуют формовочная земля, масла в таком количестве, как в чугунной стружке, и самое основное, – хромофорные примеси.

При использовании же чугунной стружки как восстановителя, необходимо подбирать поставщика, у которого чугунная стружка без хромофорных примесей и содержит минимальное количество фосфора и кремния.

Требования к чугунной стружке:

массовая доля активного железа,	%, не менее	85,00;
массовая доля Cr_2O_3 ,	%, не более	0,40;
массовая доля MnO ,	%, не более	1,25;
массовая доля P_2O_5 ,	%, не более	0,40.

Учитывая, что чугунную стружку, как отход производства, отвечающую указанным требованиям, трудно приобрести, лучшим вариантом является переход на восстановление титанилсульфата обрезью жести.

2.3.2 ДРЕВЕСНАЯ МУКА

В производстве двуокиси титана пигментной древесная мука применяется как фильтрующий материал.

В качестве фильтрующего материала может использоваться бумажная пульпа, пульпа целлюлозы и другие, но в данном издании рассматривается только древесная мука.

Основными требованиями к древесной муке, применяемой в качестве фильтрующего материала в производстве двуокиси титана пигментной, являются:

- способ ее производства;
- гранулометрический состав;
- порода древесины;
- примеси и зольность;
- форма частичек.

Если другие показатели ГОСТа на древесную муку не требуют пояснений, то на вышеперечисленные требования специалисты должны обращать особое внимание.

СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА

Существуют два способа производства древесной муки:

1. Истирание древесных опилок с последующим рассевом по фракциям.
2. Сечение на специальных мельницах.

Разница в том, что по первому способу древесная мука получается волокнистая, по второму – крупинчатая (как, например, древесная мука Шарьинского ДОКа, Россия).

Для получения фильтрующего слоя (прекота) на вакуум-фильтрах в производстве TiO_2 древесную муку репульпируют водой, а образовавшуюся суспензию насосами подают в корыта барабанных вакуум-фильтров. Барабаны экипированы сеткой с ячейкой $0,3 \times 0,5$ мм, на которую с помощью вакуума наносится слой древесной муки толщиной до 50 мм.

При намыве фильтрующего слоя древесная мука остается на барабане в виде ровного пышного слоя, а вода сбрасывается в канализацию. После освобождения корыта от суспензии древесной муки в него подается раствор титанилсульфата, который фильтруется от шлама или МТК.

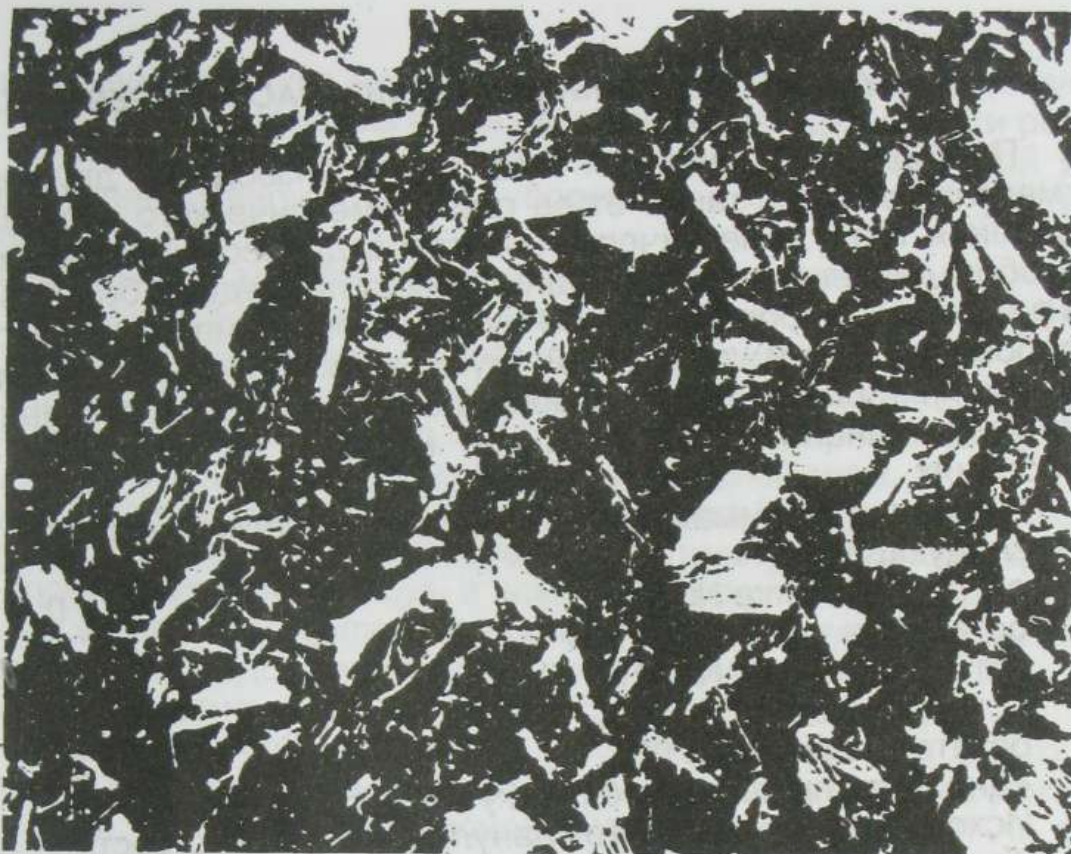
Рабочий вакуум – до 0,04 МПа. На барабане вакуум-фильтра площадью 45 м^2 создается общее давление на древесную муку до 200 тонн. Фильтрующий слой уплотняется. При каждом обороте барабана ножом срезается всего 0,5 мм древесной муки с осадком, фильтрующая поверхность обновляется.

Начиная от намыва слоя древесной муки на барабан вакуум-фильтра и заканчивая ее срезом, структура древесной муки играет основную роль.

При использовании древесной муки (волокнистой), полученной способом истирания, ее частички подобно вате переплетаются между собой, образуя бугристую неравномерную поверхность.

Для обеспечения работы вакуум-фильтра всей поверхностью, бугры необходимо срезать ножом и выбрасывать в дренаж. При срезе такой древесной муки волокна тянут за собой другие, что ведет к резкому увеличению ее расхода, но наибольшие проблемы возникают после подачи раствора на фильтрацию. Под общим давлением в 200 тонн слой древесной муки уплотняется, волокна слипаются. Фильтрующая поверхность становится настолько плотной, что скорость фильтрации практически падает до неприемлемой величины. Производительность оборудования резко снижается. Увеличение скорости вращения барабана не ускоряет фильтрацию, а увеличивает размер срезаемого слоя, при этом древесная мука уходит в дренаж, что влечет за собой потери древесной муки, рабочих растворов, снижение производительности оборудования.

Каждая частичка древесной муки той же марки 180, но полученная способом сечения похожа на крупинку (рис. 2.1). Она не образует комков, легко и ровно намывается на поверхность барабана вакуум-фильтра. Хотя при подаче раствора слой уплотняется, но даже под давлением он сохраняет пористость и при срезе ножом одни частицы слоя не выдергивают другие. Применение такой древесной муки позволяет повысить производительность оборудования. Вот почему требуется древесная мука марки 180 крупинчатой структуры, полученная сечением, а не волокнистая, полученная способом истирания.



Фото, увеличено. Древесная мука марки «СК»



Фото, увеличено. Древесная мука марки 180 Волгоградская

Рис. 2.1. Древесная мука

ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ИЛИ РАССЕВ ДРЕВЕСНОЙ МУКИ

Пригодность древесной муки для производства двуокиси титана пигментной зависит также от ее гранулометрического состава. Для определения гранулометрического состава древесной муки, полученной способом сечения, а не истирания, было проведено более 400 анализов различных марок древесной муки, включая импортные. Практически опробованы марки древесной муки всех основных отечественных поставщиков. Более 10 лет подбирался оптимальный состав древесной муки путем анализа различных ее марок и их смешения в разных пропорциях.

Наиболее оптимальный гранулометрический состав древесной муки следующий:

остаток на сетке № 0315,	%	0;
остаток на сетке № 02,	%	до 20;
остаток на сетке № 016,	%	до 20;
остаток на сетке № 010,	%	до 30;
остаток на сетке № 005,	%	до 30;
«дно», что прошло через сетку № 005,	%	0.

Исходя из оптимального гранулометрического состава древесной муки, были заложены требования на марку "СК" (спецкондиция), которая позволяла обеспечить требования производителей двуокиси титана пигментной. Показатели марки "СК" следующие:

остаток на сетке № 0315,	%	до 5;
остаток на сетке № 0180,	%	20-25;
остаток на сетке № 0125,	%	30-40;
остаток на сетке № 0063,	%	35-40;
«дно» (пыль)	%	до 5.

Древесная мука марки "СК" соответствует всем требованиям производства, хотя и имеет отклонения от оптимального гранулометрического состава.

В процессе определения оптимального гранулометрического состава древесной муки был установлен ряд особенностей. Если древесная мука имеет большое количество "дно", т.е. пыли, то при намыве фильтрующего слоя на поверхность барабана вакуум-фильтра, много ее уходит через сетку в дренаж. Ценная часть древесной муки теряется и расход древесной муки увеличивается. Кроме того, после образования начального фильтрующего слоя дальнейшая намывка прекращается, слой уплотняется и намытый слой согласно рабочей инструкции вакуум-фильтра толщиной до 50 мм очень трудно. Фильтрующие свойства такой древесной муки крайне низкие. Аналогичное явление наблюдается и при использовании древесной муки марки 140 или с большим содержанием "дно".

Если древесная мука поступает только крупной фракции и отсутствует средняя, то фильтрующий слой намыты практически невозможно. Древесная мука пропускает воду, сгущается в корыте вакуум-фильтра, фильтрующий слой на поверхность барабана не наносится и зачастую его сбрасывают в дренаж, что влечет за собой ее потери.

Если крупные частички древесной муки находятся в смеси с "дно" и средней фракцией, то при срезе ножом они способствуют образованию трещин в фильтрующем слое, куда попадает шлам и фильтруемость снижается, и снова ускорение среза слоя ведет к потерям.

Если древесная мука по своему составу однородна и близка к фракции 120-160 мкм, намывка фильтрующего слоя идет легко и ровно, но из-за отсутствия сцепления между частицами намытый слой растрескивается, плохо держит вакуум, пропускает как рабочий раствор, так и шлам.

Древесная мука крупной фракции пропускает шлам, поэтому приходится сбрасывать намывной слой большей толщины. Если с древесной мукой марки "СК" можно работать до толщины слоя 5-8 мм, то при наличии в древесной муке большого количества крупной фракции более 300 мкм, сброс намывного слоя производится при толщине слоя 10-13 мм, что на 10 % увеличивает расход древесной муки.

Таким образом, установленный практически гранулометрический состав древесной муки обеспечивает качественную намывку фильтрующего слоя, отсутствие трещин в нем, высокую скорость фильтрации и требуемую чистоту раствора, сокращает потери продукта и древесной муки, увеличивает продолжительность работы фильтрующего слоя.

Следует отметить, что в лабораторных условиях при анализе качества древесной муки необходимо учитывать целый ряд факторов, которые могут повлиять на результат анализа, а именно: сита должны быть целыми и чистыми от древесной смолы, проволочки сит не смещенные. Влажность древесной муки должна соответствовать требованиям ГОСТа. Пересушенная древесная мука также влияет на результат анализа, ибо на ее поверхности не удерживаются более мелкие частички. Не менее важной величиной является продолжительность просева. Удлинение времени просева увеличивает проскок древесной муки на ситах. Необходимо следить за амплитудой и частотой колебаний сит при просеве, которые зависят от регулировки прибора или времени циркуляции воздуха с древесной мукой.

Необходимо также обратить внимание на установленные ограничители прибора для определения размера частиц древесной муки. При применении резиновых ограничителей происходит мягкое встряхивание сит, при применении деревянных – более грубое и, как следствие, различные результаты анализа.

ПОРОДА ДРЕВЕСИНЫ

Как уже ранее отмечалось, перед намывом фильтрующего слоя на барабан вакуум-фильтра древесная мука репульпируется водой для получения суспензии. Распределение древесной муки в воде должно быть равномерным, чтобы обеспечить ее хорошую транспортировку по трубопроводу, намывку на барабан вакуум-фильтра. При использовании древесной муки, изготовленной из плотных пород древесины (дуб, граб и др.), не удастся получить равномерную пульпу из-за расслоения частиц суспензии и намыт фильтрующий слой очень сложно. Древесная мука на стадии фильтрации растворов титанилсульфата от шлама сбрасывается в дренаж, а на стадии фильтрации ГДТ от солей железа, тяжелых металлов и серной кислоты – остается в продукте. После обжига ГДТ древесная мука сгорает, но при этом не должна оставлять большую зольность и вносить красящие вещества в продукт. Такими свойствами обладает древесная мука, изготовленная из хвойных пород древесины – сосны, ели, пихты.

ПРИМЕСИ

Одним из требований к древесной муке, применяемой в производстве двуокиси титана пигментной, является отсутствие коры. Древесина должна быть окорена. Остатки коры вносят в древесную муку загрязнения, пыль, смолу и резко увеличивают зольность. После обжига все это остается в готовом продукте, к которому предъявляются высокие требования по белизне и содержанию примесей. Еще раз следует подчеркнуть, что необходимо принимать надлежащие меры для предотвращения попадания в древесную муку посторонних примесей, в том числе и порыва мешкотары во время транспортировки.

В настоящее время производителями выпускается древесная мука марки "Т", которая значительно уступает марке "СК". Среди производителей выделяется ряд предприятий России, из которых древесная мука Шарьинского ДОКа наилучшая. В Украине древесную муку марки "Т" производили Берегомидский, Выгодский, Раховский лесокомбинаты.

Украинские производители двуокиси титана пигментной стремятся применять в качестве сырья древесную муку марки "Т", технические требования к которой заложены в ГОСТе 16361-87 «Древесная мука» и представлены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 – Технические требования к древесной муке марки «Т». Назначение – производство двуокиси титана пигментной. Изготовление – из древесины хвойных пород.

№ п/п	Наименование показателя	Значение
1	Влажность, %, не более	8,0
2	Массовая доля золы, %, не более	0,8
3	Массовая доля окрашенных примесей, %, не более	0,2
4	Массовая доля металломагнитных примесей, %, не более	0,001
5	Насыпная плотность, кг/м ³	не нормируется
6	Массовая доля остатка, %	60,0 от 5,0 до 18,0 5,0
	– на сетке 0063, не менее	
	– на сетке 018 – на сетке 025, не более	
7	Массовая доля древесины лиственных пород, %, не более	5,0
8	Массовая доля кислот, %, не более	0,08
9	Массовая доля смол и масел, %, не более	4,0

Примечания:

- Наличие посторонних примесей, кроме указанных в таблице, не допускается.
- По согласованию с потребителем допускается изготавливать древесную муку с показателем массовой доли окрашенных примесей для марки «Т» – не более 0,6 %.

2.3.3 ПЕНОГАСИТЕЛЬ

В производстве двуокиси титана пигментной на стадиях: разложения ильменитового концентрата серной кислотой при выщелачивании пластов, восстановления трехвалентного железа до двухвалентного чугуновой стружкой в реакторах непрерывного действия, гидролиза при кипячении раствора титанилсульфата возможно пенообразование. В качестве пеногасителей применяются поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые активно гасят пену и при случайном попадании с пастой ГДТ в прокаточную печь сгорают.

К таким пеногасителям относится олеиновая кислота. Химическая формула олеиновой кислоты – $C_{17}H_{33}COOH$. Это одна из наиболее распространенных в природе кислот. Она встречается практически во всех растительных и животных жирах в виде триглицеридов. В оливковом масле ее содержится 70-85 %, в миндальном – 75 %, в пальмовом – 41-48 %, в подсолнечном – 33 % [7].

Обычно она находится в смеси с такими кислотами как линолевая, стеариновая, линоленовая, которые близки к ней по химическим и физическим свойствам.

Для производства двуокиси титана пигментной применяют в основном техническую олеиновую кислоту марки В. Цвет – от темного до темно-коричневого, без неприятного запаха, массовая доля жирных кислот в безводном состоянии не менее 92%, массовая доля неомыляемых веществ не более 6,5 %, золы – не более 0,2 %, влаги – не более 0,5 %, температура застывания – не более 34 °С, число омыления 175-210, кислотное число – не ниже 175.

Следует отметить, что пищевая олеиновая кислота марки А светлее технической, ее цвет – от слегка кремового до бежевого, имеет ниже температуру плавления, что более удобно при ее хранении и применении. Однако олеиновая кислота – довольно дорогое сырье, поэтому целесообразно взамен олеиновой кислоты использовать для пеногашения более дешевые отходы производства подсолнечного масла. Лучше применять отходы производства льняного масла, в котором содержание олеиновой кислоты в 2 раза больше, чем в отходах производства подсолнечного масла.

Олеиновая кислота марки В при комнатной температуре – жироподобная масса, которую необходимо подогревать для удобства при ее использовании. Отходы растительных масел находятся в жидком состоянии, что существенно упрощает их применение.

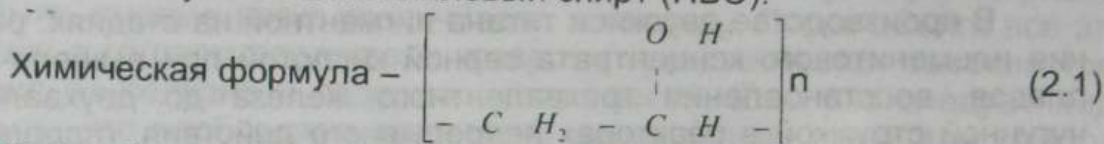
2.3.4 КОАГУЛЯНТЫ

Коагулянты используют для ускорения фильтрации растворов сернокислых солей титана после восстановления и их осветления в отстойниках, и суспензии ГДТ на стадии «белой» фильтрации.

Их назначение – скоагулировать взвешенную трудноосаждаемую или труднофильтруемую массу в «черных растворах» титанилсульфата, тем самым, улучшив их отстой и фильтруемость. На стадии «белой»

фильтрации суспензии ГДТ коагулянт применяется для большей агрегации мицелл ГДТ, снижения потерь TiO_2 с фильтратами.

В качестве коагулянта в производствах двуокиси титана на Украине используется поливиниловый спирт (ПВС).



ПВС – белый, твердый при комнатной температуре продукт, при нагревании не плавится, а размягчается. При температуре 200°C – разлагается, хорошо растворяется в воде, в разбавленных водных растворах солей, гликолях, глицерине. Обладает высокой стойкостью к действию органических растворителей, в том числе к маслам, бензину и керосину.

При нагревании ПВС выше 100°C его молекулярный вес увеличивается, уменьшается эластичность и растворимость [8]. На практике при перегреве раствора ПВС часто наблюдается образование резиноподобной массы.

В производстве двуокиси титана на Украине применяют ПВС марки 16/1-20/1 – порошок или крупинки белого или слегка желтого цвета. Массовая доля ацетатных групп – не более 2 %, массовая доля уксуснокислого натрия – не более 10 %, который хорошо растворим в воде.

Зарубежные фирмы при производстве двуокиси титана используют иные коагулянты, например:

- английский «Тиофлок В», «Тиофлок В-1», «Тиофлок В-330»;
- американский «Сепаран-СР-50»;
- канадский «666-Т»;
- индийский «Индофлок»
- и др.

Институты России и Украины длительное время занимаются поиском и разработкой коагулянтов. Было испытано в лабораторных и опытно-промышленных условиях до 60 образцов коагулянтов. Весомый вклад в решение проблемы внес институт ВНИИПАВ, г. Щебекино, Россия.

Была достоверно подтверждена возможность использования в производстве двуокиси титана различных коагулянтов. К сожалению, установлено, что один и тот же коагулянт по разному оказывает действие на растворы титанилсульфата, отличающиеся между собой кислотностью и разной степенью их загрязнения. Для каждого вида титаносодержащего сырья, в зависимости от примесей, которые в нем имеются и от технологии его разложения, необходимо отдельно подбирать и тип коагулянта. В последнее время для растворов титанилсульфата, полученных из легковскрываемых ильменитовых концентратов, используют коагулянты: «Тиофлок В-1», «Сепаран-СР-50» (менее эффективный), «Тиофлок В-330», последний более активный, чем «Тиофлок В-1».

Для улучшения фильтруемости и снижения потерь с фильтратом на стадии фильтрации «белых» растворов зарубежные фирмы применяли коагулянт "W". На предприятиях Украины для этой же цели был рекомендован полиакриламид (ПАА) высшего или первого сорта.

$$\text{Химическая формула} \left[\begin{array}{cccc} - & C & H_2 & - & C & H & - \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & C & O & N & H_2 \end{array} \right] n \quad (2.2)$$

ПАА хорошо растворим в воде. Это – гелеобразная масса от светло-желтого до голубого или зеленого цвета, содержащая не менее 6 % основного вещества. Широко используется как эффективный коагулянт на обогатительных фабриках цветной металлургии [9].

Промышленными опытами на ОАО "Сумыхимпром" была проверена эффективность ПАА.

Особое внимание необходимо обратить на место ввода коагулянта в раствор. Эффективность коагулянта резко падает при прохождении его совместно с рабочим раствором через насос. Коагулянт надо вводить в поток раствора, поступающего в отстойник или на фильтр. Каждый коагулянт имеет оптимальную концентрацию для данной среды. Малое количество не эффективно, большое – может вызвать обратный эффект.

2.3.5 ЩЕЛОЧИ

В производстве двуокиси титана пигментной применяются щелочи при приготовлении зародышей рутила – едкий натр (NaOH), на стадии солевой обработки суспензии ГДТ – едкое кали (KOH). Щелочь едкий натр (NaOH) может также использоваться при приготовлении зародышей анатаза и на поверхностной обработке двуокиси титана. На каждой стадии технологического процесса к щелочам предъявляются определенные требования.

ГИДРАТ ОКИСИ НАТРИЯ (ЕДКИЙ НАТР), NaOH

Щелочь (NaOH) при приготовлении зародышей анатаза используется в разбавленном виде, ее можно заменить содой кальцинированной. В технологии получения двуокиси титана приемлема для использования техническая щелочь. При приготовлении зародышей рутила применяется едкий натр (NaOH) высокой концентрации и чем выше концентрация, (например, чешуйчатый или ледяной каустик), тем лучше для технологического процесса. Однако работать с таким веществом опасно, т.к. щелочь вызывает ожоги, раздражения при попадании на кожу, слизистые поверхности человека. Поэтому на предприятиях Украины для получения зародышей рутила применяют едкий натр очищенный и высокой концентрации.

Технические требования к едкому натру:

Натр едкий очищенный марки А, Б;

Внешний вид – бесцветная прозрачная жидкость;

Массовая доля едкого натра (NaOH), %, не менее 43

Массовая доля хлористого натрия (NaCl),

%, не более 0,03

Массовая доля железа (Fe₂O₃), %, не более 0,004

Массовая доля углекислого натрия (Na_2CO_3), %, не более	0,3
Массовая доля сульфатов (SO_4), %, не более	0,02
Массовая доля кремниевой кислоты (SiO_2), %, не более	0,008
Массовая доля ртути (Hg), %, не более	0,0001
Массовая доля алюминия (Al_2O_3), %, не более	0,003
Массовая доля кальция (Ca), %, не более	0,0014
Массовая доля бария (Ba), %, не более	0,0001
Массовая доля марганца (Mn), %, не более	0,00005
Массовая доля магния (Mg), %, не более	0,0001
Массовая доля меди (Cu), %, не более	0,00004
Массовая доля никеля (Ni), %, не более	0,00002
Массовая доля свинца (Pb), %, не более	0,0002
Массовая доля калия (K), %, не более	0,03

Такие «жесткие» требования к щелочи, едкий натр, вызваны опасением внесения в готовый продукт хромофорных примесей.

ГИДРАТ ОКСИ КАЛИЯ (ЕДКОЕ КАЛИ), КОН

Едкое кали применяется на стадии солевой обработки суспензии ГДТ при получении его рутильной формы.

Некоторые предприятия применяют на стадии солевой обработки в производстве TiO_2 сульфат калия (K_2SO_4), а также поташ (K_2CO_3) [10].

Технические требования к гидрату окиси калия:

Внешний вид – жидкость голубовато-зелёного цвета

Массовая доля едких щелочей ($\text{KOH}+\text{NaOH}$), в пересчете на KOH , % не менее	52
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,04
Массовая доля углекислого калия (K_2CO_3), %, не более	0,8
Массовая доля сульфатов (SO_4), %, не более	0,1
Массовая доля хлоридов в пересчете на Cl, %, не более	0,3
Массовая доля натрия в пересчете на NaOH , %, не более	2,0

2.3.6 СОДА КАЛЬЦИНИРОВАННАЯ (Na_2CO_3)

Применяется при приготовлении зародышей анатаза, на стадии поверхностной обработки двуокиси титана.

Сода кальцинированная, применяемая на стадии поверхностной обработки, должна обладать особой чистотой по содержанию хромофорных примесей.

Требования к соде кальцинированной технической:

Внешний вид – порошок мелкокристаллический, белого цвета	
Массовая доля углекислого натрия (Na_2CO_3), %, не менее	99,0
Массовая доля железа в пересчете на Fe_2O_3 , %, не более	0,008
Потери массы при прокаливании (при 270-300 °С), %, не более	1,5
Массовая доля хлоридов в пересчете на NaCl , %, не более	0,8
Массовая доля сульфатов в пересчете на $\text{Na}_2(\text{SO}_4)$, %, не более	0,05

2.3.7 ТРЕХОКИСЬ СУРЬМЫ

Химическая формула – Sb_2O_3 .

Трехокись сурьмы используется как добавка, улучшающая пигментные свойства двуокиси титана. Трехокись сурьмы, введенная на стадии гидролиза титанилсульфата, улучшает светостойкость пигмента, незначительно белизну и разбеливающую способность пигмента. При внедрении в кристаллическую решетку двуокиси титана ионов с валентностью более 4 (Sb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} , Mo^{5+}) оттенок TiO_2 становится синеватым, что объясняется образованием ионов трехвалентного титана (Ti^{3+}) [10].

Технические требования к трехокиси сурьмы:

Внешний вид – порошок белого цвета	
Массовая доля трехокиси сурьмы (Sb_2O_3), %, не менее	98,7
Массовая доля остатка, нерастворимого в кислотах, %, не более	0,1
Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,09
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,004
Массовая доля влаги, %, не более	0,1
Массовая доля серы (S), %, не более	0,02

Как и все другие реагенты, трехокись сурьмы не должна содержать примесей меди, свинца и других тяжелых металлов.

2.3.8 СОЛЯНАЯ КИСЛОТА

Применяется при приготовлении зародышей рутила.

Химическая формула – HCl .

К соляной кислоте предъявляются особые требования по концентрации и чистоте. Большинство зарубежных фирм используют для этих целей соляную кислоту химически чистую, так как любые примеси, находящиеся в ней попадают в зародыши рутила, а с ними и в пасту ГДТ, где оказывают свое негативное влияние. Особенно опасно попадание в соляную кислоту фосфорного ангидрида (P_2O_5) и метакремниевой кислоты (H_2SiO_3), которые являются антирутилизаторами и тормозят образование рутильных зародышей.

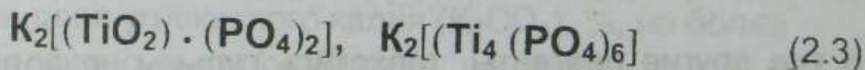
Требования к соляной кислоте, полученной из абсорбционных газов хлорорганических производств, используемой на предприятиях Украины:

Внешний вид – бесцветная или желтоватая жидкость без взвешенных или эмульгированных частиц	
Массовая доля соляной кислоты (HCl), %, не менее	27,5
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,002
Массовая доля свободного хлора (Cl ₂), %, не более	0,02
Массовая доля сульфатов (SO ₄), %, не более	0,01
Массовая доля остатка после прокаливании, %, не более	0,1
Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,01
Массовая доля ртути (Hg), %, не более	0,00015
Массовая доля карбоновых кислот в пересчете на уксусную кислоту, %, не более	2,0
Массовая доля бензола, %, не более	0,08

Изложенные требования к применяемой соляной кислоте не оптимальны. Для получения качественных зародышей необходима химически чистая соляная кислота с концентрацией основного вещества – 32-35 %.

2.3.9 ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

При производстве двуокиси титана пигментной анатазной модификации используют на стадии солевой обработки фосфорную кислоту термическую (более чистую по примесям). При прокалке ГДТ в печи ионы PO₄³⁻ тормозят процесс рутилизации и способствуют образованию анатазной модификации двуокиси титана [10]. Кроме того, при введении фосфорной кислоты на стадии солевой обработки (куда одновременно вводится и соль калия или его гидроокись) в случае попадания их в печь, возможно, образование фосфатов титана [11].



Фосфорная кислота термическая отличается от экстракционной более высокой концентрацией и чистотой (не содержит примесей как Al, Fe, Ca и др.) [12]. При добавлении фосфорной кислоты в пульпу ГДТ на стадии солевой обработки, возможно образование фосфатов железа FePO₄·2H₂O [13], которые выпадают в осадок и с пастой ГДТ поступают в печь на прокалку, где под воздействием температуры вода испаряется и образуется фосфат железа (Fe·PO₄) желтовато-белого цвета [12].

Иногда, при быстрой рутилизации ГДТ в печи, особенно при работе на титаносодержащих шлаках, на стадии солевой обработки добавляют фосфорную кислоту термическую. Процесс рутилизации замедляется, продукт становится менее жестким.

Требования к ортофосфорной кислоте термической:

Внешний вид – бесцветная или слабо желтая жидкость, прозрачная

Массовая доля ортофосфорной кислоты (H_3PO_4),

%, не более 73

Массовая доля хлоридов, %, не более 0,01

Массовая доля сульфатов, %, не более 0,015

Массовая доля нитратов, %, не более 0,0005

2.3.10 ЦИНКОВЫЙ ИЛИ АЛЮМИНИЕВЫЙ ПОРОШОК

Цинковый или алюминиевый порошок используется для восстановления остатков или вновь появившегося трехвалентного железа в отмываемых от хромофоров пастах ГДТ и частичного восстановления четырехвалентного титана в трехвалентный. Иногда их добавляют в предгидролизные растворы перед гидролизом для восстановления трехвалентного железа в двухвалентное на стадии отбеливания ГДТ. Отдельные предприятия применяют цинковый порошок на стадии приготовления зародышей рутила. Наличие цинкового порошка в зародышах способствует улучшению их качества и положительно влияет на растворы при солевой обработке.

Требования к металлическим Zn и Al:

Цинковый порошок (Zn):

внешний вид – порошок серого цвета, слегка крупинчатый.

Zn, %, не менее 94,0

Примеси:

Fe, %, не более 0,015

Cu, %, не более 0,001

Алюминиевый порошок (Al):

внешний вид – сероватого цвета, допускается наличие комочков и лепестков алюминия.

Al+Mg, %, не менее 86,0

в т.ч. Mg, % 3,0

Остаток на сите №2, %, не более 2,0

Примеси:

Cu, %, не более 4,0

Zn, %, не более 3,5

Si, %, не более 5,0

Дополнительно в обоих металлах необходимо контролировать наличие хромофоров.

2.3.11 СУЛЬФАТ ЦИНКА

Используется при солевой и поверхностной обработке двуокиси титана.

Химическая формула – $ZnSO_4$.

При получении рутильной модификации двуокиси титана на стадии солевой обработки допускается в пульпу ГДТ вместо $ZnSO_4$ вводить ZnO как рутилизирующую добавку.

На стадии поверхностной обработки двуокиси титана $ZnSO_4$ применяют для осаждения на поверхности частиц TiO_2 гидроокиси цинка ($Zn(OH)_2$), которая улучшает пигментные свойства продукта.

Требования к сульфату цинка (купорос цинковый):

Внешний вид – кристаллы, чешуйки, гранулы, порошок белого цвета	
Массовая доля цинка, %, не менее	37
Массовая доля железа, %, не более	0,03
Массовая доля марганца, %, не более	0,04
Массовая доля меди, %, не более	0,003
Массовая доля свинца, %, не более	0,007
Массовая доля кадмия, %, не более	0,007
Массовая доля никеля, %, не более	0,009
Массовая доля хлора, %, не более	0,4

1.3.12 СУЛЬФАТ КАЛИЯ

Химическая формула – K_2SO_4

Сульфат калия используется на стадии солевой обработки двуокиси титана вместо гидрата окиси калия (KOH) или поташа (K_2CO_3).

Требования к сульфату калия:

Массовая доля воды, %, не более	5,0
Массовая доля нерастворимого в воде остатка, %, не более	0,05
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,0025
Массовая доля тяжелых металлов, %, не более	0,002

Требования по примесям такие же, как и к другим реагентам.

2.3.13 СУЛЬФАТ АЛЮМИНИЯ

Химическая формула – $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$.

Сульфат алюминия используется на стадии поверхностной обработки TiO_2 на предприятиях Украины в виде водного раствора.

Требования к сульфату алюминия (алюминию сернокислому техническому, водный раствор):

Массовая доля окиси алюминия Al_2O_3 , %	$7,5 \pm 0,5$
Массовая доля железа (Fe) в пересчете на окись железа (Fe_2O_3), %, не более	0,003
Массовая доля нерастворимого в воде остатка, %, не более	0,5
pH раствора, не менее	1,7

2.3.14 ЖИДКОЕ СТЕКЛО НАТРИЕВОЕ

Химическая формула – Na_2SiO_3 или $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$.

В практике правильнее считать $\text{Na}_2\text{O} \cdot m \text{SiO}_2$, где m - число молекул SiO_2 . Отношение числа молекул SiO_2 к числу молекул Na_2O или K_2O называется кремнеземистым модулем, который определяет растворимость жидкого стекла. Его величина колеблется от 2,0 до 4,5 модулей [12].

В производстве двуокиси титана жидкое стекло используется для пептизации TiO_2 после его сухого размола в мельнице, при мокром размоле грубой фракции и на стадии поверхностной обработки TiO_2 .

В качестве пептизаторов служат щелочи или вещества, имеющие щелочной характер: жидкое стекло, аммиак, ортофосфат натрия, сода кальцинированная или едкий натр. Коагуляцию обычно проводят с помощью сульфата алюминия или сульфата магния [10].

Оптимальное количество пептизатора в технологических процессах зависит от веса TiO_2 . Для получения стабильной суспензии необходимо:

– жидкого стекла (Na_2SiO_3)	– 2,38 % при pH 9,6;
– едкого натра (NaOH)	– 0,11 % при pH 10;
– аммиака (NH_3)	– 9,5 % при pH 9,6;
– ортофосфата натрия (Na_3PO_4)	– 0,71 % при pH 9,2;
– соды кальцинированной (Na_2CO_3)	– 0,18 % при pH 8.

Требования к жидкому стеклу натриевому:

Внешний вид – густая жидкость без механических примесей

Массовая доля двуокиси кремния (SiO_2), %	28,0-33,0
Массовая доля окиси железа (Fe_2O_3), %, не более	0,02
Массовая доля окиси алюминия (Al_2O_3), %, не более	0,18
Массовая доля окиси натрия (Na_2O), %	10,0-13,0
Силикатный модуль	2,61-3,5
Плотность, г/см ³	1,36-1,5
Массовая доля окиси кальция (CaO), %, не более	0,2

2.3.15 СУЛЬФАТ МАГНИЯ

Химическая формула – $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Сульфат магния используется на стадии поверхностной обработки двуокиси титана, как коагулянт или как добавка, обеспечивающая специфические свойства двуокиси титана специального назначения.

Требования к сульфату магния (магнию серноокислому 7-водному):

Внешний вид – белый кристаллический порошок

Сульфат магния должен соответствовать категории "Ч" (чистый)

Массовая доля 7-водного сульфата магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), %, не менее

99,0

Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более	0,007
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,0005
Кислотность (H ₂ SO ₄), %, не более	0,002
Щелочность (MgO), %, не более	0,004
Массовая доля фосфатов (PO ₄), %, не более	0,0005
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,003
Массовая доля кальция (Ca), %, не более	0,02
Массовая доля тяжелых металлов (Pb), %, не более	0,0001

2.3.16 АММИАЧНАЯ ВОДА

Химическая формула – NH₄OH.

Аммиачная вода применяется в виде водного раствора для очистки выхлопных газов, отходящих после печей прокалики.

Требования к аммиачной воде:

Внешний вид – прозрачная жидкость

Массовая доля аммиака (NH₃), %, не менее 25

Особые требования к аммиачной воде отсутствуют ввиду использования ее не для производства готового продукта.

Помимо основных перечисленных видов сырья в производстве двуокиси титана пигментной могут применяться и другие, особенно для выпуска двуокиси титана пигментной специального назначения.

На стадии поверхностной обработки применяются различные ПАВ, придающие пигментам особые физические свойства. На стадии восстановления иногда используют и другие (кроме железа и чугуна) восстановители. На стадии поверхностной обработки применяют также соли циркония, придающие пигментам хорошую атмосферостойкость и снижающие их фотохимическую активность.

В каждом отдельном случае выпуск продукции специального назначения требует отдельной проработки и испытаний.

2.4 ЭНЕРГОРЕСУРСЫ

Производство двуокиси титана пигментной является энергоемким и непрерывным процессом.

К электроэнергии предъявляются требования бесперебойного снабжения, т.к. отключение энергоснабжения может привести к большим убыткам и даже к аварии. Все «черные растворы» титанилсульфата до гидролиза способны кристаллизоваться. Прокалочные печи без проворота могут деформироваться. Помимо электроэнергии производство потребляет значительное количество топлива. Украинские производители двуокиси титана в качестве топлива применяют природный газ, но в практике других стран в качестве топлива применяется мазут.

СЖАТЫЙ ВОЗДУХ

Сжатый воздух используется для барботажа при выщелачивании плава, при работе пневмотранспорта, при перемешивании пульпы ильменита и серной кислоты, для работы пневмоинструмента.

Сжатый воздух применяют влажный и сухой. Сухой воздух проходит очистку и осушку в установках осушки и используется для приборов КИПиА.

Влажный воздух перед применением в аппаратах КИПиА пропускают через маслоотделители, т.к. в зависимости от влажности окружающего воздуха сжатый воздух может содержать значительное количество воды. Вода влияет на начало разложения ильменитового концентрата, внося неучтенную воду; влияет на работу пневмотранспорта, т.к. ильменит – абразивный материал, а влага ускоряет износ труб, усиливая эффект абразивности.

ВОДА

В производстве двуокиси титана пигментной применяется пять видов воды.

Вода речная или из водохранилищ используется для технических и неотчетственных технологических нужд:

- для приготовления пульпы древесной муки;
- для выщелачивания плавов после разложения;
- для пополнения водооборота;
- для репульпации шламов на черной фильтрации перед их сбросом;
- для мойки оборудования, пола и др.

Особых требований к речной воде нет.

Необходимо следить, чтобы в весенний период при таянии снега или после сильных дождей вода не была грязной (с илом). В таких случаях следует кратковременно переходить на оборотную воду, контролируя уровень оборотной воды в приемных резервуарах. При резком понижении уровня в резервуаре, чтобы не закачать насосами ил из них, необходимо возобновить подпитку водой всю оборотную систему.

ВОДА ОБОРОТНАЯ

Состав воды оборотной постоянно меняется, т.к. на главных конденсаторах вакуум-выпарки и вакуум-кристаллизаторов в нее поступает конденсат паров. Вода оборотная используется на всех конденсаторах, на вакуум-насосах, может быть применена для приготовления пульпы древесной муки, кратковременно на стадии выщелачивания, в холодильниках.

Требования к воде оборотной:

- вода должна быть нейтральной (рН воды 7), т.к. при захвате пены, переполнении кристаллизаторов, порыве змеевиков холодильников в оборотную воду могут попасть кислые растворы;

– вода должна быть прозрачной, при попадании растворов титанилсульфата вода становится белой от гидролизовавшихся солей и становится непригодной для выщелачивания;

– особое внимание следует уделять температуре воды, которая не должна быть выше 28,5 °С; из-за недостаточного охлаждения воды в летнее время необходимо открывать подсосы воздуха на градирнях. При температуре воды выше 28,5 °С главные конденсаторы работают неудовлетворительно, кристаллизация купороса нарушается.

В случае загрязнения и закисленности воды на водообороте ее необходимо заменить.

Загрязненную воду (особенно с рН более 7) нельзя использовать для выщелачивания плава и для приготовления пульпы древесной муки.

ВОДА ХОЗЯЙСТВЕННАЯ

Вода питьевая должна отвечать требованиям ГОСТа на воду питьевую. Она используется для душевых, питьевых фонтанчиков, для аварийных ванн в местах возможного поражения кислотами или щелочами. Воду питьевую запрещено использовать в промышленных целях. На всех местах, где есть питьевые фонтанчики или краны должны быть надписи "Вода питьевая".

ВОДА ПОЖАРНАЯ

Вода пожарная подведена к пожарным рукавам или гидрантам, обеспечивающим необходимое давление. Требования технологического характера к такой воде отсутствуют. К пожарным рукавам и гидрантам должен быть свободный доступ.

ВОДА ХИМОЧИЩЕННАЯ

Особое значение в производстве двуокиси титана пигментной имеет вода химочищенная. Ввиду того, что, начиная с гидролиза и до конденсаторов микропомола продукта, вода непосредственно контактирует с продуктом, ее состав и рН влияют на качество готового продукта.

Солевые примеси воды химочищенной влияют на пасту ГДТ, содержащую в своем составе до 60 % воды. Все ее соли попадают в двуокись титана после прокалки и полностью остаются в готовом продукте.

Вода химочищенная должна отвечать следующим требованиям:

– солесодержание, мг/кг, не более	140
– рН в пределах	6,5-7,5
– взвешенные частицы должны отсутствовать	
– массовая доля железа, мг/кг, не более	0,2

Особое значение имеет рН при отмывке ГДТ на стадии «белой» фильтрации. Трехвалентное железо, которое появляется в растворах при отсутствии трехвалентного титана и контакта двухвалентного

железа с кислородом воздуха, начинает гидролизываться до $Fe_2(OH)_3$ при pH 1,8-2,0. В среде с pH более 2 гидролиз ускоряется.

На барабанных вакуум-фильтрах при шестистадийной фильтрации и периодической репульпации пульпы, орошение пасты ГДТ на поверхности фильтра (с доступом кислорода при pH воды даже в пределах 6,5-7,5) способствует местному образованию среды с pH более 2, при котором образуется гидроокись трехвалентного железа, что усложняет его отмывку и ухудшает качество продукта.

Вода химочищенная с pH выше 7 оказывает существенное влияние на стадии поверхностной обработки двуокиси титана, на приготовление пульпы перед отстойными центрифугами, изменяя вязкость растворов, что ухудшает их фильтруемость и классификацию на центрифугах.

ПАР

Одним из энергоносителей является пар.

ПАР ВЛАЖНЫЙ

Используется для глухого (в змеевиках) и острого (непосредственно в среду) подогрева растворов, воды, отопления, для парозжекторных установок на вакуум-выпарке, вакуум-кристаллизации.

В зависимости от места использования его давление регулируется от 0,2 до 1,1 МПа. Особое внимание необходимо уделять стабильности давления пара на парозжекторных насосах, т.к. колебания давления пара приводят к нарушению технологического режима.

При использовании пара после длительных остановок оборудования необходимо помнить о возможном скоплении конденсата в трубах. В длинных коммуникациях и при большом диаметре труб скопление конденсата может повлиять на технологический процесс, например, при разложении титаносодержащего сырья.

Перегретый пар используется на микропомоле продукта в пароструйных мельницах. Давление и температура пара на этом участке должны всегда соответствовать нормам технологического режима. При струйном помоле это давление – от 1,0 до 2,0 МПа. Если давление пара ниже 1,0 МПа, то помола продукта не происходит. При температурах пара ниже норм технологического режима возможна его конденсация и залипание продуктом всей системы.

ГЛАВА 3

ОСНОВНЫЕ СТАДИИ ПРОИЗВОДСТВА ДВУОКСИ ТИТАНА ПИГМЕНТНОЙ СУЛЬФАТНЫМ СПОСОБОМ

3.1 ПРИЕМ, СУШКА И РАЗМОЛ ТИТАНОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Отечественное титаносодержащее сырье (ильменитовый концентрат или титаносодержащий шлак) на предприятие должно поступать в соответствии с ГОСТом или ТУ; импортное сырье – в соответствии с сертификатом или контрактными требованиями. Заказчик, принимая сырье, проверяет его качество и сохранность при перевозке.

Методики контроля поступающего сырья должны быть согласованы между поставщиком и заказчиком во избежание расхождения в определении показателей качества сырья.

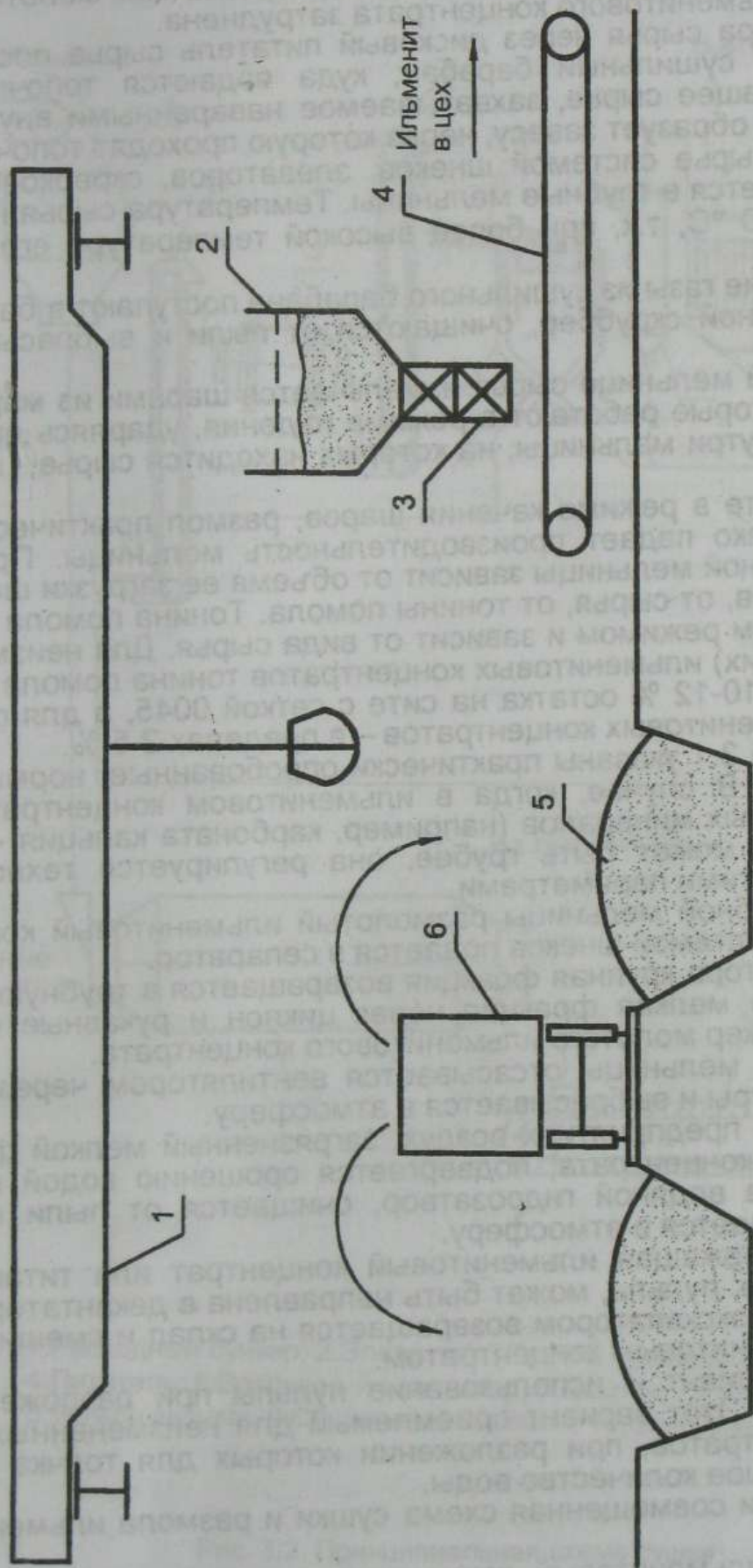
Серьезного внимания требует к себе выгрузка сырья из вагонов, складирование однородного сырья, приготовление шихты.

Титаносодержащее сырье поступает в основном в крытых вагонах, минераловозах, цементовозах. Влажность сырья (не более 1,5 %) позволяет сохранять его сыпучесть и складирование.

Склады должны быть закрытыми, во избежание уноса ильменитового концентрата ветром или попадания его под дождь.

Принципиальная схема выгрузки показана на рис.3.1.

Вагон устанавливается на эстакаде и разгружается в траншеи. Из траншей при помощи грейферного крана ильменитовый концентрат подается в бункер. В бункере установлена крупная сетка с ячейкой 100×100 мм, вибратор, в нижней части – дисковый питатель, через который сырье подается на систему транспортеров, а с их помощью – в приемный бункер цеха сушки и размола ильменитового концентрата. На крупных предприятиях устанавливают вагоноопрокидыватели, на некоторых, где сырье доставляется морскими судами, возможна подача транспортерами с места выгрузки в прицеховые склады. На отдельных предприятиях предпринимались попытки установить пневмотранспорт на подаче немолотого ильменитового концентрата с приемного склада до цеховых бункеров или силосов. Ильменитовые концентраты – абразивный материал. Для их движения по трубопроводу требуется высокое давление и соответствующая скорость воздуха. Пневмотранспорт быстро выходит из строя из-за абразивного износа трубопроводов. Молотый ильменитовый концентрат россыпного происхождения менее абразивный и его можно подавать в систему при помощи пневмотранспортера. Молотый ильменитовый концентрат коренных месторождений, типа норвежского, обладает более высокой абразивностью. Для его транспортировки пневмотранспортом необходимы трубы каменного литья.



1.Грейферный кран; 2.Приемный бункер; 3.Питатель; 4.Ленточный транспортер;
5.Склад сырья; 6.Ж/д вагон.

Рис. 3.1 Принципиальная схема приема сырья и его подачи в цех

Сушка и размол титаносодержащего сырья в производстве двуокиси титана пигментной производится в случае содержания влаги в нем более 1,5 %, при которой транспортировка как молотого, так и немолотого ильменитового концентрата затруднена.

Из бункера сырья через дисковый питатель сырье поступает во вращающийся сушильный барабан, куда подаются топочные газы. Титаносодержащее сырье, захватываемое наваренными внутри барабана ребрами, образует завесу, через которую проходят топочные газы. Высушенное сырье системой шнеков, элеваторов, скребковых транспортеров подается в трубные мельницы. Температура сырья не должна превышать 150 °С, т.к. при более высокой температуре его качество изменяется.

Отходящие газы из сушильного барабана поступают в батарейный циклон и водяной скруббер, очищаются от пыли и выбрасываются в атмосферу.

В трубной мельнице сырье измельчается шарами из марганцовистой стали, которые работают в режиме падения, ударяясь при этом о бронеплиты внутри мельницы, на которых находится сырье, и измельчают его.

При работе в режиме качения шаров, размол практически отсутствует или резко падает производительность мельницы. Производительность трубной мельницы зависит от объема ее загрузки шарами, от диаметра шаров, от сырья, от тонины помола. Тонина помола задается технологическим режимом и зависит от вида сырья. Для неизменных (типа норвежских) ильменитовых концентратов тонина помола находится в пределах 10-12 % остатка на сите с сеткой 0045, а для сильноизменяемых ильменитовых концентратов – в пределах 2-5 %.

В таблице 3.1 указаны практически опробованные нормы тонины помола сырья. В случае, когда в ильменитовом концентрате много легковскрываемых минералов (например, карбоната кальция - CaCO_3), тонина помола может быть грубее, она регулируется технологом в сочетании с другими параметрами.

После трубной мельницы размолотый ильменитовый концентрат элеватором и системой шнеков подается в сепаратор.

Из сепаратора крупная фракция возвращается в трубную мельницу на домол, а мелкая фракция через циклон и рукавные фильтры поступает в бункер молотого ильменитового концентрата.

Воздух из мельницы отсасывается вентилятором через циклон, рукавные фильтры и выбрасывается в атмосферу.

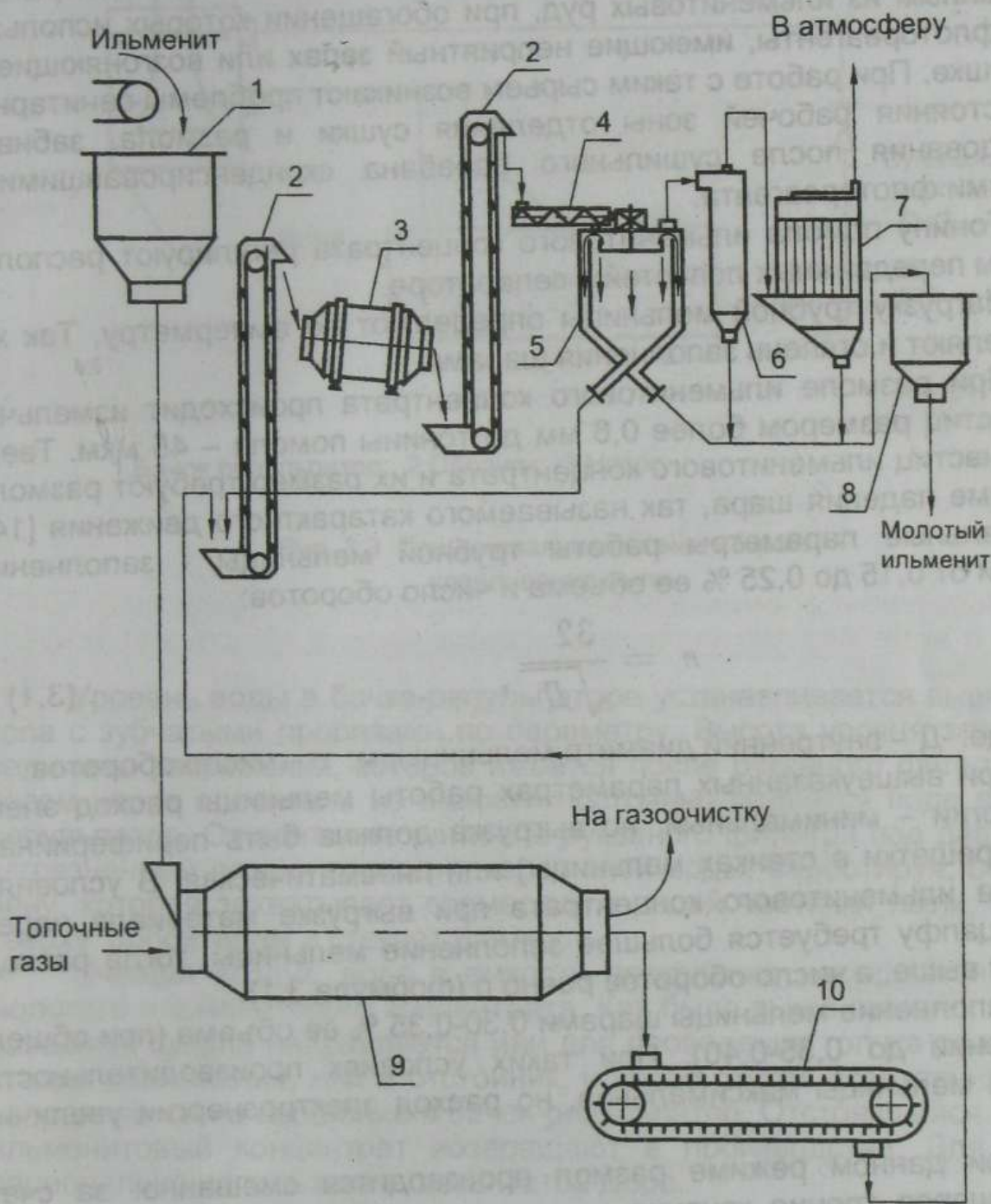
На многих предприятиях воздух, загрязненный мелкой фракцией ильменитового концентрата, подвергается орошению водой или пропускается через водяной гидрозатвор, очищается от пыли и только потом выбрасывается в атмосферу.

Вода, содержащая ильменитовый концентрат или титаносодержащий шлак, т.е. пульпа, может быть направлена в декантатор, откуда плотный осадок экскаватором возвращается на склад и смешивается с исходным ильменитовым концентратом.

Второй вариант – использование пульпы при разложении для толчка реакции. Этот вариант приемлемый для неизменяемых ильменитовых концентратов, при разложении которых для толчка реакции требуется большое количество воды.

Возможна и совмещенная схема сушки и размола ильменитового концентрата.

Молотый ильменитовый концентрат и титаносодержащий шлак обладают большой текучестью, поэтому необходима хорошая герметизация оборудования.



1. Расходный бункер; 2. Элеватор; 3. Трубная мельница;
 4. Питатель; 5. Воздушный сепаратор; 6. Циклон; 7. Рукавный фильтр;
 8. Бункер выдачи; 9. Сушильный барабан; 10. Скребокый транспортер.

Рис. 3.2 Принципиальная схема сушки и размола сырья

На рисунке 3.2 приведена принципиальная схема сушки и размола титаносодержащего сырья.

Особое внимание следует уделять ильменитовым концентратам, полученным из ильменитовых руд, при обогащении которых используются флотореагенты, имеющие неприятный запах или возгоняющиеся при сушке. При работе с таким сырьем возникают проблемы санитарного состояния рабочей зоны отделения сушки и размола, забивки оборудования после сушильного барабана сконденсировавшимися потоками флотореагента.

Тонину помола ильменитового концентрата регулируют расположением передвижных лопастей в сепараторе.

Нагрузку трубной мельницы определяют по амперметру. Так же определяют и степень заполнения шарами.

При размоле ильменитового концентрата происходит измельчение частиц размером более 0,6 мм до тонины помола – 45 мкм. Твердость частиц ильменитового концентрата и их размер требуют размола в режиме падения шара, так называемого катарактного движения [14]. Оптимальные параметры работы трубной мельницы - заполнение шарами от 0,15 до 0,25 % ее объема и число оборотов:

$$n = \frac{32}{\sqrt{D}}, \quad (3.1)$$

где: D – внутренний диаметр мельницы, м; n – число оборотов.

При вышеуказанных параметрах работы мельницы расход электроэнергии – минимальный, но выгрузка должна быть периферийная (через решетки в стенках мельницы) или пневматическая. В условиях размола ильменитового концентрата при выгрузке материала через полу цапфу требуется большее заполнение мельницы, тогда расход энергии выше, а число оборотов равно n (формула 3.1).

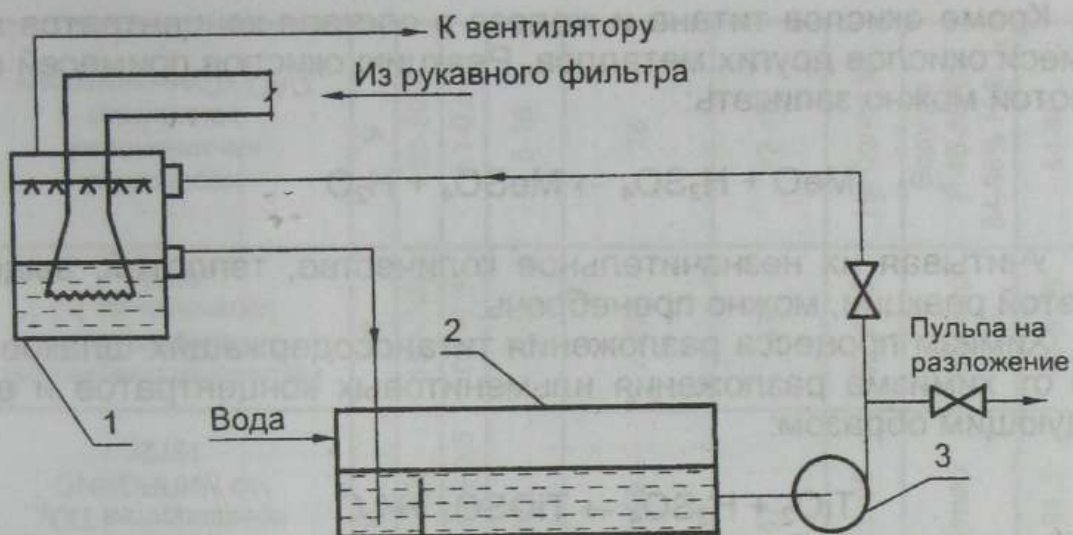
Заполнение мельницы шарами 0,30-0,35 % ее объема (при общем заполнении до 0,35-0,40). При таких условиях производительность трубной мельницы максимальная, но расход электроэнергии увеличивается.

При данном режиме размол производится смешанно: за счет ударов шаров, трения, качения.

Во избежание пыления мельница должна работать под разрежением.

При размоле сырья с размером частиц от 1 мм до 45 мкм рациональнее работать трубной двухкамерной мельницей. В первой камере размол происходит за счет удара и раздавливания между шарами, во второй – за счет раздавливания и истирания. При этом диаметр размольных тел в первой камере больше, чем во второй [14].

На рис. 3.3 показана принципиальная схема мокрой очистки воздуха после рукавного фильтра. Установка прошла промышленные испытания и показала хорошие результаты очистки воздуха от пыли молотого сырья.



1. Бачок репульпатор; 2. Сборник; 3. Насос.

Рис. 3.3 Принципиальная схема мокрого улавливания пыли

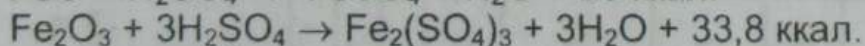
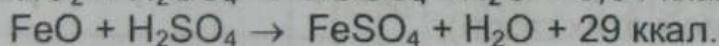
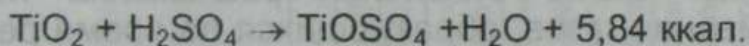
Уровень воды в бачке-репульпаторе устанавливается выше колокола с зубчатыми прорезами по периметру. Высота уровня зависит от величины разрежения, которое имеется после рукавного фильтра. Насосом через ороситель из емкости постоянно подается вода в бачок-репульпатор. От вентилятора после рукавного фильтра под давлением загрязненный воздух проходит через слой воды, барботируя, образует пену, которая захватывает совместно с водой частички пыли, гасится сверху оросителем и стекает в емкость.

Очищая воздух, вода в емкости постепенно насыщается пылью молотого ильменитового концентрата. Как было выше сказано, образовавшаяся пульпа направляется или для проведения толчка реакции на стадии разложения, или в отстойник, и после отстоя осветленная вода направляется на орошение в бачок-репульпатор. Отстоявшийся мокрый ильменитовый концентрат возвращают в производство. Для отстоя рационально использовать декантатор Дора.

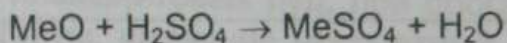
3.2 РАЗЛОЖЕНИЕ

Разложение титаносодержащего сырья заключается в том, что при воздействии серной кислотой и при высокой температуре большая часть всех составляющих сырье окислов переходит в водорастворимые соли, из которых становится возможным выделить соединения титана.

Химизм процесса разложения ильменитовых концентратов [11]:

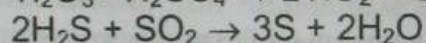
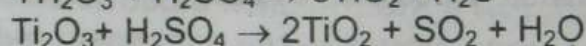
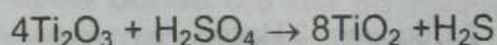
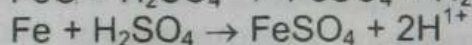
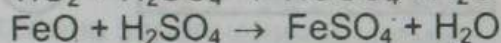


Кроме окислов титана и железа в составе концентратов имеются примеси окислов других металлов. Реакцию окислов примесей с серной кислотой можно записать:



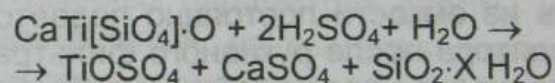
Учитывая их незначительное количество, теплотой, выделяемой при этой реакции, можно пренебречь.

Химизм процесса разложения титаносодержащих шлаков отличается от химизма разложения ильменитовых концентратов и выглядит следующим образом:



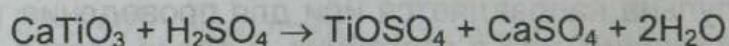
Выделение элементарной серы наблюдается в реакторах разложения в виде желтого порошкообразного налета на стенках конуса и выхлопных труб.

При разложении сфена (разновидность минералов титаносодержащего сырья) протекает следующая реакция [11]:



Смесь гипса (CaSO_4) и кремнезема (SiO_2) отрицательно сказывается на фильтрации и осветлении растворов титанилсульфата.

Аналогичным образом реагирует и перовскит:



Именно по причине ухудшения фильтруемости растворов сфен и перовскит являются нежелательными примесями в ильменитовом концентрате.

Ввиду того, что ильменитовые концентраты отличаются между собой по степени измененности, минералогическому составу, технологический режим разложения серной кислотой каждого из них различный.

В прилагаемой таблице 3.1 показаны проверенные в производствах двуокиси титана предприятий Украины и зарубежных фирм технологические режимы разложения различных ильменитовых концентратов и титаносодержащих шлаков.

Принципиальная схема отделения разложения показана на рис.3.4 (без улавливания газов, образующихся во время реакции) и на рис.3.5 (с улавливанием этих газов).

Таблица 3.1 – Нормы технологического режима разложения различных ильменитовых концентратов

№ п/п	Параметры технологического режима разложения ильменитовых концентратов	Виды сырья						
		Иршинский ильменитовый концентрат ГАО «Титан» 1999г.	Иршинский ильменитовый концентрат 1963г.	Пусковой технологический реламент производства TiO ₂ на ОАО «Сумихипром» 1963г.	Постоянный технологический реламент производства TiO ₂ на ОАО «Сумихипром» 1968г.	Проверка технологии производства TiO ₂ ЧФ НИПРОНС 1972г.	Иршинский Лемнинский концентрат соотношения 1:1 1973г.	Норвежский ильменитовый концентрат ОАО «Сумихипром»
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	Температура сушки, °С	-	Не более 130	Не более 150	150-200	150-200	150-200	150-200
2.	Влага, %	0,1-0,5	Не более 0,5	0,1-0,5	0,1-0,5	Не более 0,5	0,1-0,5	0,1-0,5
3.	Тонина помола 45 мкм, остаток на сите, %	2-3	2-4,5	3,0	-	2-5	2-5	5-10
4.	Количество титаносодержащего шлама или ильменитового концентрата на одну операцию, т	27	28	28-30	27	28-29	27	28
5.	Количество серной кислоты (МНГ) на одну операцию, т	49,5	42	45-50	42-47	47	47	42-46
6.	Начальная концентрация серной кислоты, %	94,4-95,3	91-92	90	92,5-94,5	93,5-95	93,5-95	Не более 92
7.	Вода на «толчок», т до концентрации H ₂ SO ₄ , %	-	85%- H ₂ SO ₄	83-84%- H ₂ SO ₄	86-88%- H ₂ SO ₄	1,5+пар	0,5+пар	Воду до t° 45-50°C; 84-86% H ₂ SO ₄
8.	Конечная концентрация H ₂ SO ₄ , %	92	85+5	83-84	86-88	90-91,5	90-91,5	84-86
9.	Подогрев паром до температуры, °С	-	-	-	75-82	Регл.90-100 Факт.60-70	95-100	Самоподогрев. 75-80

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
10.	Давление пара, МПа	-	Не менее 0,25	-	Не менее 0,25	0,25	0,25	0,25
11.	Температура главной реакции, °С	-	170-200	200	180-200	180-200	180-200	170-200
12.	Время главной реакции, мин.	25	18-25	-	-	Регл.7-12 Факт.35	Регл.7-12 Факт.35	-
13.	Расход воздуха для реакции, м ³ /час	-	-	Перемешивание	Перемешивание	Перемешивание	Перемешивание 15мин	Перемешивание 15мин 1700-1900
14.	Воздух на продувку, м ³ /час	-	-	-	-	-	-	2500-3000
15.	Время продувки, сек	-	-	-	-	-	-	5-10
16.	Воздух при выревании, м ³ /час	-	Незначительное кол-во	Незначительное кол-во	200-300	200-300	Незначит-е кол-во	Незначит-е кол-во
17.	Выревание, час	3	1	1-2	1-2	1-2	1-2	2
18.	Охлаждение, час	-	0,5-1	-	1-1,5	-	-	1-1,5
19.	Температура после охлаждения, °С	-	65-70	60-70	75	-	Не более 90	80-70
20.	Воздух на охлаждение, м ³ /час	-	-	-	1500-3000	-	-	2500-3000
21.	Серная кислота на плав (МНГ), т	Подкисленная вода	1р-1 2р-3,5-3	-	1р-1 2р-3	-	1р-2,5 2р-2,7	2-4 гидр. кис.
22.	Вода на выщелачивание, м ³	110	До рабочего объёма	До рабочего объёма	До рабочего объёма	До рабочего объёма	До рабочего объёма	110-115
23.	Время выщелачивания, час	-	7-8	-	7	-	7	5-7
24.	Воздух для выщелачивания, м ³ /час	-	-	-	-	-	-	2000-2500
25.	Плотность раствора, г/см ³	1,480-1,500	48-48Be	57-60Be	1,489-1,500	1,480-1,500	1,480-1,490	1,480-1,510
26.	Отношение H ₂ SO ₄ / ильменит	1,83	1,5	-	1,55-1,74	1,67-1,62	1,74	1,5-1,64
27.	Выход по TiO ₂ на разложении, %	95-96,6	-	-	-	96	-	Не менее 95

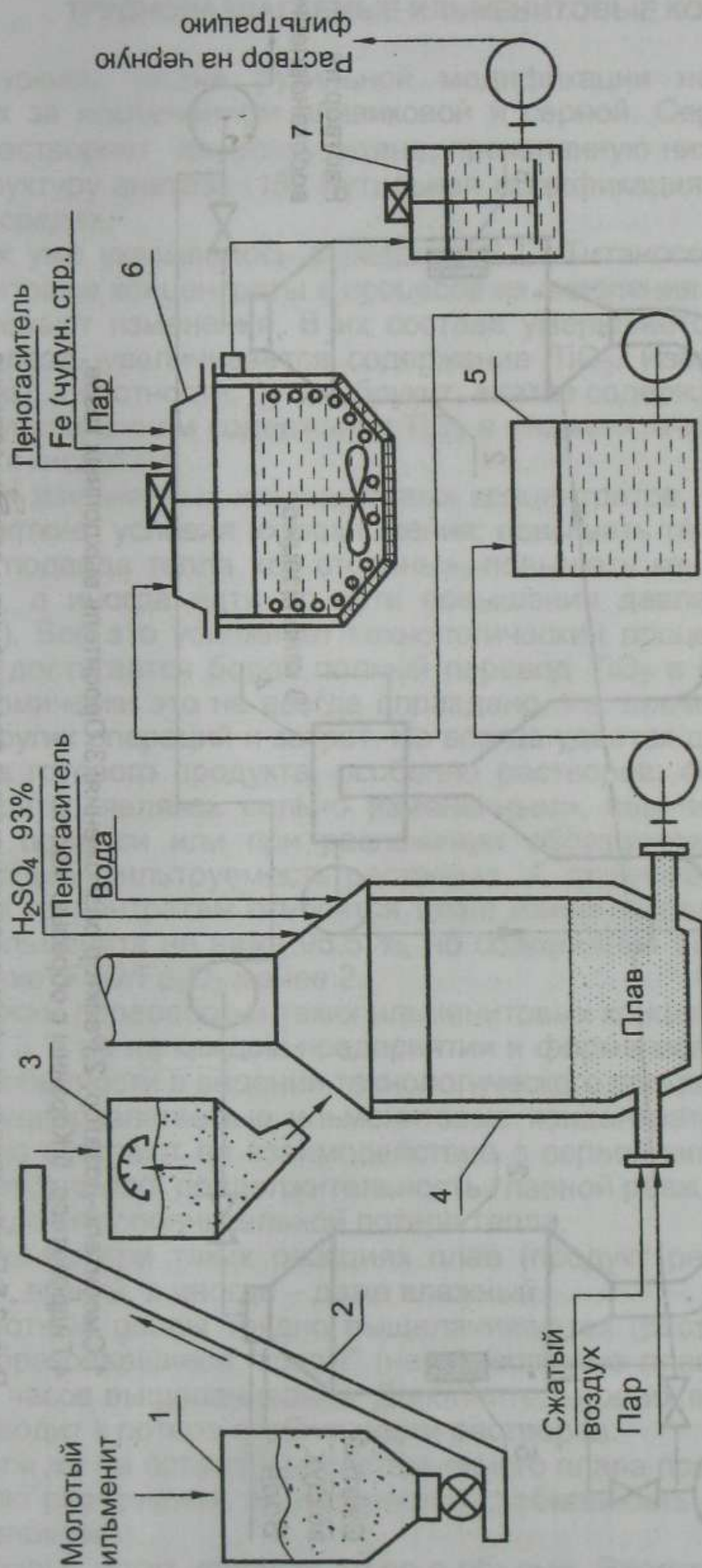
Продолжение таблицы 3.1

№ п/п	Параметры технологического режима разложения ильменитовых концентратов	Виды сырья						
		Норвежский ильменитовый концентрат в Польше 1987г.	Норвежский ильменитовый концентрат в Чехословакии 1992г.	Технологический регламент на производство TiO_2 из ильменитового концентрата на ОАО «Сумихипром» 1999г.	Канадский титаносодержащий шлак 1983г.	Запорожский титаносодержащий шлак 1989г.	Иршнский-Вольногорский 1:1 ОАО «Сумихипром» 1999г.	Вольногорский обесхромленный ильменитовый концентрат ОАО «Сумихипром» 1998г.
1	2	10	11	12	13	14	15	16
1.	Температура сушки, °С	100+15	100+15	150-200	150-200	Не более 150	-	-
2.	Влага, %	-	Не более 0,5	Не более 0,5	0,5	0,5	0,1-0,5	0,1-0,5
3.	Тонина помола, %, мкм	-	-	5	5,0	5	2-5	2-5
4.	Количество титаносодержащего шлака или ильменитового концентрата на одну операцию, т	27-30	28	27-28	25-28	27-28	31	28-29
5.	Количество серной кислоты (МНГ) на одну операцию, т	43-45	43-45	46-48	38-42	45-48	52	50
6.	Начальная концентрация серной кислоты, %	91-92	91,5-92	Не менее 94	94	Не менее 94	94-94,3	94-94,2
7.	Вода на «толчок», т до концентрации H_2SO_4 , %	84,6% H_2SO_4	82-84% H_2SO_4	1,5-3,5 + пар	90%- H_2SO_4 , + пар	92,5%- H_2SO_4 , + пар	1,8-1,9 до 50° С	Пар до 130° С
8.	Конечная концентрация H_2SO_4 , %	84,6	82-84	89-90,5	90,1	89-91	91-92	-
9.	Подогрев паром до температуры, °С	-	-	До 90	Пар 120-140	Пар 130-150	Пар + воздух до 80	Пар + воздух до 130
10.	Давление пара, МПа	-	-	-	-	-	-	-

Продолжение таблицы 3.1

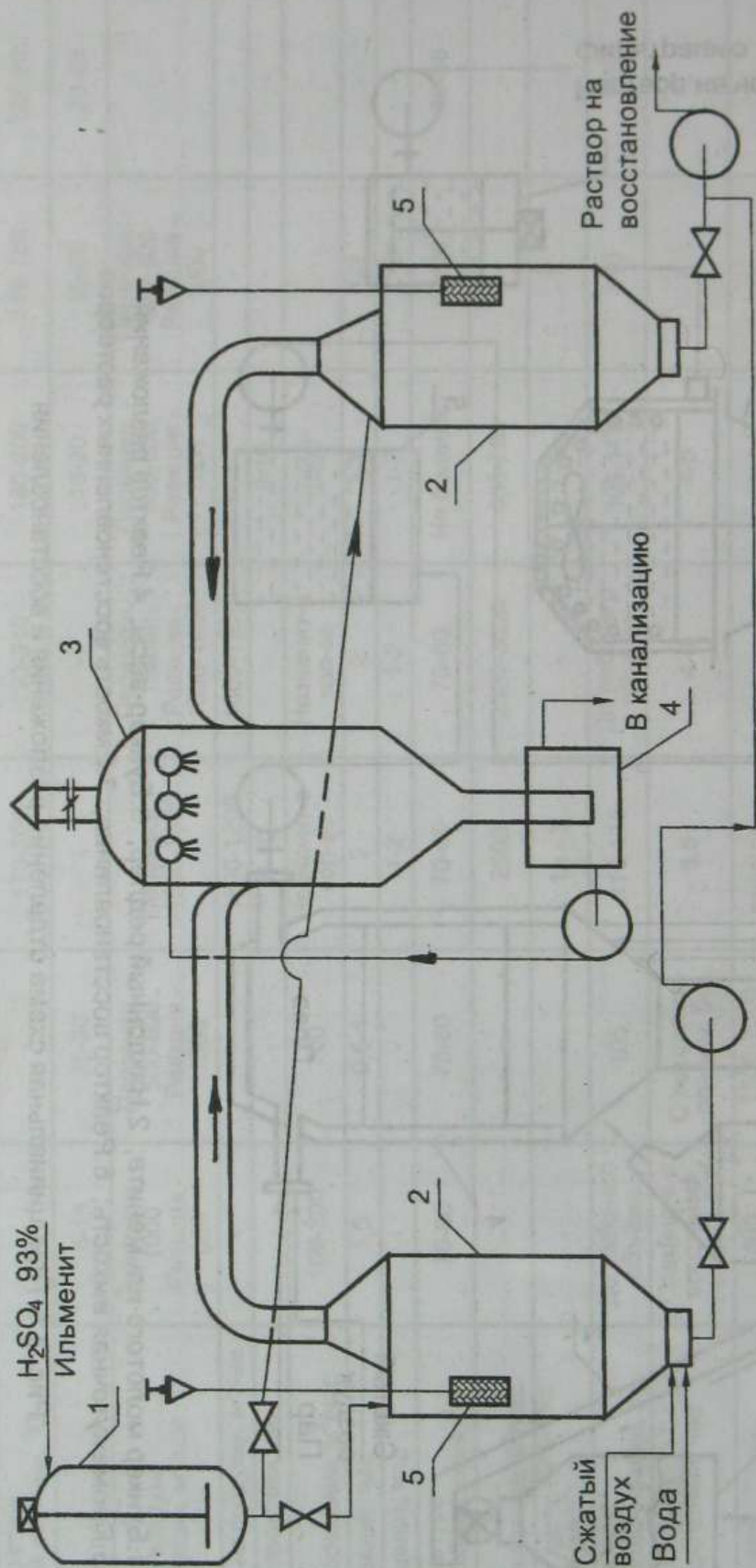
1	2	10	11	12	13	14	15	16
11.	Температура главной реакции, °С	-	-	170-200	190-210	180-200	170-188	186-200
12.	Время главной реакции, мин.	16-18	25-30	-	-	15-20	15-20	20-23
13.	Расход воздуха для реакции, м³/час	Перемеш. - 1000 Реакция - 800	Перемеш. - 500-800 Реакция - 1500	Перемеш. - 1500-1600	Перемеш. - 15мин Реакция - 1500-1600	Перемеш. - 500-600 Реакция - 1000	Перемеш. - 500-600 Реакция - 1000	-
14.	Воздух на продувку, м³/час	-	-	1800-1200	1800-1200	-	-	-
15.	Время продувки, сек	-	-	5-10	-	5-10	-	-
16.	Воздух при вызревании, м³/час	100-200	200	Незначит-е кол-во	Незначит-е кол-во	1000	-	-
17.	Вызревание, час	1,5	0,5-1	2	2	3-4	1-2	-
18.	Охлаждение, час	-	-	1-2	1-2	1-2	1-2	-
19.	Температура после охлаждения, °С	70-80	75-80	70-80	75-80	Не более 90	62-98	78-98
20.	Воздух на охлаждение, м³/час	-	-	2500	2500-3000	500-700	-	-
21.	Серная кислота на плав (МНГ), т	-	-	1р - 3	-	0,5	1	-
22.	Вода на выщелачивание, м³	До рабочего объёма	105	110-115	До рабочего объёма	105-110	110	110
23.	Время выщелачивания, час	Совмещ-е с восстанов-лением, 5-7	С восстанов-лением, 5-7	6,5	4-5	4-5	7	7
24.	Воздух для выщелачивания, м³/час	400 1000*	1500-2000 500-600*	2000-2500	-	800	-	-
25.	Плотность раствора, г/см³	-	-	1,490-1,510	1,500-1,520	1,500-1,550	1,480-1,520	1,450-1,530
26.	Отношение H₂SO₄ / ильменит	1,6-1,53	1,54-1,6	1,64-1,71	1,7	1,75-1,8	1,68	1,79-1,72
27.	Выход по TiO₂ на разложении, %	97,5-98,5	-	Не менее 95	-	-	92,4-95,2	89,6

* - при совмещённом восстановлении



1. Бункер молотого ильменита; 2. Наклонный реддер; 3. Бункер-весы; 4. Реактор разложения; 5. Реактор восстановления; 6. Реактор восстановления; 7. Емкость восстановленных растворов.

Рис. 3.4 Принципиальная схема отделения разложения и восстановления



1.Смеситель-дозатор; 2.Реактор разложения; 3.Ороситель выхлопных газов;
4.Гидрозатвор; 5.Корзины с обрезаю жести.

Рис. 3.5 Принципиальная схема совмещенного разложения и восстановления

ТРУДНОРАЗЛАГАЕМЫЕ ИЛЬМЕНитОВЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ

Двуокись титана рутильной модификации не растворяется в кислотах за исключением плавиковой и серной. Серная кислота медленно растворяет двуокись титана, прокаленную ниже 800 °С и имеющую структуру анатаза [15]. Рутильная модификация более устойчивая во всех средах.

Как уже указывалось в разделе 2.1 «Титаносодержащее сырье» ильменитовые концентраты в процессе их окисления или выветривания претерпевают изменения. В их составе уменьшается количество окислов железа, увеличивается содержание TiO_2 . Известные природные минералы, в частности, рутил, брукит, анатаз содержат до 98 % TiO_2 .

С увеличением содержания TiO_2 в ильмените меняется его устойчивость к кислотам.

Для измененных ильменитовых концентратов необходимо создавать "жесткие" условия их разложения: повышать температуру реакции за счет подвода тепла «со стороны», повышать концентрацию серной кислоты, а иногда идти по пути повышения давления (автоклавный процесс). Все это усложняет технологический процесс. Ужесточением режима достигается более полный перевод TiO_2 в сернокислые соли, но экономически это не всегда оправдано, т.к. влечет за собой усложнение других операций и затрат. Не всегда удается достичь требуемого качества готового продукта, особенно растворов, если ильменитовые концентраты, являясь сильно измененными, еще и содержат хромофорные примеси или при разложении образуются кремнезем, гипс, ухудшающие фильтруемость растворов. К трудноразлагаемым ильменитовым концентратам относятся такие концентраты, в которых содержание ильменита не ниже 95,5 %, но содержание TiO_2 – более 55 % и отношение FeO/Fe_2O_3 менее 2.

Режим переработки таких ильменитовых концентратов приведен в таблице 3.1, но на каждом предприятии и фирме могут быть свои отличия и особенности в ведении технологического процесса.

Трудноразлагаемые ильменитовые концентраты при разложении медленно вступают во взаимодействие с серной кислотой, медленнее выделяется тепло, продолжительность главной реакции увеличивается, а это ведет к дополнительной потере тепла.

Обычно при таких реакциях плав (продукт реакции) получается плотный, вязкий, а иногда – даже влажный.

Плотные плавы трудно выщелачиваются (растворяются) в воде, часто образовавшиеся "козлы" (нерастворимые плавы) остаются даже после 7 часов выщелачивания. Дополнительное их выщелачивание водой приводит к потере стабильности растворов.

Если же на остатках нерастворенного плава проводить очередную операцию разложения, то потеряется стабильность растворов очередного разложения.

"Козлы" могут увеличиваться в объеме. Растворы после выщелачивания таких плавов – беловато-серые или серые. При проверке их стабильности показывают ступенчатую стабильность, т.е. при первых

порциях смешения с водой появляется незначительное помутнение, при дальнейшем разбавлении – обильное помутнение.

Технологический режим разложения заключается в следующем: в реактор (рис.3.4 или рис 3.5) загружается концентрированная серная кислота, количество ее должно быть в 1,5-1,75 раза больше, чем титаносодержащего сырья.

Это отношение зависит от качества сырья. Серная кислота должна иметь температуру не выше 40 °С. Применение холодной серной кислоты потребует большого количества тепла для ее разогрева при реакции, что приведет к снижению эффективности реакционного тепла. Нарушается также постоянство температурного режима от операции к операции.

После подачи серной кислоты в реактор загружается ильменитовый концентрат и подается минимальное количество сжатого воздуха для перемешивания. Конкретно для каждого технологического процесса время перемешивания – разное, и зависит оно от объема реактора, его конструкции, скорости смачиваемости концентрата. Один из процессов показан на графике (рис. 3.6).

На рис.3.5 изображена схема предварительного смешения ильменитового концентрата с серной кислотой в выносном смесителе с мешалкой.

В данном случае часть концентрированной серной кислоты оставляют для промывки кислотой смесителя, после слива пульпы (кислота – концентрат).

Преимущество такого способа загрузки (кислота – концентрат): отсутствие пыления при загрузке молотого ильменитового концентрата, смешение компонентов без подачи сжатого воздуха. Недостаток способа – опасность наступления начала реакции разложения ильменитового концентрата серной кислотой непосредственно в смесителе. Такое явление возможно при применении легковскрываемых ильменитовых концентратов, при высоких температурах серной кислоты и концентрата, при длительной задержке в смесителе ранее смешанных концентрата и кислоты.

Легковскрываемые ильменитовые концентраты, типа иршинского неизменного, норвежского, финского, кусинского и других, требуют более мягкого режима, суть которого заключается в использовании серной кислоты более низкой концентрации. Это наглядно видно в таблице 3.1.

При разложении неизменных ильменитовых концентратов не требуется подогрев реакционной массы, т.к. достаточно тепла реакции, но на толчок реакции требуется больше воды, и конечная концентрация серной кислоты после толчка значительно ниже, чем при «жестком» режиме (таблица 3.1). Плавки получаются рассыпчатые, пористые, табачного цвета, легко выщелачиваются; растворы также имеют табачный цвет. Выщелачивание происходит при более низких температурах, и в конечном итоге достигается максимальное разложение. Отсутствие рутилизированной части ильменита и более «мягкие» условия разложения обеспечивают растворам высокую стабильность, создают запас устойчивости к преждевременному гидролизу солей титанилсульфатов, тем самым обеспечивается качество готового продукта.

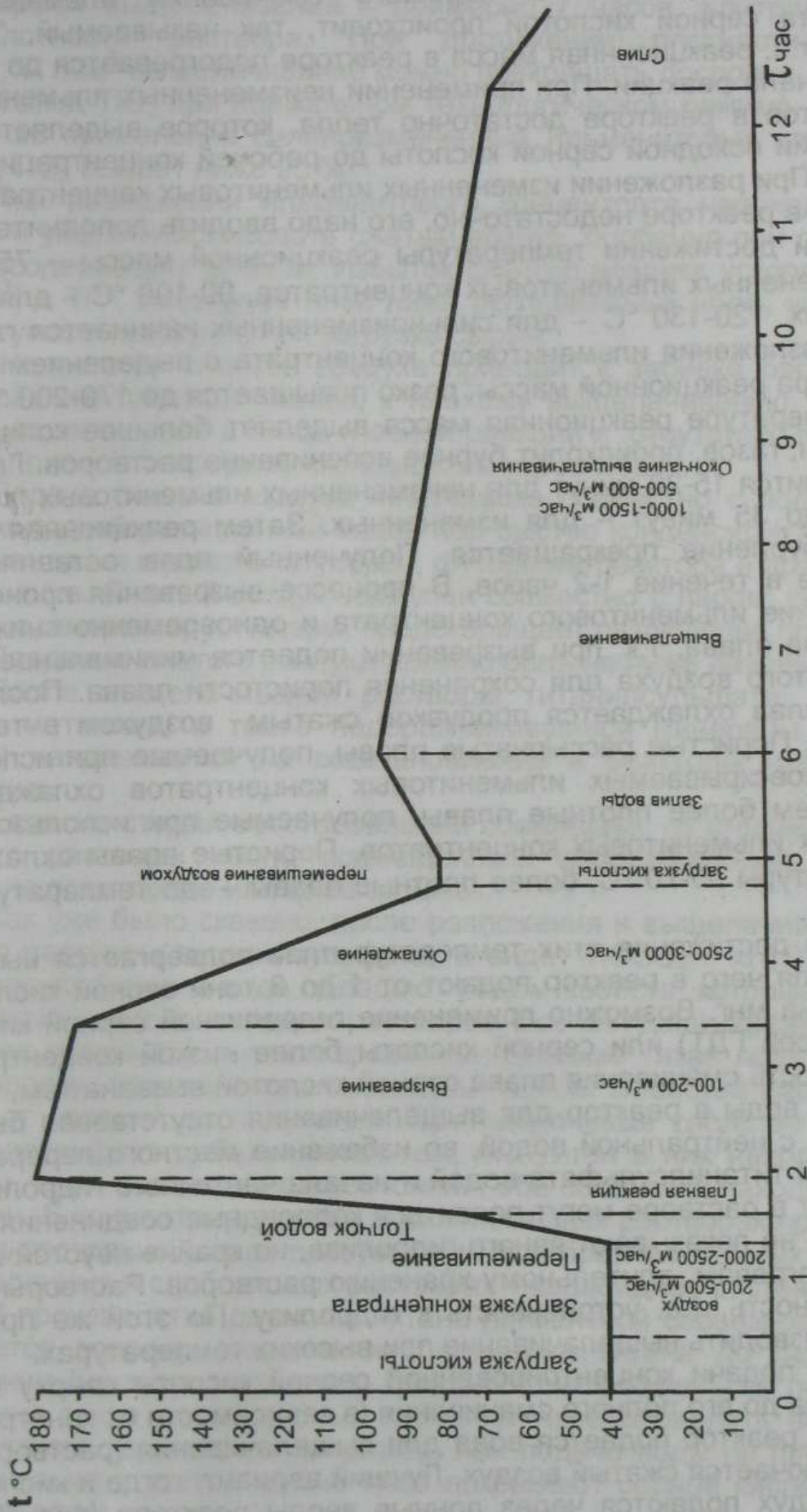


Рис. 3.6 Примерный график разложения неизменённого ильменитового концентрата

После смешивания и хорошего смачивания ильменитового концентрата серной кислотой происходит, так называемый, "толчок реакции", т.е. реакционная масса в реакторе подогревается до температуры начала реакции. При применении неизмененных ильменитовых концентратов в реакторе достаточно тепла, которое выделяется при разбавлении исходной серной кислоты до рабочей концентрации (таблица 3.1). При разложении измененных ильменитовых концентратов такого тепла в реакторе недостаточно, его надо вводить дополнительно с паром. При достижении температуры реакционной массы – 75-80 °С для неизмененных ильменитовых концентратов, 90-100 °С – для малоизмененных, 120-130 °С – для сильноизмененных начинается главная реакция разложения ильменитового концентрата с выделением тепла. Температура реакционной массы резко повышается до 170-200 °С, при такой температуре реакционная масса выделяет большое количество паров воды, газов, происходит бурное вспенивание растворов. Главная реакция длится 15-20 минут для неизмененных ильменитовых концентратов и до 35 минут – для измененных. Затем реакционная масса оседает, бурление прекращается. Полученный плав оставляют на вызревание в течение 1-2 часов. В процессе вызревания происходит доразложение ильменитового концентрата и одновременно снижается температура плава, т.к. при вызревании подается минимальное количество сжатого воздуха для сохранения пористости плава. После вызревания плав охлаждается продувкой сжатым воздухом в течение 0,5-1,5 час. Пористые рассыпчатые плавы, получаемые при использовании легковскрываемых ильменитовых концентратов охлаждаются быстрее, чем более плотные плавы, получаемые при использовании измененных ильменитовых концентратов. Пористые плавы охлаждаются до температуры 65-70 °С, более плотные плавы – до температуры не выше 90 °С.

После достижения этих температур плав подвергается выщелачиванию, для чего в реактор подают от 1 до 3 тонн серной кислоты в пересчете на мг. Возможно применение гидролизной серной кислоты (без примесей ГДТ) или серной кислоты более низкой концентрации. Необходимость смачивания плава серной кислотой вызвана тем, чтобы при заливе воды в реактор для выщелачивания отсутствовал бы контакт плава с нейтральной водой, во избежание местного переразбавления солей титанилсульфата водой и начала частичного гидролиза. В этот момент в растворе могут появиться коллоидные соединения титана, которые не показывают явного гидролиза, но крайне неустойчивы в воде, к перегревам, длительному хранению растворов. Растворы теряют стабильность, т.е. устойчивость к гидролизу. По этой же причине нельзя производить выщелачивание при высоких температурах.

После подачи концентрированной серной кислоты сверху плава или под плав до его полного смачивания (в зависимости от конструкции реактора) в реактор подается вода для выщелачивания (растворения) плава и включается сжатый воздух. Лучший вариант, когда и кислота, и вода, и воздух подаются через донные вводы реактора (рис. 3.7), в этом случае происходит равномерное смачивание и выщелачивание.

Время выщелачивания – примерно 7 часов. Контроль ведется по плотности раствора. При достижении плотности раствора 1,48-1,52 г/см³ выщелачивание можно прекращать досрочно.

Выход TiO₂ при нормальном технологическом режиме – 95-97 %. В случае применения сильноизмененных ильменитовых концентратов выход TiO₂ бывает ниже 95 %.

При разложении ильменитового концентрата необходимо осторожно и умело использовать сжатый воздух, особенно при разложении титаносодержащих шлаков. Избыток сжатого воздуха ускоряет окисление Ti³⁺ в Ti⁴⁺, охлаждает плав ниже регламентных норм, увеличивает брызгоунос и пылеунос при загрузке сырья.

Недостаток сжатого воздуха приводит к забивке барботеров, к образованию плотных плагов, к плохому выщелачиванию, скоплению паров, газов в плаве в конце главной реакции и отсутствие пор в плаве может привести к прорыву скопившихся паров и газа.

Подача сжатого воздуха необходима совместно с подачей пара, т.к. в холодной реакционной массе пар быстро конденсируется, начинается кавитация в районе штуцеров, футеровки реактора и происходит их разрушение. Сжатый воздух, поступая совместно с паром, смягчает кавитацию, амортизирует удары, предотвращает разрушение поверхности.

Давление сжатого воздуха должно быть не ниже давления пара.

После выщелачивания растворы титанилсульфата, сульфатов других металлов, а также недоразложившиеся минералы, ильменит (шлам) направляются на восстановление в реакторы непрерывного действия.

Если же стадия восстановления совмещена со стадией разложения, то растворы после совмещенного восстановления поступают далее на осветление или фильтрацию.

Как уже было сказано, после разложения и выщелачивания получают растворы титанилсульфата в виде TiOSO₄ · xH₂O. Растворы титанилсульфатов в воде обладают рядом свойств, которые отличают их от истинных и коллоидных растворов. Все они дают эффект Тиндаля (признак коллоида), в тоже время при диализе титан проходит через перегородку, проницаемую только для ионов. Свойства растворов зависят от условий их получения. Противоречивые свойства растворов титанилсульфатов объясняются тем, что титан в них находится как в ионном, так и в коллоидном состоянии; оба состояния находятся в равновесии. В концентрированных и сильноокислых растворах преобладает ионное состояние, характеризуемое многообразием ионных форм, а в разбавленных и слабоокислых растворах – коллоидное состояние [15].

В производстве двуокиси титана пигментной серьезное внимание уделяется вопросу сохранения соединений титана до гидролиза, в состоянии близком к ионному. Для этого необходимо не перегревать растворы выше регламентных норм, не переразбавлять водой даже «контактного характера», например, при подаче воды на плав для выщелачивания и с этой целью плавы покрывают серной кислотой перед подачей воды.

Принцип необходимости не перегревать растворы и не переразбавлять водой сохраняется до гидролиза. Во многих случаях можно избежать местного переразбавления путем замедленной подачи воды на

выщелачивание и то только после заранее введенной серной кислоты. Подача кислоты, воды и воздуха через ложное днище в данном случае является лучшим вариантом.

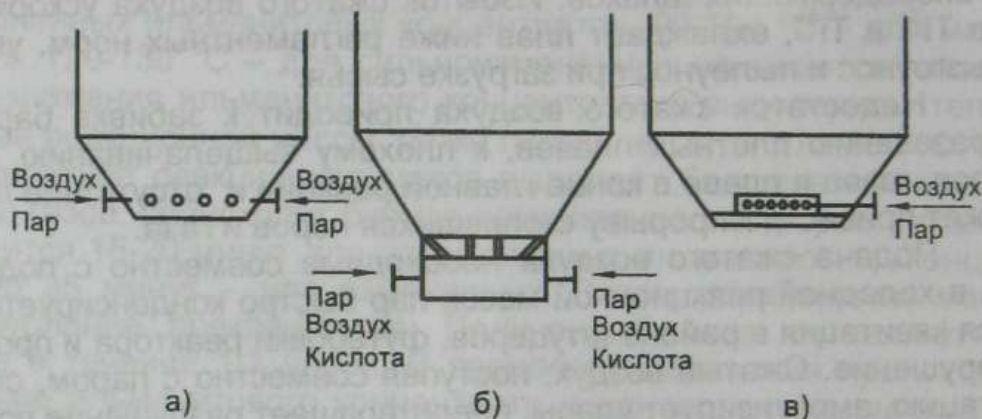


Рис. 3.7 Различные способы подачи воды, пара, воздуха на выщелачивание

В таблице 3.1 и на рис. 3.8 показан примерный режим разложения титаносодержащих шлаков. Размол, разложение титаносодержащих шлаков производится на том же оборудовании, что и переработка ильменитовых концентратов. Отличия в технологических режимах производства двуоксида титана с использованием двух видов сырья показаны в таблице 3.1 и на графике (рис. 3.8). Растворы после выщелачивания титаносодержащего шлакового плава более стабильные и чистые по содержанию хромоформных примесей, так как электроплавка титановых концентратов позволяет удалить до 90 % такой вредной примеси как окись хрома [11].

Использование титаносодержащих шлаков позволяет снизить расход серной кислоты, исключить из технологии операции восстановления, вакуум-кристаллизации, удаления железного купороса и частично уменьшить упарку растворов.

В титаносодержащих шлаках отсутствует окись железа (Fe_2O_3) и содержится минимальное количество закиси железа (FeO), поэтому при разложении такого сырья серной кислотой, реакция идет медленнее из-за недостатка количества тепла для начала реакции между TiO_2 и серной кислотой; необходим подогрев реакционной массы паром до температуры выше 135°C . Исходная концентрация серной кислоты выше 95 % и конечная концентрация ее после толчка так же выше, чем при использовании в качестве сырья ильменитовых концентратов.

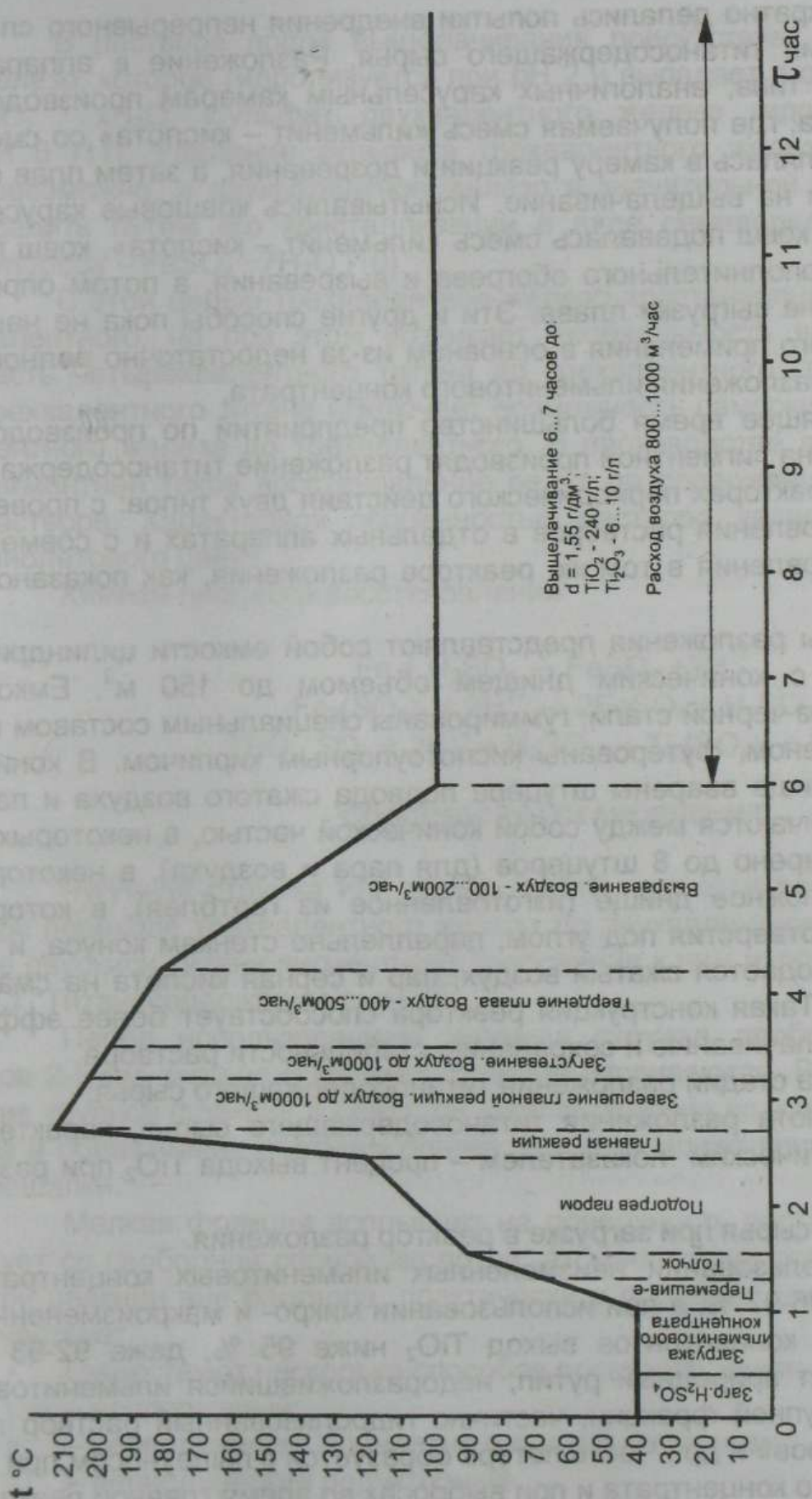


Рис. 3.8 Примерный график разложения титансодержащего шлака

НЕПРЕРЫВНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ

Неоднократно делались попытки внедрения непрерывного способа разложения титаносодержащего сырья. Разложение в аппаратах карусельного типа, аналогичных карусельным камерам производства суперфосфата, где получаемая смесь «ильменит – кислота» со смесителя направлялась в камеру реакции и дозревания, а затем плав срезался ножами на выщелачивание. Испытывались ковшовые карусели, где в каждый ковш подавалась смесь «ильменит – кислота», ковш проходил зону дополнительного обогрева и вызревания, а потом опрокидывался в зоне выгрузки плава. Эти и другие способы пока не нашли промышленного применения в основном из-за недостаточно полного и стабильного разложения ильменитового концентрата.

В настоящее время большинство предприятий по производству двуокиси титана пигментной производят разложение титаносодержащего сырья в реакторах периодического действия двух типов: с проведением восстановления растворов в отдельных аппаратах и с совмещением восстановления в том же реакторе разложения, как показано на рис. 3.4 и 3.5.

Реакторы разложения представляют собой емкости цилиндрической формы с коническим днищем объемом до 150 м^3 . Емкости изготовлены из черной стали, гуммированы специальным составом или полиизобутиленом, футерованы кислотоупорным кирпичом. В коническую часть днища вварены штуцера подвода сжатого воздуха и пара. Реакторы отличаются между собой конической частью, в некоторых по периметру вварено до 8 штуцеров (для пара и воздуха), в некоторых установлено ложное днище (изготовленное из гартблея), в котором просверлены отверстия под углом, параллельно стенкам конуса, и через которые подается сжатый воздух, пар и серная кислота на смачивание плава. Такая конструкция реактора способствует более эффективному выщелачиванию и сохранению стабильности раствора.

Потери на стадии разложения титаносодержащего сырья:

– неполнота разложения титаносодержащего сырья, характеризующаяся аналитическим показателем – процент выхода TiO_2 при разложении;

– потери сырья при загрузке в реактор разложения.

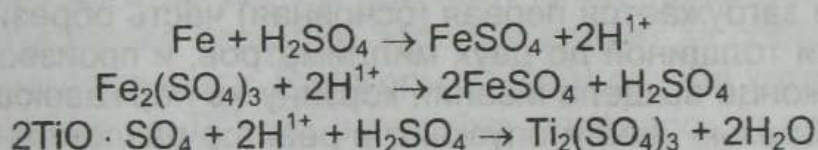
При использовании неизмененных ильменитовых концентратов выход TiO_2 – 96-97 %, а при использовании микро- и макроизмененных ильменитовых концентратов выход TiO_2 ниже 95 %, даже 92-93 %. В шлам уходят природный рутил, недоразложившийся ильменитовый концентрат крупной фракции, частично гидролизированный раствор при вымывке «козлов» и др.. Часть потерь образуется с пылеуносом при загрузке молотого концентрата и при выбросах во время главной реакции. Возможны потери TiO_2 при перекачках растворов через сальниковые уплотнения насосов.

3.3 ВОССТАНОВЛЕНИЕ

В растворе после выщелачивания присутствует трехвалентное железо, которое гидролизуется при pH 2 и выпадает в осадок вместе с $TiO_2 \cdot xH_2O$. Сульфат двухвалентного железа гидрализуется при pH 6 [11]. Удаление сульфата трехвалентного железа из раствора невозможно, а двухвалентное железо в значительной степени можно удалить путем его кристаллизации в виде семиводного железного купороса – $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ [10].

С этой целью трехвалентное железо восстанавливается до двухвалентного, но при этом возникает необходимость восстанавливать часть четырехвалентного титана до трехвалентного, т.к. присутствие трехвалентного титана исключает возможность самоокисления двухвалентного железа до трехвалентного. В производстве двуокиси титана пигментной такое восстановление ведут до содержания 4-6 г/л Ti^{3+} в растворе. Характерной особенностью раствора является появление фиолетового цвета.

Химизм процесса восстановления:



СПОСОБЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Чугунная стружка или обрезь жести являются восстановителями при переходе трехвалентного железа до двухвалентного в производстве двуокиси титана пигментной. Требования к ним изложены в разделе 2.1 "Титаносодержащее сырье".

Перед использованием чугунная стружка дробится до размеров 2-5 мм, мелкая и крупная фракции отсеиваются. Возможно оседание крупной фракции в реакторе восстановления со шламом из раствора и образование плотного осадка, который может привести к поломке мешалки.

Мелкая фракция всплывает на поверхность раствора, где реагирует со свободной серной кислотой; атомарный водород, выделяемый при реакции вне раствора, практически в процессе восстановления не участвует.

Существуют несколько способов восстановления:

- непрерывный;
- периодический совместно с выщелачиванием;
- периодический редукторный.

Предпринимались попытки вести восстановление железа и титана электролитическим способом, но из-за большого расхода электроэнергии этот способ не нашел применения.

Непрерывный способ восстановления был популярен в технологии двуокиси титана пигментной, но из-за ряда недостатков большинство предприятий вернулись к периодическому совмещенному восстановлению с выщелачиванием.

Непрерывный способ восстановления (рис 3.4) производится в реакторах восстановления. Это – цилиндрическая емкость с коническим дном. В емкости размещены свинцовые змеевики для охлаждения растворов водой или подогрева их паром. Охлаждение проводят при перегреве растворов, подогрев – при охлаждении растворов после выщелачивания. Охлаждаются растворы холодной оборотной водой, которую подают в свинцовые змеевики. Реактор снабжен пропеллерной мешалкой, с помощью которой осуществляется интенсивное перемешивание растворов и поддерживается во взвешенном состоянии чугунная стружка. Подача подготовленной чугунной стружки производится со склада ленточным транспортером в бункер готовой чугунной стружки (над реакторами восстановления), а из него – через дисковый питатель в реактор восстановления.

Периодическое совмещенное восстановление растворов в реакторах разложения совместно с выщелачиванием производится пакетированной обрезью жести или обрезками стали. В реактор перед выщелачиванием загружается первая (основная) часть обрезки жести или обрезков стали толщиной до двух миллиметров, и производится выщелачивание. В конце выщелачивания корзину из нержавеющей стали с оставшейся обрезью жести опускают в реактор разложения. При помощи обрезки жести производится дополнительное восстановление Ti^{4+} до необходимых в растворе 2-6 г/л Ti^{3+} (рис. 3.5).

Редукторное восстановление – это циркуляция раствора титанилсульфата через аппарат восстановления, заполненный обрезью жести.

На многих предприятиях отказались от непрерывного способа восстановления и перешли на периодический по следующим причинам:

- при непрерывном восстановлении требуются четыре последовательно установленных реактора с мешалками, редукторами, электродвигателями;
- необходимы змеевики для охлаждения или подогрева растворов;
- не исключены перегревы, приводящие к потере стабильности растворов, особенно, если они содержат большое количество трехвалентного железа;
- чугунная стружка в отличие от обрезки жести, загрязнена формочной землей, грунтовочным составом, маслами и другими примесями, т.к. она является отходом машиностроительной промышленности;
- чугунная стружка содержит значительно больше, чем в обрезках стали, таких вредных примесей, как хром, фосфор, никель, медь и др.;
- мелкая фракция чугунной стружки всплывает на поверхность растворов с пузырьками атомарного водорода, где продолжается ее травление;

– избыток стравленной чугунной стружки повышает вязкость растворов, что способствует ухудшению дальнейшей их очистки;

– необходимо обеспечить реакторы восстановления безопасной системой отсоса водорода и др.

Технологически значительно проще применять периодический режим восстановления совместно с выщелачиванием. При этом режиме использование обрезки жести взамен чугунной стружки позволяет избавиться от загрязнений, значительного количества хромофоров; практически исключаются перегревы растворов. Главное преимущество такого способа восстановления в том, что реакция между железом и серной кислотой протекает внутри раствора, не всплывает на поверхность раствора мелкая фракция обрезки жести, отсутствует избыточное травление железа и восстановление происходит более равномерно.

Технологические требования к процессу восстановления: температура раствора в реакторах при восстановлении не должна превышать 80 °С; восстановленные растворы должны содержать 3-5 г/л Ti^{3+} и не должны быть белесыми.

На практике бывают случаи перевосстановления растворов до содержания 8 и более г/л Ti^{3+} , с последующей корректировкой невосстановленными растворами.

Такая практика негативная, т.к. при получении перевосстановленных растворов допускается перегрев, который влечет за собой частичный гидролиз титанилсульфата. Растворы в таком случае хотя и имеют регламентное содержание Ti^{3+} , но в них уже появилось значительное количество коллоидно-дисперсных частиц TiO_2 . При разбавлении таких растворов невосстановленными, растворы не возвращаются в прежнее состояние, т.к. потеряли свою стабильность, поэтому перегрев не допустим.

В случае каких-либо задержек раствора в реакторе восстановления необходимо прекращать подачу чугунной стружки в реактор, а температуру раствора понижать, подавая воду в змеевики. В процессе реакции восстановления выделяется атомарный водород, который в смеси с воздухом образует взрывоопасную смесь. Пользоваться огнем недопустимо. Все электрооборудование и освещение должны быть во взрывобезопасном исполнении. На многих предприятиях выделяемый атомарный водород из реакторов восстановления удаляют вытяжными вентиляторами из цветного металла.

В случае отрыва лопатки вентилятора (даже алюминиевой) и ее удара о корпус реактора, достаточно теплоты, возникающей при ударе, для воспламенения воздушно-водородной смеси.

Безопасным является эжекционное удаление атомарного водорода сжатым воздухом, при совмещенном же восстановлении с выщелачиванием образуется естественная тяга через выхлопные трубы реакторов разложения. Однако при проведении реакции восстановления

недопустимы ни курение, ни пользование огнем; люки в реакторах разложения должны быть закрыты.

На стадии восстановления прямые потери рабочих растворов титанилсульфата возможны течи через сальники насосов, на транспортных коммуникациях. Косвенные потери могут быть с избыточным шламом чугунной стружки или обрезки жести, с гидрализованными растворами титанилсульфата, образующимися при перегреве.

3.4 ОЧИСТКА «ЧЕРНЫХ РАСТВОРОВ»

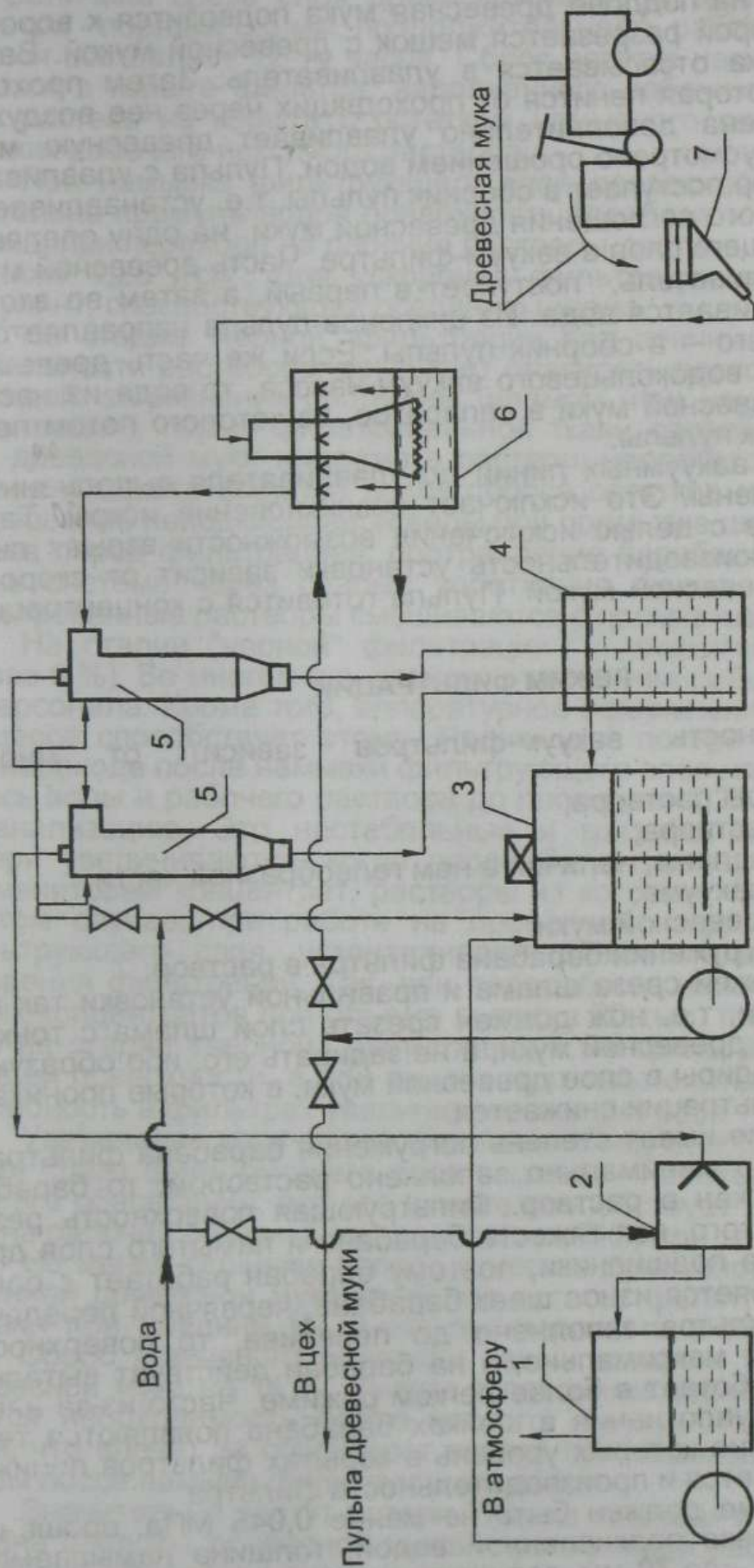
Растворы после стадии восстановления называются "черными", потому что фиолетовый цвет Ti^{3+} и шлам окрашивают раствор в темно-коричневый цвет. Эти растворы загрязнены шламом от недоразложившегося ильменитового концентрата (его рутилизованной части); песком, находящимся в ильменитовом концентрате в свободном виде гелеобразного кремнезема, образовавшегося при разложении сфена; гипсом – при разложении сфена и перовскита; формовочной землей, маслами и др., попадающими с восстановителем.

Особенно вредны примеси гелеобразного кремнезема и рутилизованной части ильменитового концентрата, образующие мелкодисперсную взвесь в растворе; удалить ее весьма трудно даже с использованием коагулянтов.

Растворы, поступающие на последующие операции после восстановления, должны быть прозрачными. Наличие в них шлама и мути недопустимо, т.к. последние на стадии вакуум-кристаллизации железного купороса отрицательно влияют на процесс кристаллизации; на стадии гидролиза титанилсульфата служат неучтенными зародышами продуктов гидролиза и, оставаясь в составе ГДТ до прокалки, загрязняют продукт.

ОЧИСТКА «ЧЕРНЫХ РАСТВОРОВ» С ПОМОЩЬЮ ФИЛЬТРАЦИИ

Для очистки «черных растворов» от шлама используют барабанные вакуум-фильтры. Поверхность фильтра экипируется полипропиленовой сеткой с ячейкой 2,5-3 мм, сверху сетки крепится полипропиленовая сетка-ткань с ячейкой не более 1 мм. На сетку-ткань с помощью вакуума намывается слой древесной муки, через который и производится фильтрация раствора. На поверхности древесной муки задерживается шлам, который срезается ножом совместно со слоем древесной муки, репульпируется речной водой и сбрасывается на станцию нейтрализации. Во внутрь барабана через слой древесной муки просасывается прозрачный раствор, поступающий далее на вакуум-кристаллизацию. Требования к древесной муке изложены в разделе 2.1 "Древесная мука". Пульпа древесной муки готовится по схеме (рис. 3.9).



1.Сепаратор; 2.Вакуум-насос; 3.Сборник пульпы; 4.Гидроциклон; 5.Циклон; 6.Улавливатель;
7.Загрузочная воронка.

Рис. 3.9 Принципиальная схема подготовки пульпы древесной муки

Электрокарой на поддоне древесная мука подвозится к воронке, на сетке-столе которой разрезается мешок с древесной мукой. Вакуумом древесная мука отсасывается в улавливатель. Затем проходит через слой воды, которая пенится от проходящих через нее воздуха и древесной муки; пена дополнительно улавливает древесную муку. Гашение пены предусмотрено орошением водой. Пульпа с улавливателя через гидрозатвор поступает в сборник пульпы, т.е. устанавливается циркуляция до полного поглощения древесной муки на одну операцию намывки фильтрующего слоя в вакуум-фильтре. Часть древесной муки, проскочившая улавливатель, поступает в первый, а затем во второй циклон, куда впрыскивается вода. Из циклонов пульпа направляется в гидрозатвор и из него – в сборник пульпы. Если же часть древесной муки проскочила до водокольцевого вакуум-насоса, то вода из насоса уносит частички древесной муки в сепаратор, из которого потом перекачивается в сборник пульпы.

Коммуникации вакуумных линий до улавливателя выполнены из алюминия и заземлены. Это исключает возникновение искры. Такая система необходима с целью исключения возможности взрыва пыли древесной муки. Производительность установки зависит от скорости подачи мешков с древесной мукой. Пульпа готовится с концентрацией древесной муки 50 г/л.

РЕЖИМ ФИЛЬТРАЦИИ

Производительность вакуум-фильтров зависит от многих факторов:

- от температуры раствора;
- от вязкости раствора;
- от состояния шлама, наличия в нем гелеобразной части;
- от величины вакуума;
- от качества древесной муки;
- от глубины погружения барабана фильтра в раствор;
- от заточки ножей среза шлама и правильной установки так называемого угла атаки, т.е. нож должен срезать слой шлама с тонким слоем фильтрующей древесной муки, а не задирает его, ибо образуются микротрещины, задиры в слое древесной муки, в которые проникает шлам и качество фильтрации снижается.

Особое значение имеет степень погружения барабана фильтра в раствор. Если корыто минимально заполнено раствором, то барабан незначительно погружен в раствор. Фильтрующая поверхность резко сокращается. Кроме того, вся тяжесть барабана и намытого слоя древесной муки давит на подшипники, поэтому барабан работает с большой нагрузкой. Ускоряется износ шеек барабана, червячной передачи. Если же корыто фильтра заполнено до перелива, то поверхность фильтрации работает максимально, а на барабан действует выталкивающая сила и он работает в более легком режиме. Часто из-за нарушения сальникового уплотнения в шейках барабана появляются течи раствора, во избежание которых уровень в корытах фильтров повышается. Тем самым снижается и производительность фильтра.

Вакуум в системе должен быть не менее 0,045 МПа, орошение осадка шлама – только подкисленной водой; толщина намываемого слоя древесной муки – до 70 мм, толщина остаточного намытого слоя определяется прозрачностью раствора, но – не менее 5 мм; температура растворов в корытах вакуум-фильтра должна быть не выше 70 °С и не ниже 60 °С. Выше – растворы теряют свою стабильность, ниже – растет вязкость растворов, падает скорость фильтрации. Кроме того, температура растворов в пределах 60-70 °С должна поддерживаться во

избежание кристаллизации в течение всего процесса отделения шлама. Величина среза слоя древесной муки за один оборот барабана фильтра - порядка 0,5 мм, продолжительность работы одного намывного слоя составляет 12-14 часов. Сброс остатка намывного слоя производится в корыте фильтра, наполненного рабочим раствором. После чего раствор из корыта с остатком намывного слоя направляется в сборник рабочего исходного раствора.

При намывке фильтрующего слоя древесной муки необходимо: тщательно промыть водой поверхность барабана и корыто фильтра от шлама; при переходе на рабочие растворы достичь плотности раствора не ниже $1,28 \text{ г/см}^3$. Для ускорения фильтрации в раствор вводится коагулянт, способствующий оседанию шлама.

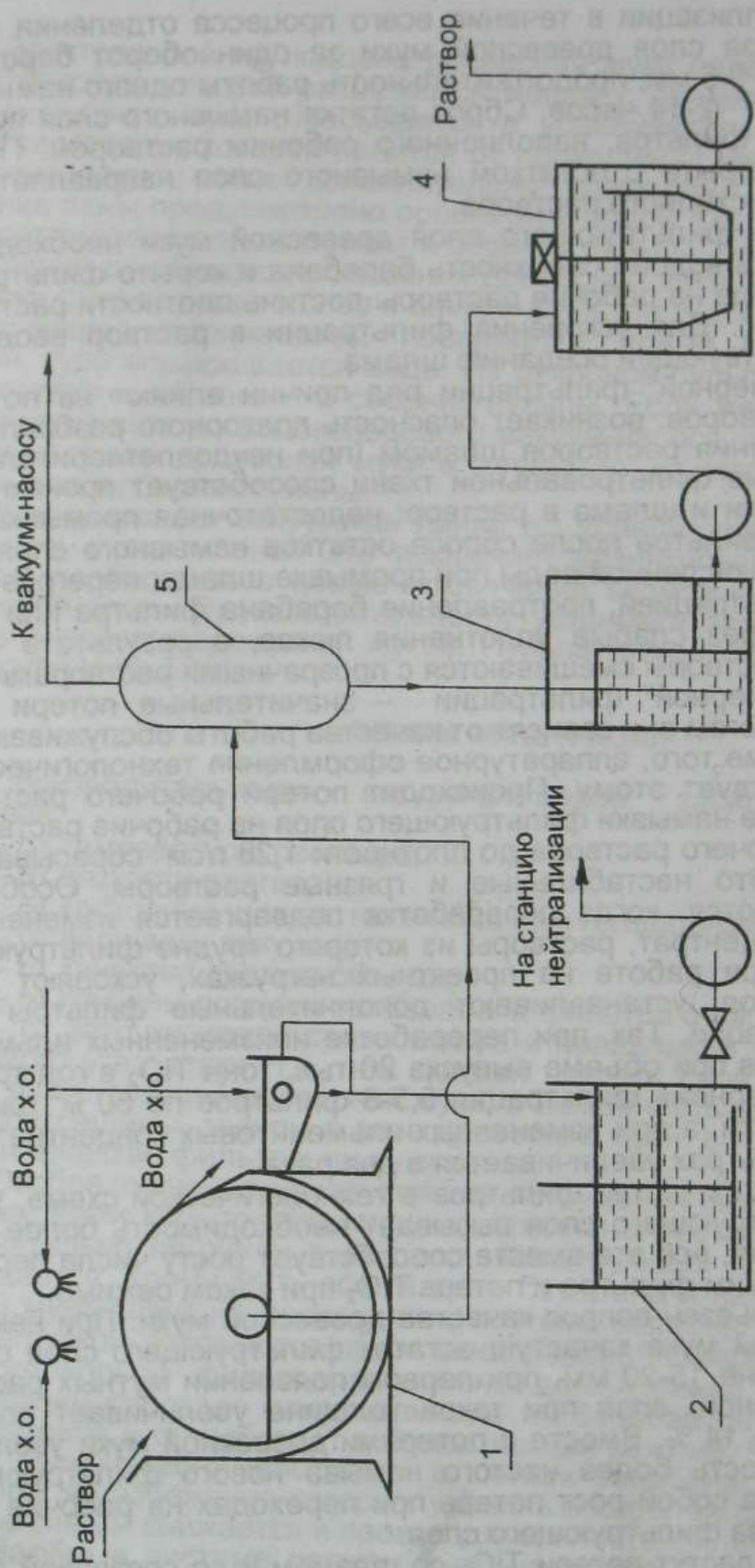
На стадии "черной" фильтрации ряд причин влияют на потерю стабильности растворов: возникает опасность повторного разбавления их водой, загрязнения растворов шламом (при неудовлетворительной фильтрации); порыв фильтровальной ткани способствует проникновению древесной муки и шлама в раствор; недостаточная промывка барабана и корыта фильтра после сброса остатков намывного слоя; использование неподкисленной воды при промывке шлама; перегрев растворов перед фильтрацией; протравление барабана фильтра или подсос в системе через слабые уплотнения люков, в результате - не фильтрованные растворы смешиваются с прозрачными растворами.

На стадии "черной" фильтрации - значительные потери TiO_2 (более 6 %). Во многом они зависят от качества работы обслуживающего персонала. Кроме того, аппаратное оформление технологического процесса способствует этому. Происходят потери рабочего раствора при переходе после намывки фильтрующего слоя на рабочие растворы. Смесь воды и рабочего раствора до плотности $1,28 \text{ г/см}^3$ сбрасывается в канализацию. Это нестабильные и грязные растворы. Особенно потери увеличиваются, когда переработке подвергается измененный ильменитовый концентрат, растворы из которого трудно фильтруются. В этом случае, при работе на проектных нагрузках, ускоряют срез фильтрующего слоя, устанавливают дополнительные фильтры для ускорения фильтрации. Так, при переработке неизмененных ильменитовых концентратов при объеме выпуска 20 тыс. тонн TiO_2 в год требуется на стадии «черной» фильтрации 5,5-6 фильтров по 50 м^2 фильтрующей поверхности, а при измененных ильменитовых концентратах - потребность в фильтрах увеличивается в два раза.

Увеличение количества фильтров в технологической схеме, ускорение среза фильтрующего слоя вызывает необходимость более частого его обновления, все это вместе способствует росту числа переходов на рабочий режим фильтра и потерь TiO_2 при таком режиме.

Не менее серьезен вопрос качества древесной муки. При некачественной древесной муке зачастую остаток фильтрующего слоя сбрасывают при толщине 15-20 мм, при первом появлении мутных растворов. Сброс намывного слоя при такой толщине увеличивает потери древесной муки на 14 %. Вместе с потерями древесной муки увеличивается необходимость более частого намыва нового фильтрующего слоя, что влечет за собой рост потерь при переходах на рабочие растворы после намыва фильтрующего слоя.

Значительно растут потери TiO_2 со шламом и со срезанной с барабана фильтра древесной мукой, пропитанной рабочими растворами. Особенно эти потери ощутимы при недостаточной промывке шлама на барабане фильтра, а обильная промывка шлама приводит к разбавлению растворов и к снижению их стабильности. Возможны потери TiO_2 из-за течей растворов через неплотности коммуникаций, сальниковые уплотнения насосов.



1. Барабанный вакуум-фильтр; 2. Сборник шлама; 3. Гидрозатвор; 4. Сборник отфильтрованных растворов; 5. Вакуум-сепаратор.

Рис. 3.10 Принципиальная схема «черной» фильтрации

Принципиальная схема фильтрации «черных растворов» приведена на рис.3.10.

Из-за больших потерь TiO_2 , вероятности утраты стабильности растворов и увеличения количества отходов на объем использованной древесной муки, большинство зарубежных фирм перешли на очистку «черных растворов» титанилсульфата через отстой.

Отстойники представляют собой железобетонные резервуары размером 10×10 м, высотой до 4 м; днища – пирамидальные. Внутри отстойники футерованы кислотостойким кирпичом по поверхности, предварительно защищенной гуммировкой или полиизобутиленом.

Один отстойник одновременно вмещает раствор от 3-4 реакторов разложения. При закачке растворов на отстой вводится коагулянт. Место ввода коагулянта в трубу подачи раствора – после насоса. В качестве коагулянта применяется поливиниловый спирт, сепаран, различные марки коагулянтов немецкого, английского и японского производств. Растворы титанилсульфата находятся в отстое от 2 до 4 часов, в зависимости от эффективности коагулянта и качества исходного раствора.

Например, для отстоя растворов титанилсульфата, полученных при переработке норвежских ильменитовых концентратов, расход коагулянта В-1 составляет до 1,4 кг на 1 т TiO_2 в виде 15 % раствора; сепарана расходуется 3 кг на тонну TiO_2 в виде 5 % раствора; коагулянта В-330 – до 1 кг на 1 тонну TiO_2 в виде 15 % раствора.

При использовании коагулянта В-1 – отстой растворов – 4 часа (до содержания 0,5 г/л шлама в осветленной части); при использовании сепарана – отстой 2 часа до содержания шлама 0,4 г/л. Для каждого раствора коагулянт и время отстоя подбираются индивидуально.

После отстоя прозрачный раствор откачивается или на кристаллизацию, или на контрольную фильтрацию, а в отстойник на оставшуюся сгущенную часть раствора и осевший шлам закачивают новый раствор. Так повторяют до 20 операций зимой и до 35 – летом. После 35 операций жидкую часть остатка откачивают в работающий отстойник, а шлам смывают струей воды в канализацию.

Необходимо учесть, что работа через отстой целесообразна при совмещенном выщелачивании и восстановлении в реакторах разложения.

Преимущества процесса осветления «черных растворов» через отстойники:

- отсутствуют потери TiO_2 при переходах на рабочий режим фильтрации;
- исключаются случаи переразбавления растворов и их перегрева;
- сокращаются или полностью исключаются потери TiO_2 с древесной мукой;
- отпадает необходимость в применении древесной муки, если отсутствует контрольная фильтрация;
- сокращается объем отходов в виде древесной муки в шламе;
- сокращаются расходы воды, электроэнергии и др.

Растворы титанилсульфата, полученные из сильноизмененных ильменитовых концентратов с присутствием сфена, дающего после

выщелачивания гелеобразный кремнезем, очень плохо фильтруются и отстаиваются.

Различные коагулянты несколько улучшают фильтрацию и осветление таких растворов в отстойниках, но не решают проблему полностью.

Опыты, проведенные в институте ГосНИИ МИНДИП (г. Сумы, Украина) с сильноизмененными ильменитовыми концентратами, показали, что отстой растворов титанилсульфата из такого сырья от 1 до 2 часов увеличивает скорость фильтрации в 2-3 раза.

При намерении предприятий внедрить в производстве TiO_2 отстой растворов титанилсульфата целесообразно внедрить совмещенное восстановление вместе с отстоем.

Во всех случаях при работе с отстойниками нужна контрольная фильтрация «черных растворов». Для этой цели целесообразно использовать автоматизированные фильтр-прессы.

После очистки «черные растворы» перед кристаллизацией должны быть стабильными, прозрачными, не разбавленными, иметь запас по содержанию Ti^{3+} , близкими по составу во времени. Отстойники как бы усредняют рабочие растворы, делая их качественней и мало отличающимися между собой. Это существенный залог для стабилизации последующих операций.

При работе с отстоем «черных растворов» большинство недостатков, возникающих при фильтрации растворов на вакуум-фильтрах, исключаются. На производительность отстойников оказывают влияние температура и вязкость растворов.

Именно из-за изменения вязкости растворов после восстановления в аппаратах непрерывного действия целесообразнее отстойники использовать в сочетании с совмещенным восстановлением при выщелачивании плавов.

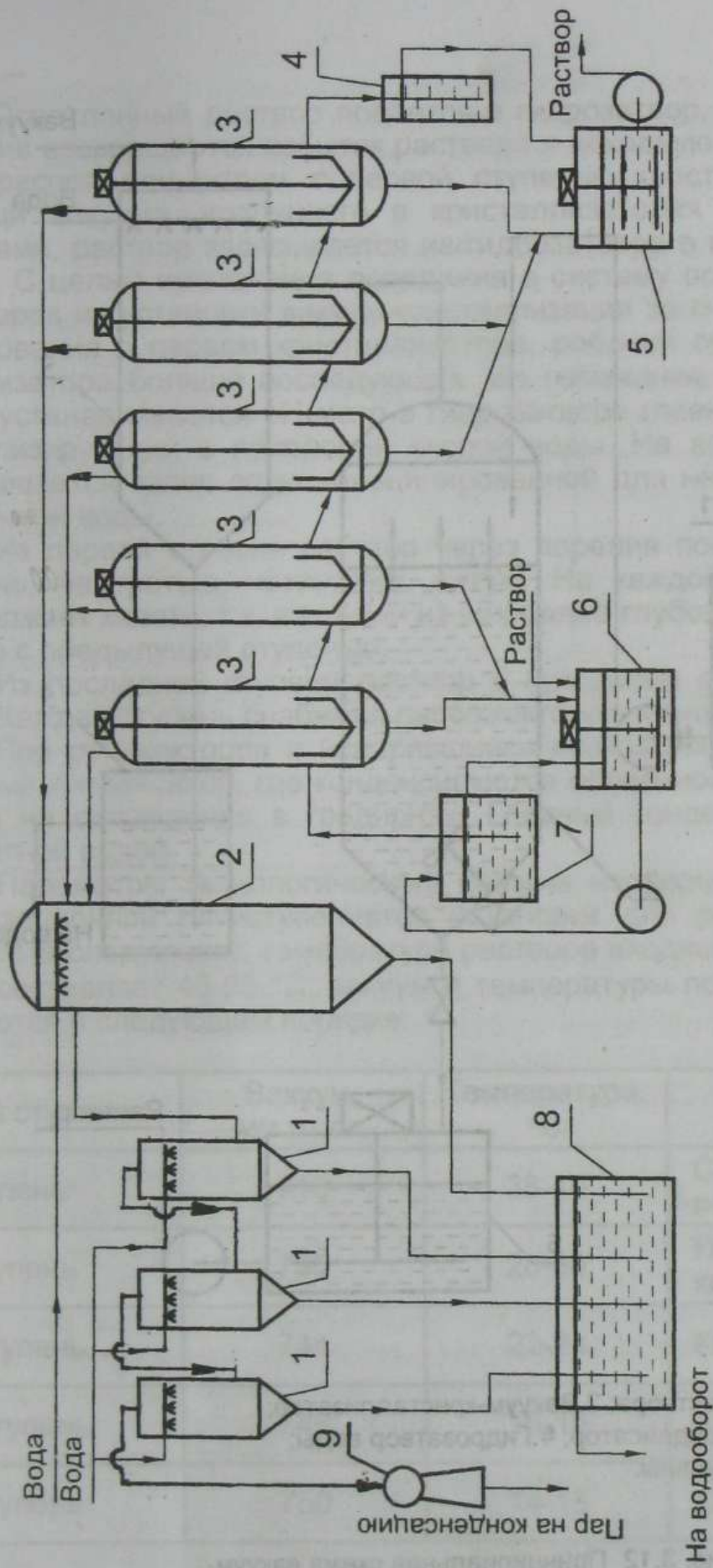
3.5 ВАКУУМ-КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Растворы после отделения шлама необходимо максимально очистить от солей сульфата железа. В качестве технологического приема очистки от сульфатов железа используют свойство выделения из растворов железного купороса $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ за счет снижения растворимости сульфатов железа при охлаждении.

Кристаллизация $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ достигается охлаждением раствора от 50-60 °С до 10-15 °С, испарением воды под вакуумом.

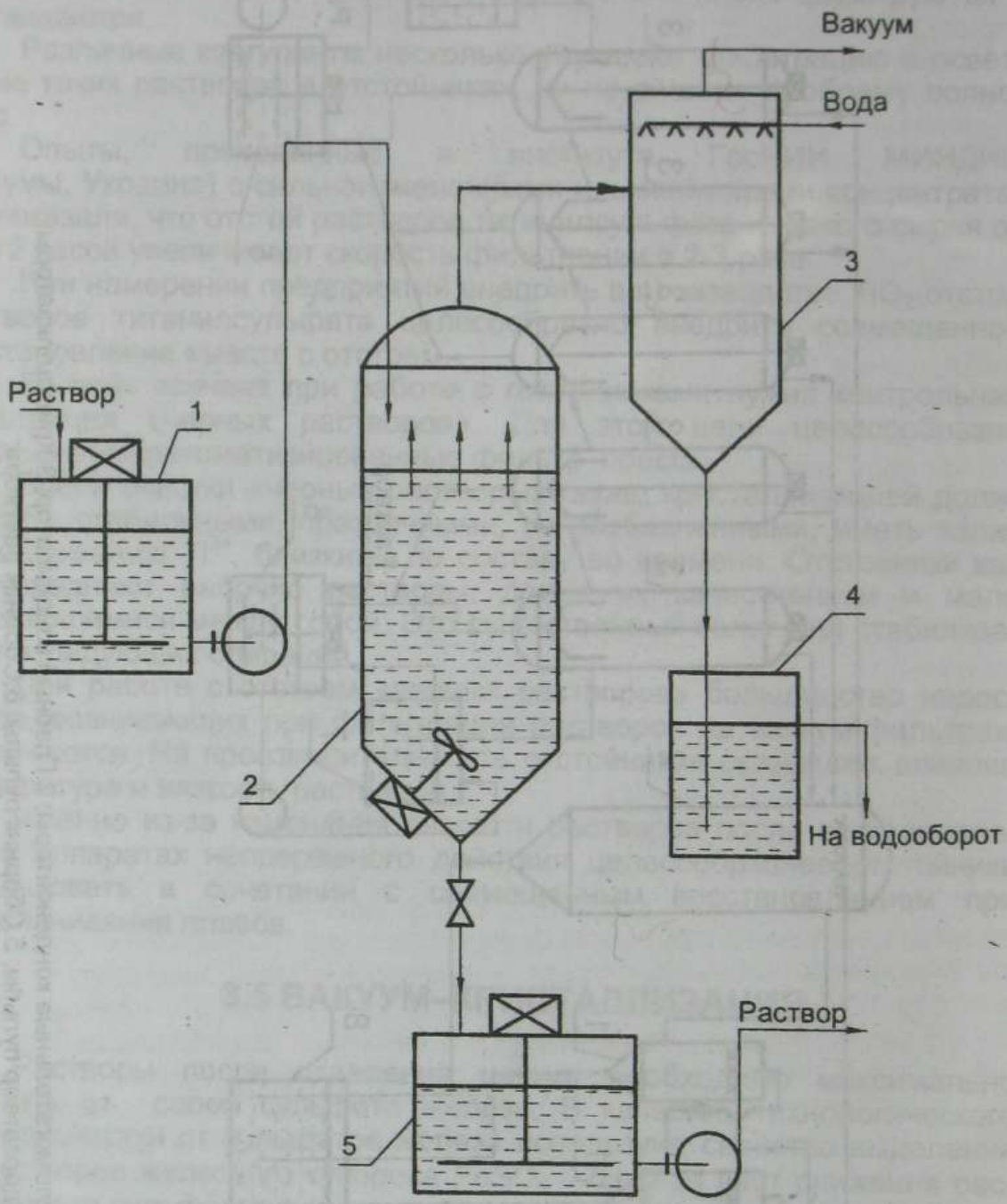
С этой целью растворы направляются на вакуум-кристаллизацию, где под вакуумом растворы закипают при более низких температурах, происходит частичное испарение воды, создаются пересыщенные растворы, из которых в виде кристаллов семиводного купороса ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) связывается железо.

Вакуум-кристаллизацию производят двумя способами. Первый – в пяти- или трехступенчатой установке непрерывного действия, второй – в одноступенчатой установке периодического действия. Принципиальные схемы вакуум-кристаллизации показаны на рис. 3.11 и 3.12.



1. Вспомогательные конденсаторы; 2. Главный конденсатор; 3. Кристаллизаторы;
 4. Гидрозатор пуллы; 5. Сборник раствора; 6. Сборник раствора;
 7. Гидрозатор раствора; 8. Гидрозатор воды; 9. Парожекторный насос.

Рис. 3.11 Принципиальная схема пятиступенчатой кристаллизации непрерывного действия



1.Сборник раствора; 2.Вакуум-кристаллизатор;
 3.Главный конденсатор; 4.Гидрозатвор воды;
 5.Сборник пульпы.

Рис. 3.12 Принципиальная схема вакуум-кристаллизации периодического действия

Осветленный раствор подается в гидрозатвор, из которого через перелив возвращается избыток раствора в исходную емкость. Гидрозатвор расположен рядом с первой ступенью кристаллизаторов. При помощи вакуума, созданного в кристаллизаторах парозежекторными насосами, раствор засасывается из гидрозатвора в первый кристаллизатор. С целью исключения попадания в систему водооборота кислых растворов из установки вакуум-кристаллизации за счет сильного пенообразования в первом кристаллизаторе, рабочий объем первого кристаллизатора больше последующих. Во избежание попадания кислой пены устанавливается рН-метр в гидрозатворе главного конденсатора, сигнализирующий о появлении кислой воды. На водообороте предусматривается запас соды кальцинированной для нейтрализации закисленной воды.

Из первой ступени раствор через перелив поступает на вторую ступень, на третью, четвертую, пятую. На каждой ступени раствор продолжает кипеть, т.к. в каждой из них более глубокий вакуум по сравнению с предыдущей ступенью.

Из последней ступени раствор с купоросом поступает в сгуститель. Каждая ступень снабжена парозежектором и мешалкой.

Пар от эжекторов и испарившийся «соковый» пар поступают на главный конденсатор, где конденсируются оборотной водой и уносятся водой на охлаждение в градирнях. Главный конденсатор орошается оборотной водой.

Параметры технологического режима непрерывной вакуум-кристаллизационной пятиступенчатой установки для растворов титанилсульфата следующие: температура раствора входящего на первую ступень составляет 45-55 °С; вакуум и температуры по ступеням поддерживаются в следующем порядке:

№ ступени	Вакуум, мм рт.ст.	Температура, °С	Примечание
I ступень	710	38-40	Сильное вспенивание
II ступень	735	28-30	Интенсивное кипение
III ступень	744	22-24	Кипение
IV ступень	748	16-18	Кипение
V ступень	750	14-15	Слабое кипение

Давление пара на парозежекторные насосы – 1,0-1,1 МПа, температура воды на главные и вспомогательные конденсаторы – не выше 28,5 °С. Температура на главном конденсаторе должна быть не выше 35 °С.

Вакуум в главном конденсаторе поддерживается вспомогательными парозежекторными насосами.

Растворы после V ступени должны иметь температуру не выше 17 °С. При более высокой температуре снижается степень высаливания сульфатов железа.

Растворимость сульфата железа в воде следующая [16]:

Т, °С	Растворимость в 100 г Н ₂ О	Кол-во Н ₂ О в молекуле
-1,29	10,46	Лед
-1,82	14,49	Лед +7
0	15,8	7
10	20,8	7
20	26,3	7
30	32,8	7
40	40,1	7
50	48,4	7
56,6	54,6	7+4
63,7	55,3	4+1
80	43,7	1
100	31,6	1
160	0	1

В производстве двуокиси титана пигментной на вакуум-кристаллизацию поступает многокомпонентная система. Помимо сульфата железа и воды в растворе содержатся: серная кислота, сульфаты других металлов, титанилсульфат. Для растворов с концентрацией 120 г/л TiO₂ и 240 г/л H₂SO₄ растворимость железного купороса следующая [10]:

Т °С	30	20	14	10	0	-6
Растворимость FeSO ₄ в г/л по Fe	88	70	48	43	25	14

Для любой кристаллизации обязательным является ряд условий, выполнение которых обеспечивает чистоту осаждаемых кристаллов, их размер и форму, устойчивость и приемлемость метода кристаллизации в промышленности. Процесс кристаллизации проходит в два периода: период образования зародышей и период роста кристаллов. Если скорость образования зародышей значительно больше скорости роста, то образуется большое количество мелких кристаллов. Если же скорость роста кристаллов превышает скорость образования зародышей, то образуется меньшее количество кристаллов, но крупных. Поэтому, изменяя условия, влияющие на скорость образования зародышей и на скорость роста кристаллов, можно иногда регулировать их размеры и форму [13].

Чрезмерно малые образования вновь распадаются, те же из них, размеры которых больше некоторой критической величины, зависящей

от пересыщения, становятся зародышами будущих кристаллов. При небольших пересыщениях зародыши могут образоваться только на уже существующих поверхностях – на пылинках, на стенках кристаллизатора [13].

В разных условиях скорость роста отдельных граней кристаллов может быть различной, поэтому одно и то же вещество, имеющее определенную кристаллическую решетку, может давать кристаллы разной формы, например, пластинчатой, иглообразной, древовидной в зависимости от вязкости раствора и температуры кристаллизации. Крупные кристаллы более грязные, т.к. захватывают примеси из маточных растворов, но легче фильтруются, отмываются. Мелкие – наоборот, кристалл более чист, но труднее фильтруется и отмывается от маточного раствора.

Для получения кристаллов, свободных от дефектов и включений, необходимо по возможности проводить кристаллизацию из растворов с малой вязкостью, но при пересыщении концентрации данной соли. Добавление или случайно присутствующие в растворе вязкие вещества приводят к значительному искажению процесса роста кристаллов. Аналогичное искажение роста кристаллов наблюдается в том случае, когда кристаллизующийся раствор сам по себе вязкий [17].

Наличие примесей, большая скорость перемещения раствора приводят к дефектам и разрушению дефектных образований.

На размер, форму кристалла в значительной степени влияет среда (раствор), в которой образуется кристалл.

Многие вещества кристаллизуются в зависимости от природы растворителя в виде кристаллов различного облика [17].

В производстве двуокиси титана пигментной выращивание кристаллов железного купороса – существенный этап технологии, так как от него зависит полнота удаления купороса из раствора, потери TiO_2 с купоросом, производительность и работоспособность сгустителей и центрифуг, качество растворов поступающих на упарку, и, в конечном счете, на качество готового продукта. Подводя итог вышесказанному, при работе на кристаллизаторах непрерывного действия необходимо соблюдать следующее:

- постоянную концентрацию растворов, поступающих на кристаллизацию, которая непрерывно колеблется, без оснащения установки отстойниками;

- постоянную вязкость растворов, которая колеблется, если восстановление их вести в аппаратах непрерывного действия и работать без отстойников, усредняющих растворы от 3-х до 4-х реакторов разложения, т.е. приблизительно 400 м^3 раствора, что значительно сглаживает колебания. Стабильности растворов способствует и совмещенное восстановление;

- держать максимально возможную исходную температуру растворов, что трудно обеспечить при работе на фильтрах, где непрерыв-

но намывается фильтрующий слой, меняется степень заполнения корыт и погружение барабана фильтра и т.д.;

– отсутствие в растворах шлама, следов древесной муки, т.е. прозрачность раствора;

– постоянство нагрузки по рабочим растворам или ее плавное изменение;

– постоянный вакуум и его соблюдение по ступеням кристаллизации;

– постоянное давление и температуру воды на конденсаторы;

– постоянное давление пара на парожекторные насосы.

Во время работы на границе раздела фаз (раствор – пространство) на стенках кристаллизаторов нарастает купорос, уменьшая поверхность испарения.

Часто при переливах растворов происходит закупоривание.

На установке кристаллизации непрерывного действия при работе появляются подсосы через сальниковые уплотнения. Быстро изнашиваются подпятники якорных мешалок и ворошителей. Вспомогательные конденсаторы требуют частой чистки оросительных тарелок и форсунок подачи воды. Солями жесткости зарастают хвостовые паровые эжектора. Их установка требует идеальной точности по соосности прохождения пара. Малейшее попадание грязи между плечиками сопла и посадочным местом нарушает соосность прохождения пара, нарушается работа насоса.

Нарушение режима кристаллизации приводит к образованию дефектного кристалла или недостаточного выделения железного купороса, и как результат в растворах остается много железа. Кроме того, через сальники может попадать вода. При нарушении перепада давлений по ступеням кристаллизации или больших подсосах на барометрических трубах возможен заброс воды в кристаллизатор.

При работе кристаллизаторов непрерывного действия наблюдаются случаи изменения формы кристалла.

Кристаллы чешуйчатой (пластинчатой) формы неудовлетворительно фугуются и промываются в центрифугах. Центрифуги начинают вибрировать, купорос насыщается раствором, растут потери, а иногда даже прекращается работа.

Учесть или своевременно скорректировать отклонения в процессе кристаллизации довольно затруднительно, поэтому требуется высокая квалификация специалистов. Неудовлетворительная работа кристаллизационной установки не позволяет максимально удалить из растворов железо и тем самым получить качественные растворы для последующих операций.

Периодически через 4-5 суток необходимо смывать осадок со стенок кристаллизаторов. Мойка осуществляется двумя способами.

Первый способ – через донные сливы каждой ступени сливают растворы в исходную емкость, заполняют установку подогретой водой, растворяют осадок купороса и скачивают его в канализацию. Распако-

ывают люки и проверяют отсутствие галькоподобных кусков купороса, которые часто и в большом количестве образуются при обрушении купороса со стенок кристаллизатора. При таком способе мойки установок кристаллизации теряется часть раствора; процесс трудоемкий, но надежный.

Второй способ – установка кристаллизации заполняется горячим рабочим раствором и без вакуума устанавливается циркуляция раствора. При таком способе потери растворов отсутствуют, но для обеспечения надежности мойки периодичность такой операции увеличивается. При перегреве рабочие растворы могут потерять стабильность, поэтому большинство предприятий по производству двуокиси титана пигментной перешли на оснащение технологических схем кристаллизаторами периодического действия. Требования к такому способу кристаллизации упрощаются, кроме одного – прозрачности раствора. Так, например, в аппарате периодического действия в процессе кристаллизации отсутствуют изменения параметров раствора, не сказываются на работе установки колебания давления пара, воды и другие.

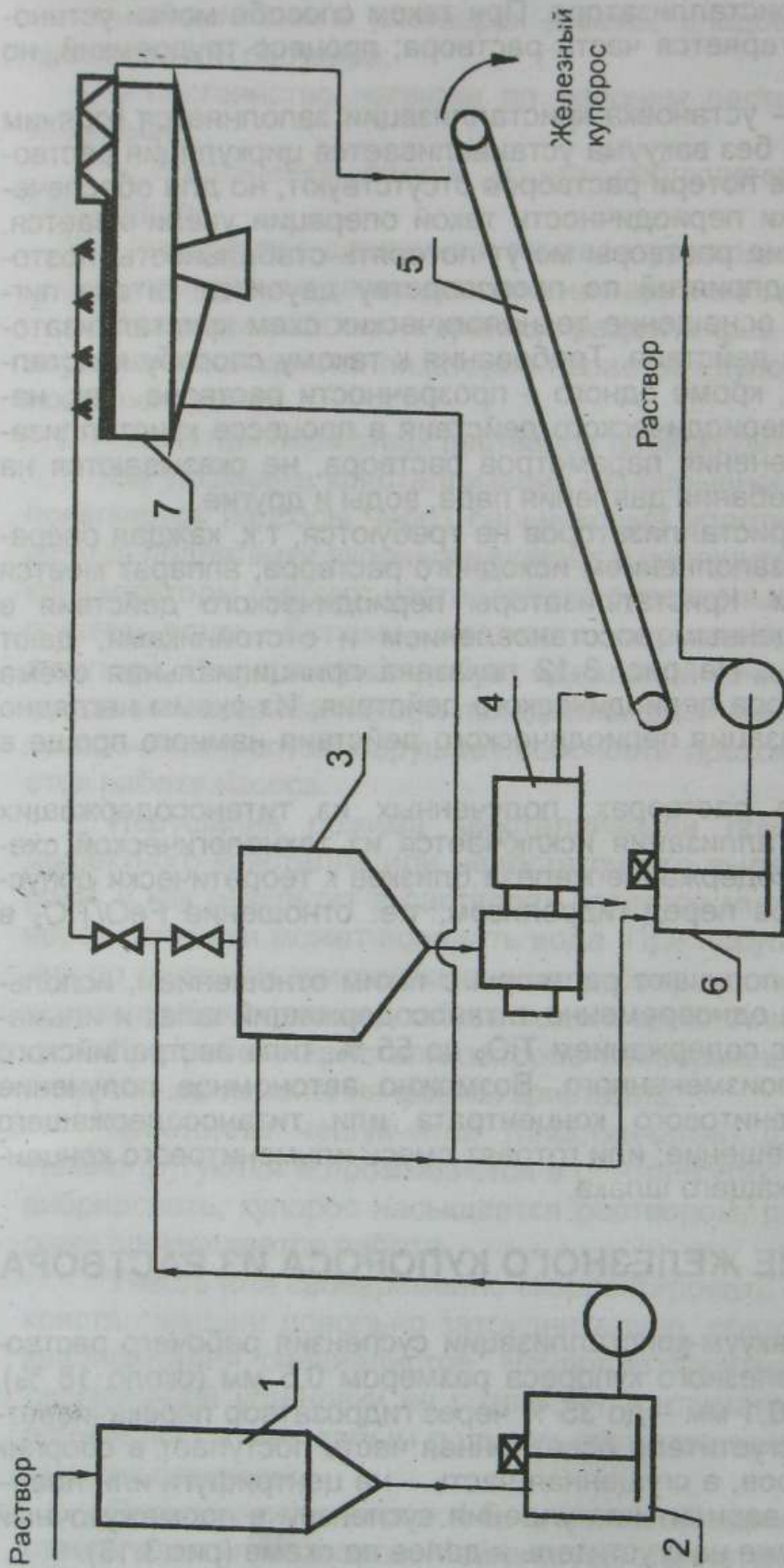
Частые мойки кристаллизаторов не требуются, т.к. каждая операция сопровождается заполнением исходного раствора; аппарат моется своим же раствором. Кристаллизаторы периодического действия в сочетании с совмещенным восстановлением и отстойниками, дают стабильные растворы. На рис. 3.12 показана принципиальная схема работы кристаллизатора периодического действия. Из схемы наглядно видно, что кристаллизация периодического действия намного проще в обслуживании.

При работе на растворах, полученных из титаносодержащих шлаков, вакуум-кристаллизация исключается из технологической схемы, т.к. в растворах содержание железа близкое к теоретически допустимому для растворов перед гидролизом, т.е. отношение FeO/TiO_2 в пределах 0,3-0,35.

Многие фирмы получают растворы с таким отношением, используя в качестве сырья одновременно титаносодержащий шлак и ильменитовый концентрат с содержанием TiO_2 до 55 %, типа австралийского или иршинского малоизмененного. Возможно автономное получение растворов от ильменитового концентрата или титаносодержащего шлака, а затем их смешение; или готовят смесь ильменитового концентрата и титаносодержащего шлака.

3.6 УДАЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗНОГО КУПОРОСА ИЗ РАСТВОРА

Из установки вакуум-кристаллизации суспензия рабочего раствора с кристаллами железного купороса размером 0,5 мм (около 18 %), 0,25 мм – до 31 % и 0,1 мм – до 35 % через гидрозатвор перекачивается в сгуститель. Из сгустителя осветленная часть поступает в сборник осветленных растворов, а сгущенная часть – на центрифуги или план-фильтры. Возможен вариант поступления суспензии в промежуточный сборник, а из него – уже на сгуститель и далее по схеме (рис.3.13).



1. Гидрозатор; 2. Сборник суспензии; 3. Сгуститель; 4. Центрифуга;
5. Транспортер; 6. Сборник прозрачных растворов; 7. План-фильтр.

Рис. 3.13 Принципиальная схема удаления из суспензии семиводного железного купороса с помощью центрифуг и план-фильтра

В центрифугах за счет центробежных сил отжимается рабочий раствор и направляется в сборник осветленных растворов, а семиводный железный купорос срезается ножами или пульсирующим поршнем сбрасывается на транспортер удаления купороса.

В центрифугах непрерывного действия типа НГП с пульсирующим поршнем в качестве фильтрующей перегородки установлены шпальтовые сетки. Зазор между шпальтами – 0,25-0,30 мм. Если кристалл очень мелкий, то не исключается частичное попадание купороса в фугат. Предусматривается в центрифуге промывка осадка (железного купороса) с отдельным сбором промывных вод [14]. Для промывки купороса применяется подкисленная вода. После промывки купорос проходит зону сушки, затем сбрасывается на транспортер и удаляется по назначению (переработка, отвал и др.).

При применении центрифуг типа НГП необходимо, чтобы кристалл купороса был объемным, крупным, однородным. Загрузка машины должна быть постоянной и равномерной, с соблюдением соотношения Т : Ж.

На модели центрифуги НГП с ротором диаметром 350 мм было установлено отношение Т : Ж = 1,4 : 1,0 при отделении железного купороса от раствора титанилсульфата; толщина слоя осадка – 50 мм. При соблюдении этих условий и факторе разделения 320 содержание твердой фазы в фугате – 40-80 г/л, влажность промытого осадка – 4-5 %, а производительность центрифуги НГП-800 составляет около 3 т/ч по железному купоросу [14]. Фактор разделения – это отношение ускорения центробежной силы к ускорению силы тяжести, численно равное отношению величины центробежной силы к весу данного тела и обозначается Φ_p :

$$\Phi_p = \frac{W^2}{g \cdot R} \quad (3.2)$$

где:

W – угловая скорость барабана центрифуги, 1/сек;

R – внутренний радиус барабана, м;

g – ускорение силы тяжести, м/сек²;

Φ_p – величина безразмерная и служит критерием эффективности работы центрифуги.

Для разделения купороса и раствора титанилсульфата рекомендуется иметь соотношение Т : Ж = 1,4 : 1,0 и фактор разделения – от 100 до 750 при диаметре ротора центрифуги типа НГП от 800 до 1200 мм.

Для более полного удаления купороса из раствора титанилсульфата применяют центрифуги автоматические типа АГ. В этих машинах фильтрующей перегородкой может быть мелкая металлическая сетка, изготовленная из нержавеющей стали или фильтровальная ткань.

Осадок срезается ножом, который при помощи гидравлического привода подводится к осадку.

Центрифуги АГ работают без остановки ротора по циклу:

- набор осадка;
- отжим маточного раствора;
- промывка осадка;
- сушка осадка;
- выгрузка осадка.

Длительность цикла регулируется в пределах, необходимых для более полного выполнения какой-либо из операций цикла.

В эксплуатации центрифуги типа АГ более сложны, чем типа НГП, т.к. чаще надо мыть фильтрующую перегородку, трудоемкий процесс замены ткани или сетки; часть слоя осадка остается после выгрузки, что влечет за собой снижение производительности машины.

Для обоих типов центрифуг суспензия железного купороса в растворе титанилсульфата является довольно сложной для переработки из-за постоянно меняющейся вязкости раствора, отношения $T : Ж$ и других факторов. Кроме того, удаление купороса с помощью центрифуг – энергоемкий процесс.

Для удаления купороса из раствора титанилсульфата в последнее время стали применять план-фильтры. На поверхность фильтра подается суспензия купороса в растворе титанилсульфата. В первой зоне ведется отсос раствора, во второй – его сушка, в третьей – промывка фильтратом второй ступени промывки. Фильтрат первой промывки поступает в рабочий раствор, затем следует вторая промывка фильтратом третьей промывки, третья промывка – подкисленной водой. Таким образом, промывные воды возвращаются в процесс, практически происходит максимальная отмывка TiO_2 из купороса. Фильтр прост в эксплуатации, не требует больших энергозатрат, практически из раствора извлекаются кристаллы купороса всех размеров. К недостаткам план-фильтра относится высокая влажность купороса; трудоемкий съем остатка купороса толщиной менее 5 мм. Для мощности 30 тыс. тонн TiO_2 в год достаточно установки двух план-фильтров диаметром около 4 метров. Растворы после план-фильтров содержат минимальное количество купороса, отношение FeO/TiO_2 не превышает 0,3.

ВОЗМОЖНЫЕ ПОТЕРИ TiO_2 ПРИ УДАЛЕНИИ КУПОРОСА

В железном купоросе после центрифуг может содержаться до 1,5 % TiO_2 , особенно при чешуйчатой форме кристалла и неудовлетворительной его отмывке, потерях через сальниковые уплотнения насосов, при переливах.

Получить нестабильный рабочий раствор при удалении купороса можно обильной промывкой неподкисленной водой. Иногда, при большой вязкости суспензии, особенно если мелкий кристалл, на практике

добавляют в раствор воду, что является грубейшим нарушением технологического режима и как результат – нестабильность растворов.

Иногда, для улучшения извлечения купороса производится подкисление суспензии серной кислотой, т.е. производится как бы высаливание купороса, но это отрицательно сказывается в дальнейшем на стадии гидролиза, т.к. повышается кислотность раствора, снижается скорость гидролиза.

При работе на титаносодержащих шлаках извлечение купороса из растворов не производят, т.к. в рабочих растворах отношение FeO/TiO_2 менее 0,35.

3.7 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗНОГО КУПОРОСА

При переработке неизмененных ильменитовых концентратов и особенно при непрерывном восстановлении растворов чугуновой стружкой, на каждую тонну TiO_2 получается более 3 тонн железного купороса. Чистый железный купорос используется для производства желтых и красных железистоокисных пигментов, коагулянтов для очистки воды, для обработки засоленных почв.

Разработана и внедрена в ОАО «Сумыхимпром» технология получения азотно-фосфорного серосодержащего N:P удобрения марки 7: 14 на основе железного купороса и фосфорсодержащего сырья.

Некоторые зарубежные фирмы используют купорос для производства серной кислоты, коагулянтов.

При совместной переработке титаносодержащих шлаков и ильменитовых концентратов, особенно при переработке первых, стадия восстановления растворов не проводится; содержание железного купороса резко уменьшается.

При переполнении отвалов купороса или сброса его в водоемы предприятия вынуждены платить штрафы за загрязнение окружающей среды.

3.8 ВАКУУМ–ВЫПАРКА РАСТВОРОВ

Вакуум-выпарка предназначена для повышения концентрации TiO_2 в рабочих растворах путем упарки воды под вакуумом.

После удаления шлама и части сернистого железа из рабочих растворов содержание TiO_2 в растворе повышается до 155-165 г/л, за счет частичного удаления воды на стадии вакуум-кристаллизации при кипении раствора под вакуумом и перехода из раствора на образование кристалла семи молекул воды на каждый кристалл семиводного купороса ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Для проведения последующих операций (гидролиза) такой концентрации недостаточно. Большинство предприятий, выпускающих двуокись титана пигментную, работают на растворах с концентрацией TiO_2 от 230 до 245 г/л.

При низкой концентрации TiO_2 в растворах получают двуокись титана пигментную невысокого качества.

В вакуум-выпарных установках повышают концентрацию TiO_2 за счет интенсивного испарения воды из растворов при их подогреве и воздействии вакуума.

РЕЖИМ ВАКУУМ-ВЫПАРКИ

Рабочий раствор из промежуточной емкости насосом подается в гидрозатвор, избыток раствора из гидрозатвора через перелив возвращается в исходную емкость (рис. 3.14). Из гидрозатвора при помощи вакуума раствор поступает в теплообменники, где он нагревается до температуры 50-55 °С и направляется в сепаратор-испаритель. В испарителе раствор кипит, т.к. в системе при помощи парожекторов создается вакуум 700-720 мм рт.ст.

Происходит испарение воды, пары которой попадают в конденсатор, конденсируются и потоком воды уносятся на водооборот, а раствор, частично охладившись за счет испарения воды, становится более концентрированным и вновь поступает в подогреватель.

Устанавливается циркуляция, плотность раствора увеличивается. При достижении регламентной плотности (1,60-1,62 г/см³), что соответствует 230-245 г/л TiO_2 , включают подпитку рабочим раствором; избыток раствора через переливную трубу поступает в гидрозатвор испарителя, а из него – в сборник упаренного раствора.

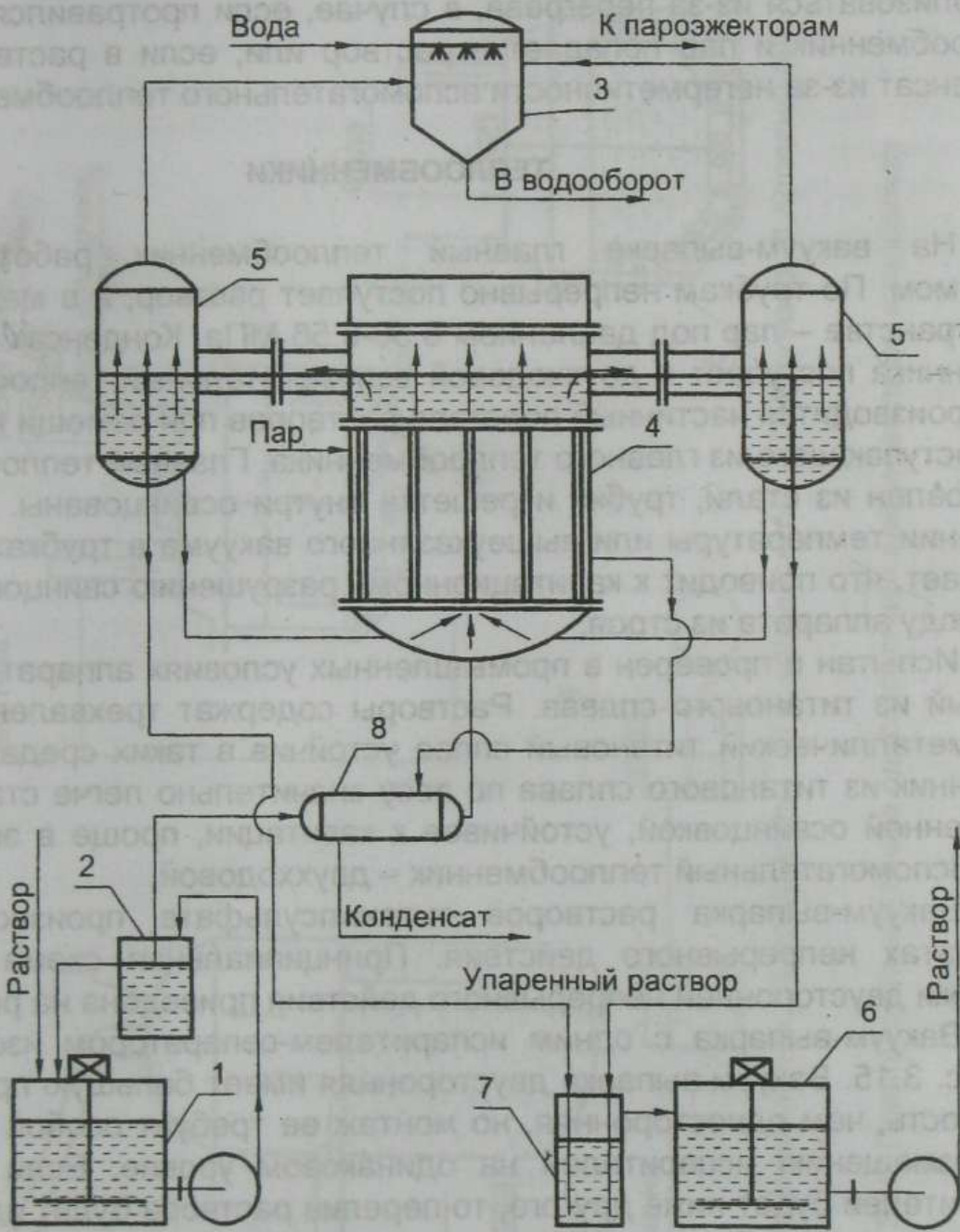
ПУСК ВАКУУМ-ВЫПАРНОЙ УСТАНОВКИ

При запуске в работу вакуум-выпарной установки в системе создается вакуум. Для ускорения процесса набора вакуума пользуются вакуум-насосом. При достижении вакуума 650-680 мм рт.ст., подается раствор путем открытия вентиля на линии раствора от гидрозатвора №1 (рис. 3.14). Под воздействием вакуума раствор всасывается в теплообменник и испаритель одновременно, и установка наполняется раствором до перелива. Как только через переливную трубу раствор начинает поступать в гидрозатвор №2, подается пар в теплообменник №1 (рис. 3.14). В межтрубном пространстве пар конденсируется, передавая тепло через стенки труб рабочему раствору.

Нагретый раствор из теплообменника поступает в испаритель и закипает. После частичного охлаждения и упарки раствор снова поступает в теплообменники. Устанавливается естественная циркуляция. Упаренный раствор смешивается с исходным раствором; уровень раствора в испарителе поднимается и избыток переливается в гидрозатвор № 2 (рис. 3.14). При низкой плотности подачу исходного раствора уменьшают, при высокой плотности – подачу добавляют. После выведения в режим вакуум-выпарная установка работает в автоматическом режиме. Не допускается подогрев раствора титанилсульфата выше 55 °С из-за обильного пенообразования. Кроме того, возможен перегрев раствора в трубах теплообменника.

После вакуум-выпарки температура растворов не должна быть выше 55 °С, плотность растворов – в пределах 1,81-1,82 г/см³. Растворы должны быть прозрачными, что достигается исключением попадания пара в растворы. На вакуум-выпарке растворы могут поступать из резервуара в ступень, если в раствор попал конденсат из резервуара.

На вакуум-выпарке главным теплообменником является теплообменник, в котором происходит обмен теплом между паром и раствором. Пар поступает в теплообменник из испарителя-сепаратора. Раствор поступает в теплообменник из емкости рабочего раствора. Конденсат из теплообменника поступает в конденсатор, а затем в гидрозатвор-1. Водяной пар из конденсатора поступает в парозежекторы, а конденсат из парозежекторов поступает в водооборот.



- 1. Емкость рабочего раствора; 2. Гидрозатвор-1;
- 3. Конденсатор; 4. Теплообменник главный;
- 5. Испаритель-сепаратор; 6. Емкость упаренного раствора;
- 7. Гидрозатвор-2; 8. Подогреватель вспомогательный.

Рис. 3.14 Принципиальная схема двусторонней вакуум-выпарки

ТРЕБОВАНИЯ К РАСТВОРАМ ПОСЛЕ ВАКУУМ-ВЫПАРКИ

После вакуум-выпарки температура растворов не должна быть выше 55 °С, плотность растворов – в пределах 1,61-1,62 г/см³. Растворы должны быть прозрачные, что достигается исключением попадания пара в растворы. На вакуум-выпарке растворы могут частично гидролизироваться из-за перегрева, в случае, если протравился главный теплообменник и пар попадает в раствор или, если в раствор попал конденсат из-за негерметичности вспомогательного теплообменника.

ТЕПЛООБМЕННИКИ

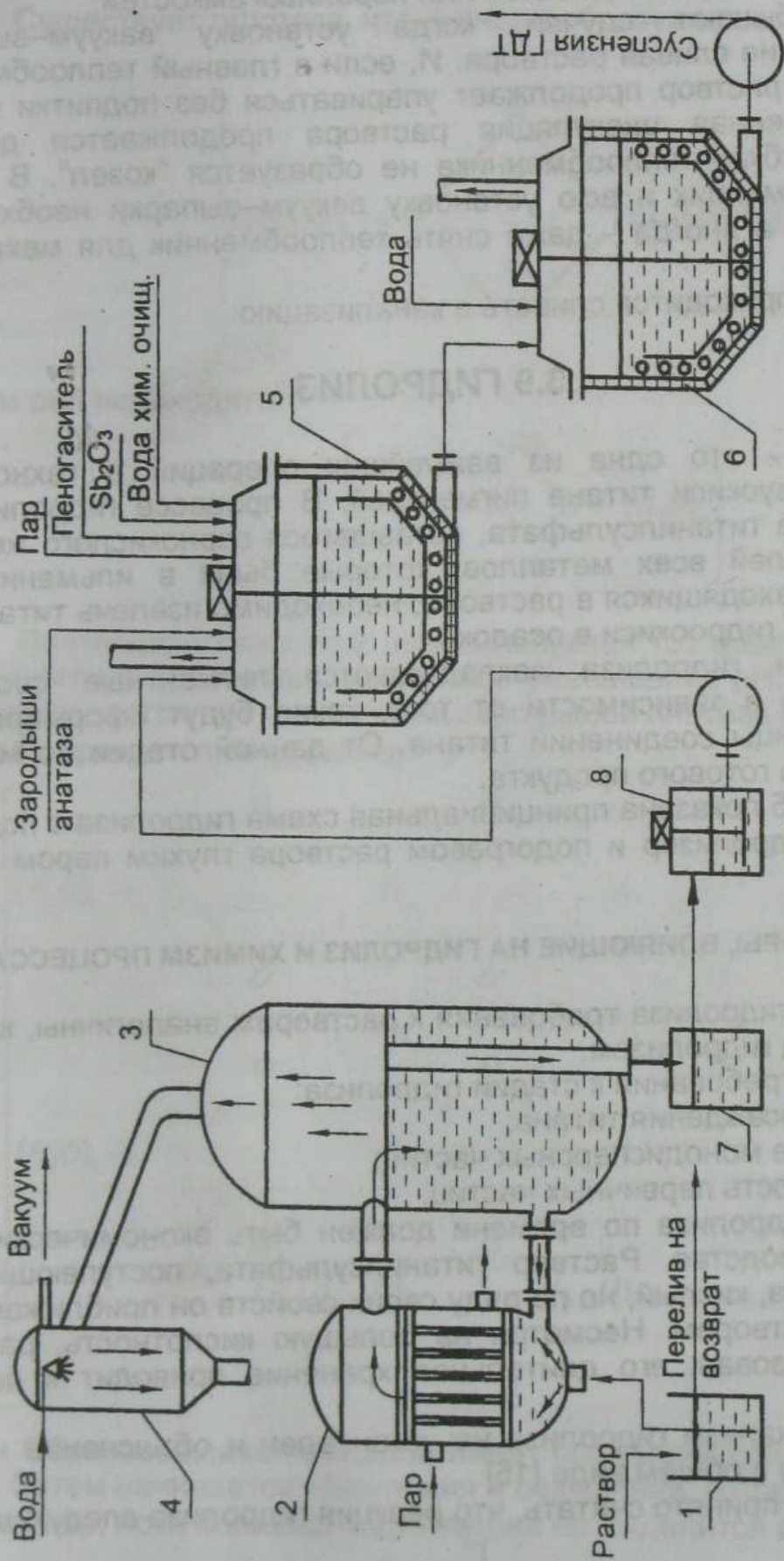
На вакуум-выпарке главный теплообменник работает под вакуумом. По трубкам непрерывно поступает раствор, а в межтрубном пространстве – пар под давлением 0,50-0,56 МПа. Конденсат из теплообменника поступает в двухходовой вспомогательный теплообменник, где производится частичный подогрев растворов при помощи конденсата, поступающего из главного теплообменника. Главный теплообменник изготовлен из стали, трубки и решетка внутри освинцованы. При превышении температуры или вышеуказанного вакуума в трубках раствор закипает, что приводит к кавитационному разрушению свинцового слоя и выходу аппарата из строя.

Испытан и проверен в промышленных условиях аппарат, изготовленный из титанового сплава. Растворы содержат трехвалентный титан, металлический титановый сплав устойчив в таких средах. Теплообменник из титанового сплава по весу значительно легче стального с томогенной освинцовкой, устойчивее к кавитации, проще в эксплуатации. Вспомогательный теплообменник – двухходовой.

Вакуум-выпарка растворов титанилсульфата производится в аппаратах непрерывного действия. Принципиальная схема вакуум-выпарки двусторонней непрерывного действия приведена на рис. 3.14.

Вакуум-выпарка с одним испарителем-сепаратором изображена на рис. 3.15. Вакуум-выпарка двусторонняя имеет большую производительность, чем односторонняя, но монтаж ее требует особой точности по размещению испарителей на одинаковом уровне. Если один из испарителей будет ниже другого, то перелив раствора будет идти через него, и установка будет работать только одной стороной.

Иногда подачу раствора в теплообменник производят насосом без гидрозатвора. При такой схеме сложнее дозировать подачу раствора, возможны частые срывы вакуума из-за подсоса воздуха через сальниковые уплотнения насоса. Подача раствора через гидрозатвор намного надежнее и проще.



1. Гидрозатор; 2. Теплообменник; 3. Испаритель; 4. Гл. конденсатор; 5. Гидролизер; 6. Холодильник; 7. Гидрозатор; 8. Сборник.

Рис. 3.15 Принципиальная схема односторонней вакуум-выпарки и гидролиза

ВОЗМОЖНЫЕ ПОТЕРИ TiO_2 НА ВАКУУМ-ВЫПАРКЕ РАСТВОРОВ

На вакуум-выпарке потери TiO_2 могут быть только через течи сальниковых уплотнений в насосах или переливы емкостей.

Однако бывают случаи, когда установку вакуум-выпарки останавливают, не сливая раствора. И, если в главный теплообменник попадает пар, раствор продолжает упариваться без подпитки исходным, естественная циркуляция раствора продолжается до тех пор, пока в трубках теплообменника не образуется "козел". В таком случае теплообменник и всю установку вакуум-выпарки необходимо промыть водой, а иногда – даже снять теплообменник для механической очистки.

Растворы приходится сливать в канализацию.

3.9 ГИДРОЛИЗ

Гидролиз – это одна из важнейших операций в технологии производства двуокиси титана пигментной. В процессе гидролиза из смеси растворов титанилсульфата, оставшегося сернокислого железа, сернокислых солей всех металлов, которые были в ильменитовом концентрате и находящихся в растворе, необходимо извлечь титан, высадив его в виде гидроокиси в осадок.

На стадии гидролиза закладываются пигментные свойства двуокиси титана в зависимости от того, какие будут сформированы первичные частицы соединений титана. От данной стадии во многом зависит качество готового продукта.

На рис. 3.15 показана принципиальная схема гидролиза с подачей зародышей в гидролизер и подогревом раствора глухим паром через змеевики.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ГИДРОЛИЗ И ХИМИЗМ ПРОЦЕССА

На стадии гидролиза требования к растворам аналогичны, как и к растворам перед гидролизом.

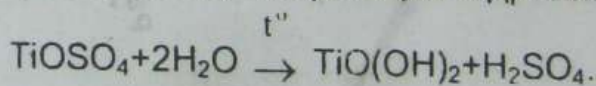
Основные требования к стадии гидролиза:

- полнота осаждения титана;
- получение монодисперсных частиц;
- дисперсность первичных частиц.

Процесс гидролиза по времени должен быть экономически приемлем в производстве. Раствор титанилсульфата, поступающий на стадию гидролиза, кислый, но по ряду своих свойств он приближается к коллоидным растворам. Несмотря на большую кислотность, раствор глубоко гидролизован, его длительное хранение приводит к явному гидролизу [18].

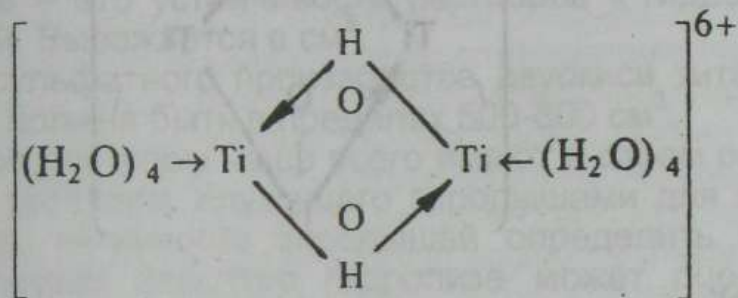
Точный механизм гидролиза не установлен и объяснение может быть дано только в общем виде [15].

В практике принято считать, что реакция гидролиза следующая:

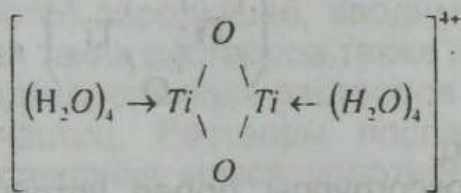


Процесс образования $TiO(OH)_2$ или H_2TiO_3 (МТК) и в конечном итоге $TiO_2 \cdot xH_2O$ (устойчивая форма), проходит ряд сложных превращений, зависящих от кислотности среды, концентрации солей, и не только солей титана, а всех сульфатов; температуры и др.

Существует гипотеза, что сначала образуются соединения типа:

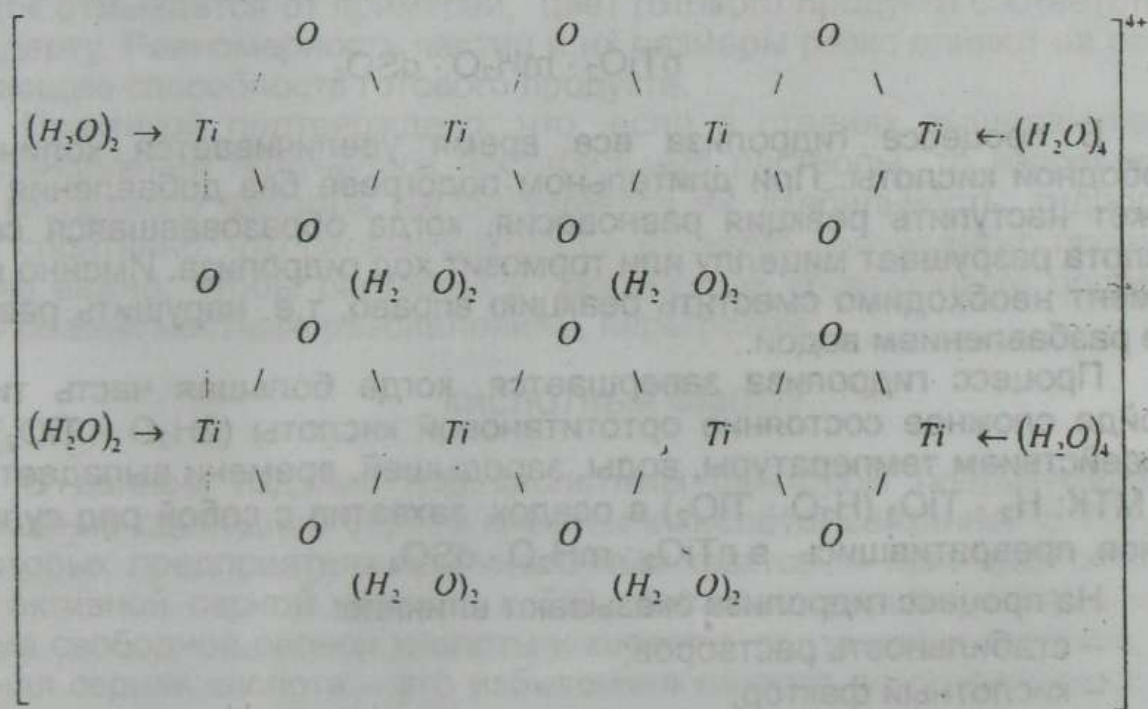


затем они переходят:



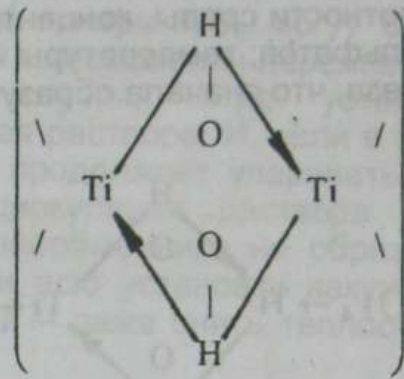
Подтверждением этой схемы является тот факт, что при стоянии золь титана происходит медленное уменьшение рН. Такое изменение рН наблюдается при вызревании зародышей анатаза [15].

Далее образуется соединение:

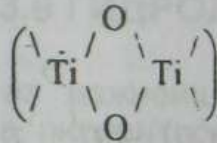


Образовавшаяся мицелла имеет определенную структуру и заряд [15]. Затем начинается коагуляция и осаждение, которые продолжаются до тех пор, пока большая часть титана не выделится в виде $TiO_2 \cdot xH_2O$.

При старении осадка происходит превращение оловых групп:



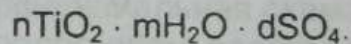
в оксогруппы:



и укрупнение частиц.

Мостиковые оксогруппы более устойчивы и менее реакционно способны.

Ввиду того, что гидролиз солей титанилсульфата протекает в смеси других сернокислых солей различных металлов и серной кислоты, то в конечном итоге разветвленная поверхность мицеллы может образовать при старении, кипячении соединения типа:



В процессе гидролиза все время увеличивается количество свободной кислоты. При длительном подогреве без добавления воды может наступить реакция равновесия, когда образовавшаяся серная кислота разрушает мицеллу или тормозит ход гидролиза. Именно в этот момент необходимо сместить реакцию вправо, т.е. нарушить равновесие разбавлением водой.

Процесс гидролиза завершается, когда большая часть титана, пройдя сложное состояние ортотитановой кислоты ($2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$), под воздействием температуры, воды, зародышей, времени выпадает в виде МТК: $\text{H}_2 \cdot \text{TiO}_3$ ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$) в осадок, захватив с собой ряд сульфат-ионов, превратившись в $n\text{TiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot d\text{SO}_4$.

На процесс гидролиза оказывают влияние:

- стабильность растворов;
- кислотный фактор;
- концентрации TiO_2 , Ti_2O_3 ;
- фактор по железу;
- примеси шлама;
- зародыши анатаза;
- время кипячения;
- режим подогрева растворов.

СТАБИЛЬНОСТЬ

Стабильность – это устойчивость растворов к гидролизу при их разбавлении водой. Выражается в см^3 .

В условиях сульфатного производства двуокиси титана пигментной, стабильность должна быть в пределах $500-800 \text{ см}^3$.

Нестабильные растворы чаще всего имеют в своем составе часть гидролизованного раствора, служащего зародышами для нормального гидролиза. Размер, активность зародышей определить невозможно. Количественная оценка скрытого гидролиза может оцениваться по методике определения коллоидно-дисперсной части TiO_2 в растворах.

Дальнейший гидролиз таких растворов резко отклоняется от нормального режима. Количество зародышей, вводимых извне для осаждения МТК, определить для таких растворов также невероятно сложно.

Такое состояние предгидролизных растворов приводит к образованию полидисперсных частиц. Растворы после гидролиза трудно фильтруются, т.к. полидисперсная масса уплотняется и неудовлетворительно отмывается от примесей. Полидисперсность частиц растворов приводит к ухудшению качества готового продукта.

Задача гидролиза – максимально осадить титан в виде МТК из раствора, но при этом частицы осажженной МТК по размерам должны быть максимально монодисперсны. Такие растворы легко фильтруются, осадок отмывается от примесей, цвет готового продукта соответствует стандарту. Равномерность частиц и их размеры резко влияют на разбавляющую способность готового продукта.

Практикой подтверждено, что, если в стадиях выщелачивания, восстановления получились нестабильные растворы, то корректировкой кислотного фактора не достигается их стабильность, гидролизы идут спонтанно, что сильно влияет на качество получаемого продукта. Очень важно, чтобы растворы в процессе их обработки не подвергались резким местным разбавлениям, перегревам.

КИСЛОТНЫЙ ФАКТОР

В данном издании под кислотным фактором подразумевается отношение свободной серной кислоты к кислоте, связанной с TiO_2 . На некоторых предприятиях под кислотным фактором понимают отношение активной серной кислоты к TiO_2 . Активная серная кислота – это сумма свободной серной кислоты и кислоты, связанной с титаном; свободная серная кислота – это избыточная кислота по отношению к расчетной, необходимой для образования серноокислого титана.

Постоянство кислотного фактора в предгидролизных растворах является одним из важнейших условий получения качественного продукта.

Завышенный кислотный фактор замедляет процесс гидролиза, а заниженный – способствует быстрому гидролизу. Нормальный кислотный фактор – $0,6-0,7$, однако колебания его не должны быть резкими.

Для проведения гидролиза растворов с завышенным кислотным фактором в режиме, близком к нормальному, необходимо увеличить количество зародышей, частично снизить концентрацию TiO_2 .

КОНЦЕНТРАЦИЯ TiO_2 , Ti_2O_3 и Fe/TiO_2

Одновременно со стабильностью растворов и кислотным фактором не менее важной является концентрация солей $TiOSO_4$, выражаемая в г/л TiO_2 . Нормальной концентрацией растворов считается 230-235 г/л TiO_2 . Резкое колебание концентрации сказывается на продолжительности гидролиза, на размерах частиц и их свойствах.

Растворы с низкой концентрацией TiO_2 быстро гидролизуются, дают крупные частицы с неудовлетворительной разбеливающей способностью [11]. Растворы с высоким содержанием TiO_2 труднее подвергаются гидролизу, образуют мелкодисперсные частицы, с высокой разбеливающей способностью.

Концентрация солей трехвалентного титана – наиболее приемлемая в пределах 2,5-4,0 г/л по Ti_2O_3 . Наличие в растворах трехвалентного титана гарантирует отсутствие в них трехвалентного железа, т.к. Ti^{3+} восстанавливает Fe^{3+} до Fe^{2+} , что значительно облегчает отмывку солей железа из пасты ГДТ на фильтрах.

Избыток Ti_2O_3 способствует значительному потемнению рабочих растворов и затруднению выбора точки разбавления растворов при гидролизе, т.к. сложно своевременно заметить переход раствора из темно-коричневого цвета в светло-серый. Продолжительность гидролиза значительно возрастает, что экономически невыгодно и при этом ухудшается качество готового продукта.

Завышенное содержание трехвалентного титана в растворе влечет за собой перерасход чугушной стружки на стадии восстановления, и следовательно, удорожание продукции.

Заниженное количество трехвалентного титана затрудняет отделение двухвалентного железа из растворов, которое на стадии фильтрации «белых растворов» быстро окисляется до трехвалентного и придает продукту желтизну.

ФАКТОР ПО ЖЕЛЕЗУ

Фактор по железу – это отношение Fe/TiO_2 в предгидролизных растворах. Наиболее оптимальное отношение для данного режима – в пределах 0,25-0,35.

Избыточное количество сульфата железа в растворе отрицательно сказывается на процессе гидролиза, т.к. резко увеличивается вязкость раствора, гидролиз идет медленно, в растворах и в пасте остается много железа, которое трудно отмывается. Кроме вязкости ион SO_4^{2-} , находясь с железом в растворе, смещает реакцию гидролиза влево.

Незначительное количество сульфата железа в растворе значительно ускоряет процесс гидролиза, а при факторе менее 0,2 процесс гидролиза становится трудноуправляемым.

РЕЖИМ ГИДРОЛИЗА ТИТАНИЛСУЛЬФАТА

В процессе гидролиза все вышеперечисленные основные факторы действуют одновременно, кроме того, большое влияние на процесс оказывают введение зародышей анатаза, трехоксида сурьмы (Sb_2O_3), антивспенивателей, температурный режим гидролиза, время разбавления и количество горячей воды для разбавления, выбор момента (точки) разбавления.

Комплексное влияние множества факторов в процессе гидролиза делает эту операцию одной из сложнейших и ответственных в технологическом процессе производства двуоксида титана.

При оптимальном значении всех параметров предгидролизного раствора и при возможном постоянстве этих параметров гидролиз ведут различными способами на разных предприятиях.

Первый способ гидролиза – гидролиз растворов в гидролизерах (рис. 3.15) с подогревом глухим паром через змеевики и введением зародышей анатаза, окислов сурьмы. Гидролиз ведут по строгому временному графику.

Второй способ аналогичен первому, но растворы подогревают в отдельной емкости до $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ глухим паром, а в гидролизерах ведут подогрев и кипячение острым паром.

Третий способ аналогичен двум первым, но в конце гидролиза производится термовыдержка. К особой группе относится процесс гидролиза без введения зародышей, в том числе и гидролиз по Блюменфельду.

В данном издании приводится режим гидролиза раствора титанилсульфата с введением зародышей анатаза.

В гидролизер закачивают упаренный раствор титанилсульфата с параметрами:

Содержание TiO_2 , г/л	200-210
Отношение Fe/TiO_2	0,30-0,35
Кислотный фактор	0,7-0,75
Стабильность раствора, cm^3	от 600 до 800
Содержание Ti^{3+} , г/л	до 3,5
Раствор должен быть прозрачным.	

В другом сборнике греют воду до температуры $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Раствор титанилсульфата подогревается глухим паром по строгому временному графику. Время подогрева по продолжительности может быть разным, но постоянным для всех гидролизом. Время зависит от объема растворов и от нагревательных элементов. При достижении температуры раствора $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ вводят зародыши анатаза в количестве 0,2-0,3 % TiO_2 в зародышах к TiO_2 в растворах. Для повышения степени белизны, диспергируемости и разбеливающей способности двуоксида титана рутильной модификации необходимо вести гидролиз из растворов, содержащих не менее 225 г/л TiO_2 и введением 0,25-0,5 % трехоксида сурьмы (Sb_2O_3) и 0,25-0,5% зародышей анатаза [19]. Трехокись сурьмы улучшает свето- и атмосферостойкость пигмента рутильной модифика-

ции. Трехокись сурьмы, введенная в сухом виде в начале гидролиза, переходит в раствор, но в процессе гидролиза осаждается количественно вместе с гидроокисью титана [19].

После введения зародышей раствор плавно подогревают до кипения, одновременно для всех гидролизом, чтобы частицы осажденной МТК минимально отличались от частиц МТК других гидролизом.

Перед кипением растворов вводят антивспениватель.

При интенсивном перемешивании кипятят раствор до светлосерого цвета, что служит признаком гидролиза 40 % солей титана и выпадения их в осадок. Для ускорения гидролиза, необходимо раствор разбавить горячей водой.

При быстром разбавлении растворы легко гидролизуются, но гель в осадке – крупнодисперсный, что дает продукт с низкой разбеливающей способностью. При медленном разбавлении растворов гидролиз идет плавно, продукт получается с высокой разбеливающей способностью, но цвет его значительно хуже.

Это можно объяснить тем, что осадок получается мелкодисперсный с сильно разветвленной поверхностью, на которой адсорбируется значительное количество примесей, которые трудно отмываются на последующих операциях «белой» фильтрации, отбелики. Обычно разбавление ведется в пределах 25-30 % [20].

Время разбавления колеблется в зависимости от количества и качества растворов и подбирается при строгом контроле качества готового продукта.

После разбавления раствор необходимо кипятить в течение 1,5-2 часов. За это время полнота осаждения TiO_2 незначительно увеличивается, но возрастает его агрегация.

Осадок легче отфильтровывается, лучше промывается, меньше примесей остается в готовом продукте.

После кипячения суспензия сливается в холодильник, охлаждается оборотной водой через свинцовые змеевики до температуры 65-70 °С и направляется на стадию «белой» фильтрации.

В последнее время широко используется метод беззародышевого гидролиза. Отдельно подогревается вода до температуры 96-98 °С. Вода сливается в гидролизер в объеме, определенном регламентом. В другой емкости подогревается рабочий раствор до такой же температуры. Подогрев раствора ведется паром через змеевики. Соотношение вода: раствор = 1 : 4. В гидролизере установлена мешалка. При сливе раствора в воду происходит постоянное перемешивание. Время слива раствора для каждой операции постоянное и определено регламентом в зависимости от объема раствора. Когда часть раствора в гидролизере превысила уровень подведенных барботеров, включается острый пар. К концу слива раствор должен закипеть, т.е. его температура должна быть порядка 107-108 °С.

После закипания раствора, подачу острого пара прекращают и проводят термовыдержку до 30 минут с работающей мешалкой. Снова включают острый пар и доводят раствор до кипения, кипятят 4 часа, не допуская сильного вспенивания, т.е. поддерживают "спокойное кипение".

После 4 часов кипения вводят 3-9 % холодной воды по отношению к объему исходного раствора: при исходной концентрации TiO_2 в пределах 230 г/л – 3 % холодной воды, при 250 г/л – 9 %. Параметры растворов для такого гидролиза следующие:

Стабильность раствора, не ниже, см ³	700
Содержание TiO_2 , г/л	230-250
Отношение Fe/ TiO_2	0,3-0,35
Кислотный фактор	0,7-0,75
Содержание Ti^{3+} , г/л	2-3
Раствор должен быть прозрачным.	

После слива суспензии все внутренние поверхности гидролизера тщательно промываются водой.

3.10 ЗАРОДЫШИ АНАТАЗА

Из целого ряда факторов, влияющих на процесс гидролиза, важную роль играют зародыши, которые вводятся в предгидролизные растворы.

Введение зародышей в предгидролизные растворы титанилсульфата позволяет ускорить процесс осаждения частиц МТК до приемлемого в промышленных условиях времени.

Природа вводимых зародышей имеет большое значение в процессе образования монокристалла МТК, т.к. зародыши влияют на образование кристаллической структуры частиц МТК. Так, например, зародыши, полученные в соляной среде, где присутствует ион Cl^{-} , способствуют образованию частиц МТК рутильной формы, размер кристалла которой:

$$\begin{aligned} a &= 4,58 \text{ \AA} \\ b &= 4,58 \text{ \AA} \\ c &= 2,95 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Зародыши, полученные в сернокислй среде, где присутствуют ионы SO_4^{2-} , способствуют образованию частиц МТК анатазной формы, размер кристалла которой равен:

$$\begin{aligned} a &= 3,78 \text{ \AA} \\ b &= 3,78 \text{ \AA} \\ c &= 9,49 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Процесс приготовления зародышей анатаза играет важнейшую роль, т.к. физико-химическое состояние зародышей влияет не только на качество продукта, но и на его количественный выход.

Из практических наблюдений установлено, что зародыши наиболее активны при концентрации TiO_2 в них 24-25 г/л и при введении их в предгидролизные растворы в количестве 0,25-0,3 %.

Активными считаются зародыши, размер агрегатов которых равен 25-30 Å.

Получают такие зародыши следующим образом: например, в смену выполняют 10 операций гидролиза солей титанилсульфата. На каждый гидролиз необходимо 0,3 % TiO_2 в зародышах по отношению к TiO_2 в предгидролизном растворе, т.е. если в предгидролизном растворе – 5 тонн TiO_2 , то в зародышах должны дать 15 кг TiO_2 .

Для 10 операций гидролиза в смену необходимо израсходовать 150 кг TiO_2 в зародышах, но, так как практически определили, что наиболее удобной концентрацией зародышей является концентрация 25 г/л TiO_2 , то 150 кг TiO_2 будет содержаться в 6000 л или в 6 м³ зародышей.

Для приготовления зародышей анатаза используют соли титанилсульфата с концентрацией TiO_2 – 215-225 г/л с минимальным содержанием железа.

Чтобы в 6 м³ зародышей содержалось 150 кг TiO_2 , необходимо взять по расчету следующее количество солей титанилсульфата при концентрации 225 г/л TiO_2 :

$$\frac{150 \times 1000}{225} = 667 \text{ л.}$$

Таким образом, в сборник приготовления зародышей анатаза загружают 150 кг TiO_2 или 667 л раствора солей титанилсульфата с концентрацией 225 г/л.

Раствор разбавляют до плотности – 1,110-1,115 г/см³, хорошо перемешивают, нагревают до 40 °С и нейтрализуют слабым раствором едкого натра плотностью 1,115 г/см³ до pH=3-3,2. Практически определено, что наилучшее качество зародышей получается при условии нейтрализации растворов титанилсульфата едким натром в течение 2 часов.

По окончании нейтрализации раствор подогревают до 60 °С и ставят на вызревание в течение 4 часов без перемешивания.

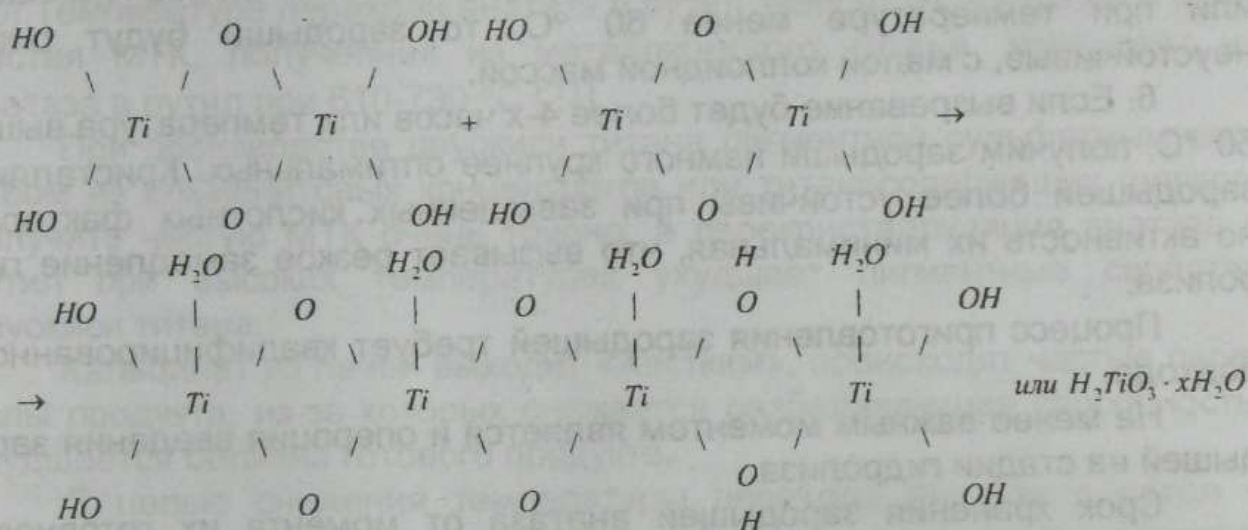
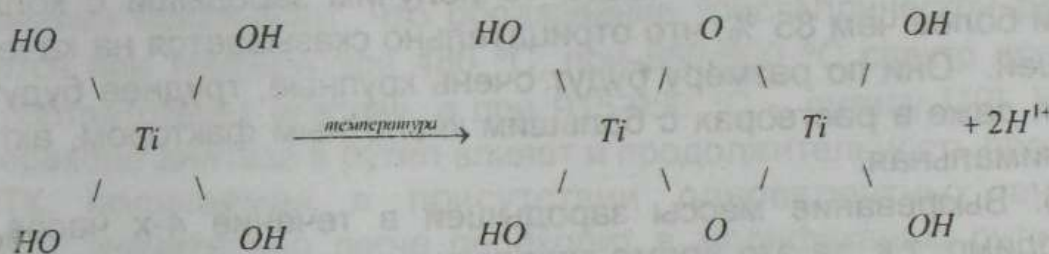
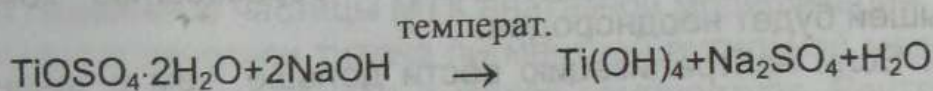
Через 4 часа включают мешалку и начинают охлаждать зародыши, подавая воду в змеевики сборника приготовления зародышей.

Зародыши охлаждают до температуры 15-40 °С, при которой они готовы к применению. Приготовление зародышей анатаза на первый взгляд кажется очень простым, но такое обманчивое мнение часто приводит к грубым ошибкам, ибо процесс приготовления зародышей анатаза очень кропотливый и требует особого внимания.

Прежде всего очень важно, чтобы каждая последующая партия зародышей минимально отличалась от предыдущей, как по режиму

приготовления, так и по концентрации TiO_2 в готовых зародышах и проценту коллоидной массы в них.

Химизм получения зародышей заключается в следующем:



В первый момент нейтрализации в растворах трудно определить наличие коллоида, но с вызреванием pH раствора уменьшается от 3,2-3,0 до 2,9-2,8, что говорит о появлении ионов водорода; кроме того, масса начинает загустевать, превращаясь в коллоид, что подтверждает присутствие в ней полимерных частиц титана.

Рекомендации при приготовлении зародышей:

1. Если в технологии использовать растворы с различными концентрациями солей титанилсульфата, то нейтрализация будет происходить в различных условиях, и соответственно, будут и разные результаты.

Кроме того, при высоких концентрациях солей титанилсульфата труднее идет равномерная нейтрализация всей реакционной массы.

2. Если нейтрализацию вести едким натром с плотностью 1,115 г/см³, то сложно более или менее равномерно провести нейтрализацию всей массы. Для чего необходимо NaOH подавать очень малыми дозами, хотя это намного увеличит продолжительность нейтрализации и будет способствовать образованию разнородного состава частиц.

3. Если при нейтрализации NaOH подавать быстрее, чем в течение 2-х часов (как практически определено) до pH 3,0-3,2, будет происходить местная быстрая нейтрализация и вся масса не успеет хорошо нейтрализоваться, что приведет к образованию комков, раствор зародышей будет неоднороден.

4. Если нейтрализацию вести дольше, чем в течение 2-х часов, т.е. медленнее подавать NaOH, то получим зародыши с коллоидной массой более чем 85 %, что отрицательно сказывается на качестве зародышей. Они по размеру будут очень крупные, труднее будут разрушаться даже в растворах с большим кислотным фактором, активность их минимальная.

5. Вызревание массы зародышей в течение 4-х часов крайне необходимо, т.к. за это время зародыши вызревают до такой степени, что их можно применять в условиях кислотного фактора 0,69-0,70. Если вызревание массы зародышей будет продолжаться менее 4-х часов или при температуре менее 60 °С, то зародыши будут очень неустойчивые, с малой коллоидной массой.

6. Если вызревание будет более 4-х часов или температура выше 60 °С, получим зародыши намного крупнее оптимальных. Кристаллики зародышей более устойчивы при завышенных кислотных факторах, но активность их минимальная, что вызывает резкое замедление гидролиза.

Процесс приготовления зародышей требует квалифицированного подхода.

Не менее важным моментом является и операция введения зародышей на стадии гидролиза.

Срок хранения зародышей анатаза от момента их готовности не более суток, в противном случае активность их резко снижается, процесс гидролиза нарушается.

Зародыши не рекомендуется подавать в гидролизеры без предварительного перемешивания, т.к. в запасной емкости без перемешивания возможен отстой.

Беззародышевый гидролиз высококонцентрированных растворов титанилсульфата (235-240 г/л TiO_2) более экономичен, снижаются трудозатраты; готовый продукт будет высокого качества.

Весь процесс приготовления зародышей требует особого внимания и идентичности проведения операции; различие во времени приготовления зародышей, различие в дозировке компонентов, температур процесса может привести к браку готового продукта. Особое внимание уделяется целостности паровых змеевиков при подогреве раствора титанилсульфата до его смешения с водой. Попадание пара через возможные свищи приводит к потере стабильности растворов.

Выход TiO_2 на стадии гидролиза составляет 95-96 %, Потери TiO_2 могут быть при переливах растворов, через сальниковые уплотнения насосов.

3.11 ЗАРОДЫШИ РУТИЛА

При гидролизе титанилсульфата в сернокислой среде с добавлением анатазных зародышей или при беззародышевом гидролизе образуются первичные частицы МТК анатазной модификации.

Для получения двуокиси титана пигментной рутильной модификации прокалку МТК ведут при более высокой температуре. Рентгенофазовый анализ показывает, что образование кристаллической решетки начинается при температуре 480 °С, при 650-800 °С спектр всех продуктов соответствует анатазу, а при 915-950 °С – рутилу [10]. На скорость перехода анатаза в рутил влияет и продолжительность прокалики.

МТК, получаемая в присутствии одновалентных анионов (Cl^{1-} , NO_3^{1-}), значительно легче переходит в модификацию рутил, чем полученная в присутствии двухвалентных анионов (SO_4^{2-}). Анионы (PO_4^{3-}) также способствуют образованию формы анатаза [10]. Температура перехода анатаза в рутил зависит от примесей в МТК. Чистая МТК, полученная из металлического титана, переходит из анатаза в рутил при 610-730 °С [21].

При производстве двуокиси титана пигментной сульфатным способом из ильменитовых концентратов или титаносодержащих шлаков, получить чистую МТК очень трудно, а перекристаллизация анатаза в рутил при высоких температурах ухудшает пигментные свойства двуокиси титана.

Кальцинат из печей выходит «жестким», происходят частые перекалы продукта, из-за которых снижается разбеливающая способность, ухудшается белизна готового продукта.

С целью снижения температуры перехода анатаза в рутил и улучшения качества продукта используют отдельно приготовленные зародыши рутила.

Способы их введения в технологию различные.

Зародыши рутила вводят как на стадии гидролиза, так и на стадии отбелики ГДТ, или на стадии солевой обработки ее перед прокалкой.

В данном издании рассматривается способ введения зародышей рутила на стадии солевой обработки ГДТ.

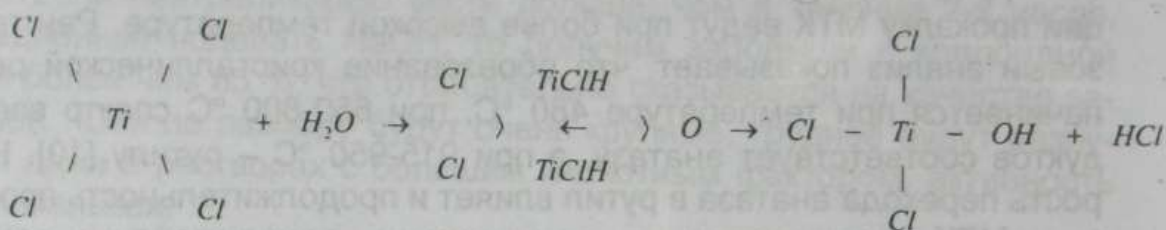
ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЗАРОДЫШЕЙ РУТИЛА

Существуют несколько способов приготовления зародышей рутила. Так Хазин Л.Г. приводит примеры приготовления зародышей рутила в солянокислой среде [21]. Первый способ: для этой цели используется чистый тетрахлорид титана. Это – маслянистая, сильно дымящая на воздухе жидкость с плотностью 1,72 г/см³ и содержанием 0,003 %Fe.

В эмалированный аппарат, снабженный рубашкой и мешалкой, заливают воду и постепенно по трубе, опущенной ниже уровня жидкости, вводят тетрахлорид титана. Растворение тетрахлорида титана в

воде сопровождается выделением тепла, поэтому в рубашку аппарата подают воду для охлаждения, чтобы температура к концу растворения не превышала 40 °С. Затем к раствору добавляют немного металлического цинка для образования в растворе 0,3-0,5 г/л трехвалентного титана.

При растворении $TiCl_4$ и в холодной воде образуются:



При повышении температуры титан выпадает в виде $TiO_2 \cdot xH_2O$ и выделяется соляная кислота [15].

Образовавшуюся соляную кислоту полностью нейтрализуют раствором едкого натра. Едкого натра дают 10 %-ный избыток. Операцию ведут при энергичном перемешивании и охлаждении. Образовавшийся гель растворяют в разбавленной соляной кислоте. Получившийся раствор содержит 30 г/л TiO_2 и 15-18 г/л HCl . Раствор подогревают до 90 °С, выдерживают 10 минут при температуре 90 °С и быстро охлаждают до 60 °С [21].

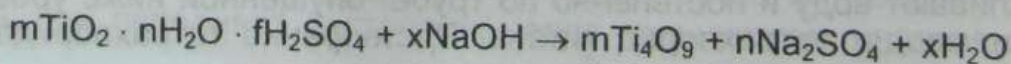
Второй способ получения зародышей рутила – через титанат натрия.

Наиболее промытую суспензию МТК с «белой» фильтрации при концентрации 250 г/л по TiO_2 направляют в сборник-дозатор, из которого одну тонну TiO_2 направляют в реактор получения титаната натрия.

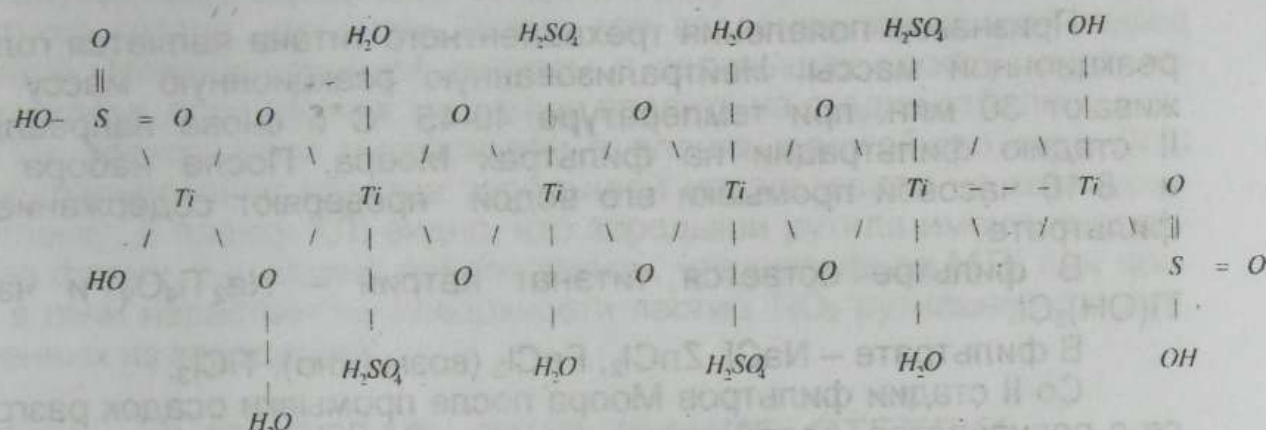
В другом сборнике готовят едкий натр с концентрацией до 60 % $NaOH$, для чего используют чешуйчатый и 40-44 % едкий натр. На некоторых предприятиях применяют едкий натр с концентрацией ниже 60 %, но тогда и раствор едкого натра, и суспензию TiO_2 подогревают.

Отношение $NaOH/TiO_2$ должно быть 1,48-1,49, т.е. на одну тонну TiO_2 надо брать 1,5 т $NaOH$ (100 %), так как суспензия МТК содержит значительное количество серной кислоты, то в реактор предварительно сливают часть едкого натра, чтобы предотвратить коррозию змеевика в реакторе кислой суспензией. При добавлении оставшегося едкого натра в реакторе сначала повышается температура за счет реакции, а затем температуру поддерживают подогревом пара через змеевики в пределах 104-108 °С около 4 часов. Реакционная масса становится густой, трудно перемешиваемой. Это объясняется тем, что получившийся динатриевый тетратитанат – кристаллическое вещество волокнистой формы.

Реакция образования титаната натрия следующая:



Структурно МТК перед воздействием едкого натра можно изобразить так:



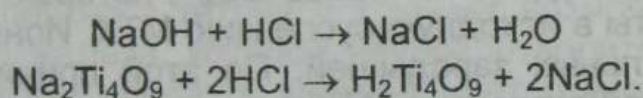
В реакторе при воздействии едкого натра и температуры эта цепочка разрывается, образуя кристаллы $Na_2Ti_4O_9$.

После 4-х часового вызревания при температуре 104-108 °C реакционная масса разбавляется водой до концентрации 130-150 г/л TiO_2 и направляется на фильтры Моора. Температура пульпы – около 40 °C. Набирается слой осадка до 50 мм, продолжительность промывки – до 8 часов. Содержание в фильтрате $NaOH$ – не более 7 г/л. Отмытый осадок называется нейтральным титанатом натрия.

Практика показала, что при использовании суспензии TiO_2 с концентрацией ниже 250 г/л или плохо отмытой от H_2SO_4 , при концентрации $NaOH$ (ниже 60%) или температурах ниже 104 °C, получают титанаты натрия, которые легко перемешиваются, но реакция протекает не полностью, т. к. частично остаются неразорванные цепочки МТК и зародыши получают с малым процентом рутила или малоактивные.

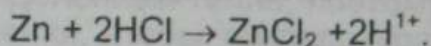
После промывки титаната натрия на фильтрах Моора от сульфата натрия (Na_2SO_4), избытка едкого натра ($NaOH$) в пульпе еще остаются частично $NaOH$ и Na_2SO_4 . Пасту титаната натрия загружают в емкость, репульпируют водой до концентрации 140-150 г/л TiO_2 и небольшими дозами подают соляную кислоту, обеспечивая хорошее перемешивание мешалкой. В эту же емкость добавляют 4-5 кг металлического порошкообразного цинка или алюминия. Реакционная масса подогревается до 40-45 °C.

Происходит нейтрализация избытка едкого натра:



Нейтрализацию ведут до $pH=2,8-3,0$.

При этих условиях возможно частичное образование Ti^{3+} за счет выделения атомарного водорода при реакции:



Признаком появления трехвалентного титана является голубизна реакционной массы. Нейтрализованную реакционную массу выдерживают 30 мин. при температуре 40-45 °С и снова направляют на II стадию фильтрации на фильтрах Моора. После набора осадка и 8-10 часовой промывки его водой проверяют содержание Cl^{1-} в фильтрате.

В фильтре остается титанат натрия – $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ и частично $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{Cl}$.

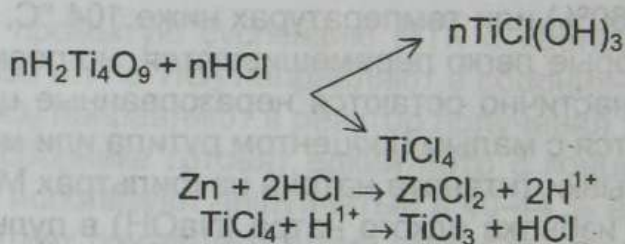
В фильтрате – NaCl , ZnCl_2 , FeCl_2 (возможно), TiCl_3 .

Со II стадии фильтров Моора после промывки осадок разгружается в репульпатор, водой доводят концентрацию пульпы до 200-250 г/л по TiO_2 и через дозатор подают в пептизатор. Туда же подается крепкая (32 %) соляная кислота. Строго контролируется соотношение HCl/TiO_2 (молярное) равное 1,125, плавно порциями подается 8 кг металлического цинкового или алюминиевого порошка. Массу подогревают до температуры 80 °С.

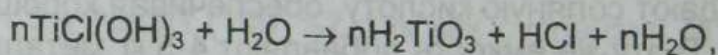
При достижении 80 °С из другой емкости подают подогретую до 95 °С воду. Разбавление ведут до содержания TiO_2 в растворе – 50 г/л.

Затем продолжают подогрев реакционной массы до кипения и выдерживают в течение часа.

При этом происходит реакция:



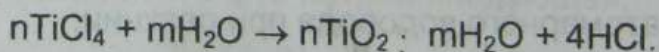
при разбавлении водой и кипении:



т.е. получают МТК, но не в сернокислой, а в солянокислой среде, и поэтому она находится в рутильной форме.

Отмывка титаната натрия и нейтрального титаната натрия необходима для удаления ионов SO_4^{2-} , которые попадают с остатками серной кислоты в исходную суспензию МТК. Ионы SO_4^{2-} тормозят образование рутильных зародышей. По этой причине из неудовлетворительно отмытой суспензии МТК и титаната натрия получаются неактивные зародыши.

При наличии TiCl_4 в суспензии при кипении образуется:



Образовавшаяся из тетраоксида титана МТК так же имеет рутильную форму.

Голубой цвет зародышей свидетельствует о наличии в них трехвалентного титана, что очень важно при введении зародышей перед прокалкой. Наличие соляной кислоты в зародышах способствует отмывке железа, если данные зародыши вводить на стадии отбелки.

Под электронным микроскопом в пленке химстойкого лака (ХЛ) (при препарировании образца зародышей использовали не коллодиевую пленку, а пленку ХЛ) видно, что зародыши рутила имеют продолговатую форму, т.е. можно предположить, что аморфная МТК при прокалке в печи нарастает на поверхности частиц TiO_2 рутильной формы, полученных из зародышей.

3.12 «БЕЛАЯ» ФИЛЬТРАЦИЯ, ОТБЕЛКА, СОЛЕВАЯ ОБРАБОТКА

НАЗНАЧЕНИЕ ОПЕРАЦИЙ «БЕЛОЙ» ФИЛЬТРАЦИИ И ОТБЕЛКИ

После гидролиза солей титанилсульфата образуется суспензия гидратированной двуокиси титана (метатитановой кислоты), в которой в растворенном состоянии находятся сернокислые соли железа, алюминия и множество микропримесей различных сернокислых солей тех металлов, окислы которых были в титаносодержащем сырье, металлов, находящихся в чугунной стружке или обрезе жести, и серная (гидролизная) кислота.

Значительное количество сернокислых солей и гидролизной серной кислоты адсорбируются на поверхности ГДТ, что не позволяет получить качественную двуокись титана.

Назначение стадий «белой» фильтрации и отбелки заключается в максимальной отмывке ГДТ от всех вышеназванных примесей.

Отмывка ГДТ от хромофорных примесей производится различными способами:

– тщательной репульпацией ГДТ в чистой воде с последующей декантацией;

-сгущением ГДТ и фильтрацией;

-в барабанных вакуум-фильтрах с многократной репульпацией;

-в листовых фильтрах Моора под слоем раствора или воды;

-в автоматизированных фильтр-прессах.

При различных способах отмывки ГДТ необходимо обязательное выполнение одного условия: чтобы суспензия содержала трехвалентный титан после гидролиза.

Наличие трехвалентного титана исключает возможность образования трехвалентного железа, которое неудовлетворительно отмывается. Необходимо, чтобы среда, в которой идет отмывка, имела рН не более 1,8, т.к. в среде с рН более 1,8 начинает гидролизироваться трехвалентное железо, которое затем трудно отмыть, чтобы паста ГДТ меньше контактировала с воздухом во избежание окисления двухвалентного железа до трехвалентного.

Исходя из сказанного, возникает ряд других вопросов:

-какая должна быть вода для промывки ГДТ;

-каким способом целесообразнее и экономичнее достичь быстрой отмывки двухвалентного железа;

-какие нужны дополнительные условия, чтобы достичь желаемого результата.

По данным Хазина Л.Г.[21], вода должна иметь нейтральную среду, содержать не более 1 мг/л железа, временная жесткость воды должна быть не более 0,7 мг-экв/л, а постоянная – не более 3,5 мг-экв/л, без признаков мути, опалесценции. Трубопроводы, емкостная аппаратура должны быть изготовлены из пластмассовых материалов, иметь химстойкую защиту.

Всем перечисленным требованиям отвечает отмывка ГДТ декантацией. Известно, что ГДТ плохо фильтруется и отстаивается при высоких концентрациях в ней гидролизной серной кислоты. Если же суспензию ГДТ после гидролиза разбавить водой, происходит коагуляция, ускоряется ее фильтруемость и осаждение.

Для декантации суспензию ГДТ после гидролиза необходимо разбавить промывной водой, т.к. в воде она не будет иметь такого контакта с кислородом воздуха, как на поверхности фильтров. Сохранится содержание трехвалентного титана, который обязательно присутствует при гидролизе, среда кислая, т.к. много гидролизной серной кислоты и исключается возможность окисления двухвалентного железа до трехвалентного.

Достаточно добавить незначительное количество коагулянта, ускорить отстаивание и затем большую часть вредных примесей декантировать. Но данный способ отмывки ГДТ не рационален для производств большой мощности, т.к. при декантации вся гидролизная серная кислота сбрасывается в канализацию, что запрещено требованиями охраны природы. Разбавленную гидролизную серную кислоту использовать в больших объемах нереально. Таким образом, способ отмывки ГДТ декантацией не всегда приемлем.

Отмывка ГДТ с помощью фильтрации на барабанных вакуум-фильтрах длительное время считалась лучшим способом. Процесс практически механизирован и частично автоматизирован, позволяет получить чистую (неразбавленную) гидролизную серную кислоту, которую частично можно использовать в производстве двуоксида титана без дополнительной упарки или после упарки и закрепления в полном объеме в производстве минеральных удобрений и др. Детальное изучение процесса отмывки ГДТ с помощью фильтрации в барабанных вакуум-фильтрах показало, что на барабанах с фильтрующей поверхностью 45-50 м² одного фильтра паста ГДТ длительное время контактирует с воздухом, который просасывается вакуумом через осадок пасты на поверхности барабана. С целью улучшения отмывки железа осадок на поверхности барабана орошается водой. На первой и третьей стадии фильтрации используются барабанные фильтры с намывным фильтрующим слоем древесной муки, на остальных стадиях фильтрация осуществляется через фильтровальные ткани.

На первую стадию фильтрации поступает суспензия ГДТ с содержанием трехвалентного титана и гидролизной серной кислоты. Наличие воздуха не столь опасно для окисления двухвалентного железа до трехвалентного в присутствии серной кислоты и трехвалентного титана.

В то же время орошение осадка химочищенной водой с pH от 7 и более, создает локальные условия окисления железа и даже его гидролиза до гидроокиси. По этой причине на орошение осадка исключается подача щелочной воды.

После первой стадии фильтрации паста ГДТ репульпируется химочищенной водой и подается на вторую стадию. Разбавление водой кислой пасты ГДТ ускоряет коагуляцию ГДТ, часть примесей переходит в воду, а часть захватывается скоагулировавшимися частицами. На большинстве предприятий концентрация TiO_2 в суспензии перед второй стадией фильтрации составляет 100 г/л, а на отдельных – на уровне 200 г/л. В первом случае несколько улучшается отмывка примесей за счет большого объема воды и частичной диффузии примесей из скоагулированных частиц. Большая вероятность контакта двухвалентного железа со щелочной или нейтральной средой и продолжительнее приходится фильтровать разбавленную суспензию, контакт двухвалентного железа с воздухом увеличивается, влияние трехвалентного титана снижается.

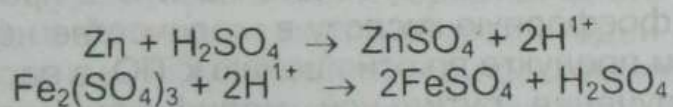
Определение железа в пасте ГДТ после второй стадии фильтрации показывает увеличение содержания трехвалентного железа.

Если же на второй стадии фильтрации используется подкисленная вода на орошение осадка, концентрация ГДТ после первой стадии завышена и высока кислотность пасты, то возможность окисления двухвалентного железа до трехвалентного менее вероятна, чем при низких концентрациях ГДТ.

После вакуум-фильтров второй стадии фильтрации паста ГДТ направляется на отбелку. Назначение отбелки – восстановление появившегося трехвалентного железа до двухвалентного с целью упрощения его отмывки на последующих стадиях фильтрации.

Отбелку ведут в реакторах цилиндрической формы с коническим днищем при постоянном перемешивании. Концентрация пасты ГДТ – в пределах 300-350 г/л.

В реактор загружается суспензия ГДТ и аккумуляторная серная кислота в количестве около 0,3 т H_2SO_4 на 1 т TiO_2 . Имеет значение порядок загрузки компонентов. Если в реактор первой заливается концентрированная серная кислота, то резиновые вставки пережимной арматуры могут быть повреждены. Коническую часть реактора заполняют суспензией ГДТ, затем вводят расчетное количество аккумуляторной серной кислоты. Начинают подогрев, при достижении суспензией температуры 65 °С, загружают порцию цинкового порошка (4 кг), затем при температурах 75, 85-95 °С еще по 4 кг. Во время реакции между цинком и аккумуляторной серной кислотой выделяется атомарный водород, который восстанавливает трехвалентное железо до двухвалентного:



После добавления последней порции цинка реакционную массу выдерживают при температуре 85-90 °С в течение 2,5 часов, затем откачивают в промежуточную емкость и частично охлаждают до темпе-

ратуры 65-72 °С за счет разбавления водой, и подают на третью стадию фильтрации.

В последнее время чаще стали использовать для восстановления железа не цинк, а алюминий в виде алюминиевого порошка. После отбелки содержание трехвалентного титана в суспензии должно находиться до 0,5 г/л. Трехвалентный титан в суспензии не появляется, если в ней достаточно трехвалентного железа, цинковый или алюминиевый порошок в виде пыли всплыл на поверхность суспензии и прореагировал. Водород не выполнил роль восстановителя, поэтому введение цинкового или алюминиевого порошка требует внимания и определенных навыков. По реакции 1 кг цинка образует 0,031 кг атомарного водорода, а 1 кг алюминия – 0,111 кг атомарного водорода, т.е. алюминий как будто должен лучше восстанавливать, но он легче цинка, хуже проникает в суспензию, легче всплывает. В производстве двуокиси титана необходимо уделять внимание процессу отбелки, особенно качеству аккумуляторной серной кислоты, цинку или алюминию на содержание в них хромофоров.

На стадии отбелки происходит восстановление не только трехвалентного железа до двухвалентного. Примеси железа, хрома, ванадия, поглощенные осадком ГДТ, восстанавливаются и извлекаются аккумуляторной серной кислотой [10].

После отбелки суспензия ГДТ фильтруется на третьей стадии фильтрации через намывной слой из древесной муки, а на четвертой и пятой стадиях – через фильтровальную ткань. Осадок ГДТ репульпируется на всех стадиях в химочищенной воде. Именно на этих стадиях качество воды играет важную роль. Если вода щелочная, она осаждает трехвалентное железо, которое может появиться на поверхности барабанных вакуум-фильтров, где в избытке имеется кислород воздуха и щелочная среда химочищенной воды.

В конце отмывки необходимо сохранить в растворе достаточное количество свободной серной кислоты, чтобы обеспечить отмывку хрома, ничтожные примеси которого (порядка 0,01 %) придают желтизну двуокиси титана пигментной. Между тем промывка суспензии ГДТ осуществляется обычно химочищенной водой, имеющей слабощелочную реакцию (рН=8-9). Поэтому в последних стадиях промывки целесообразно промывную воду дополнительно подкислять серной кислотой [21].

После пятой стадии фильтрации суспензию ГДТ с концентрацией 250 г/л TiO_2 обрабатывают растворами солей для получения модификаций TiO_2 .

Для получения анатазной модификации применяют раствор K_2SO_4 в количестве 0,1-0,3 % в пересчете на K_2O в прокаленном продукте и гермическую фосфорную кислоту в количестве не более 0,5 % по P_2O_5 в прокаленном продукте по отношению к TiO_2 в пасте.

Для получения рутильной модификации применяют растворы K_2SO_4 в количестве 0,1-0,2 % в пересчете на K_2O и $ZnSO_4$ в количестве 0,3-0,4 % в пересчете на ZnO в прокаленном продукте, а также зародыши рутила в количестве 2,5-3,5 % TiO_2 в зародышах по отношению к TiO_2 в пасте.

В литературе часто можно встретить, что для солевой обработки двуокиси титана вместо сульфата калия (K_2SO_4) используют поташ (K_2CO_3) или едкое кали (KOH). Действие их при прокалке пасты идентично K_2SO_4 , а действия их на суспензию ГДТ различно, если придерживаться регламентной кислотности суспензий на последних стадиях фильтрации. Не менее важен вопрос концентрации TiO_2 в суспензии на стадии солевой обработки.

Ввиду того, что каждая соль, введенная в суспензию ГДТ, выполняет определенную роль при ее прокалке, необходимо, чтобы их отношение к TiO_2 было постоянным. Это обеспечит плавность и однотипность процесса прокалки ГДТ. Так как загрузка печей регулируется объемом суспензии, подаваемой на фильтрацию, то колебание TiO_2 в суспензии влияет на равномерность нагрузки печей, что в свою очередь является одним из главных условий получения качественного продукта. Такое же значение имеет и постоянство концентрации растворов солей, содержание TiO_2 в зародышах, т.к. процесс в этом случае стабильный и не нужно его корректировать на каждой солевой обработке.

Солевую обработку ГДТ и введение зародышей рутила производят не в конце наполнения сборника суспензией ГДТ, а при уровне суспензии в сборнике солевой обработки ориентировочно на $1/3$, чтобы нижняя лопасть мешалки находилась в растворе. После этого сборник заполняют суспензией до полного объема, доводят концентрацию ее по TiO_2 до регламентных требований, хорошо перемешивают содержимое сборника. Чем лучше распределятся введенные соли и зародыши рутила между ГДТ, тем равномерней произойдет ее прокалка. Иногда рекомендуется разбавлять зародыши рутила для их более равномерного распределения, но это еще не значит, что их количество нужно уменьшить.

Ввиду того, что в печь поступают только соли, находящиеся в составе влаги пасты ГДТ, а остальные соли теряются с фильтратом после шестой стадии фильтрации (кроме фосфорной кислоты и зародышей рутила), на некоторых предприятиях растворы солей подаются в пасту ГДТ непосредственно перед прокалкой, например, в шнек фильтра. При этом необходимо обеспечить хорошее перемешивание, но наиболее сложно обеспечить правильную дозировку солей и зародышей рутила в зависимости от содержания TiO_2 в пасте. В таком случае, поддерживается постоянный вакуум на фильтре, обеспечивающий толщину осадка ГДТ, хорошее состояние фильтровальных тканей для фильтрации, постоянная скорость фильтрации, постоянная концентрация TiO_2 в суспензии, оптимальный уровень суспензии в корыте вакуум-фильтра.

Вышеизложенный процесс отмывки ГДТ от примесей очень громоздкий, энергоемкий и не всегда обеспечивает требуемое качество отмывки из-за окисления примесей на поверхности барабанов фильтра. Кроме того, через фильтровальные ткани теряется много продукта. При содержании 1 г/л TiO_2 в фильтрате после второй стадии фильтрации и при исходной концентрации TiO_2 100 г/л потери составляют 1 %, а вакуум-фильтры, экипированные фильтровальной тканью на четырех стадиях фильтрации, значительно увеличивают суммарные потери.

Многие фирмы отказались от оснащения стадии отмывки ГДТ барабанными вакуум-фильтрами и перешли на листовые фильтры Моора.

ФИЛЬТРАЦИЯ СУСПЕНЗИИ ГДТ НА ФИЛЬТРАХ МООРА

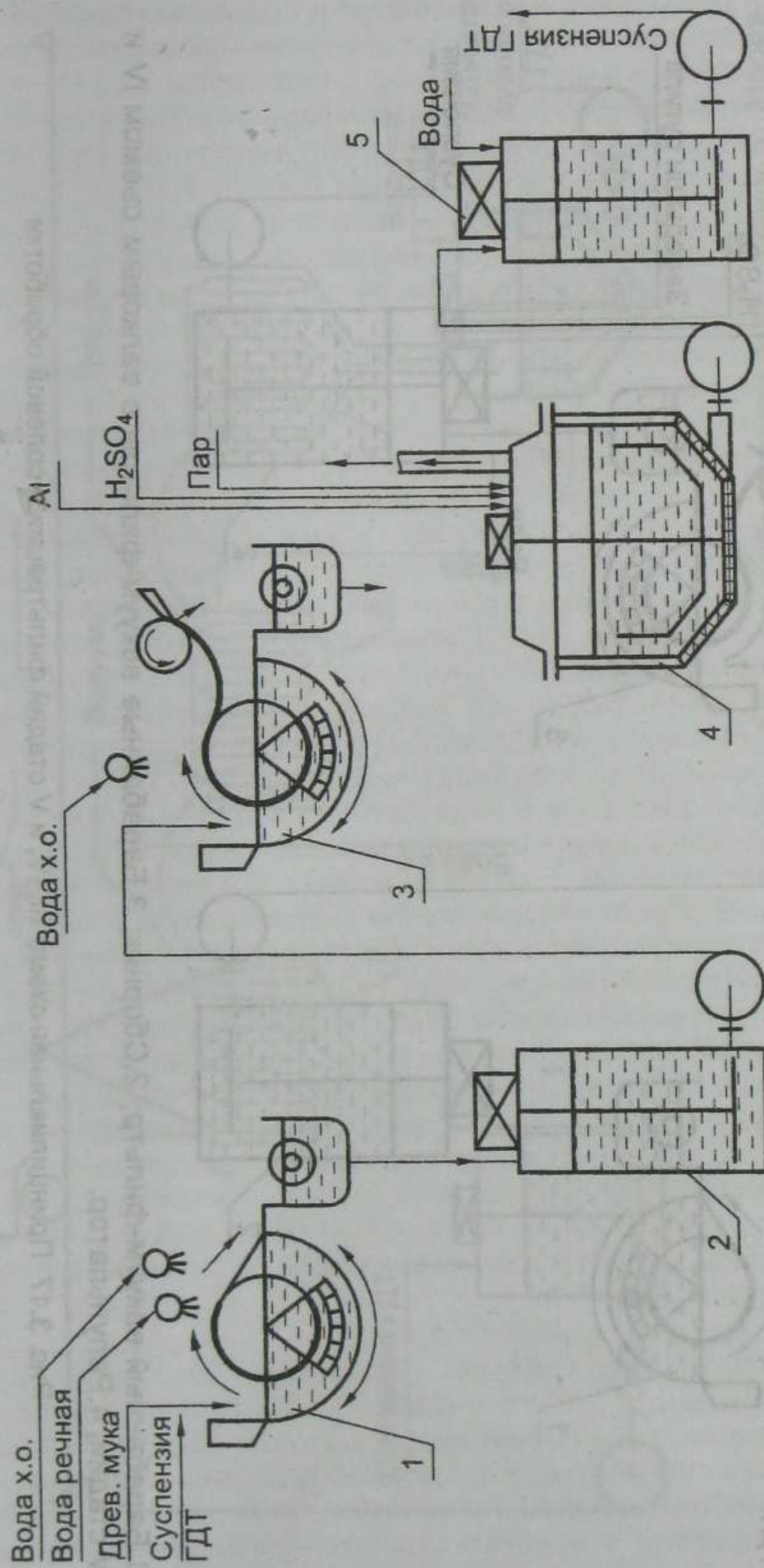
Как уже отмечалось, основным недостатком фильтрации на барабанных вакуум-фильтрах является контакт осадка пасты ГДТ с воздухом на большой площади фильтрующей поверхности, что приводит к ускоренному окислению примесей железа, хрома, ванадия, особенно в присутствии щелочной химочищенной воды. На рис.3.16 и 3.17 показана принципиальная схема работы барабанных вакуум-фильтров от первой до шестой стадии фильтрации суспензии ГДТ.

Большинство зарубежных фирм по производству двуоксида титана пигментной перешли на фильтры Моора. Принципиальная схема установки и работы фильтров Моора показана на рис.3.18. Суспензия ГДТ закачивается в ванну фильтра. В ванне размещена батарея фильтрующих листовых элементов, представляющих собой рамку-контур из труб или П-образного профиля. Внутренняя часть рамки-контюра заполнена фильтрующими ребристыми пластинами из эбонита, пластмассы, нержавеющей стали или обтянута сеткой из нержавеющей стали.

Сверху на контур-рамку крепится фильтровальная ткань в виде мешка. Обе стороны пластины фильтрующей. Внутри контура-рамки создается вакуум. Под воздействием вакуума через ткань просасывается жидкая часть суспензии, а на поверхности образуется осадок ГДТ. Жидкая часть (фильтрат) по вакуумным трубкам отсасывается в сепаратор и далее – в гидрозатвор. Фильтрующая рамка с образовавшимся осадком постоянно находится в растворе, осадок с воздухом не контактирует на протяжении всего периода набора осадка. После набора осадка толщиной 30–35 мм батарея (пакет) всех фильтрующих рам с осадком при помощи мостового крана или кран-балки (в зависимости от веса пакета) извлекается из ванны с раствором и переносится в ванну, заполненную промывной водой. При переносе осадка вакуум не сбрасывается, т.к. батарея рамок подключена гибким гофрированным шлангом к вакуум-линии или над батареей рамок на несущей и грузоподъемной конструкции расположен ресивер, способный поддерживать вакуум при переносе пакета рамок с отсоединением их от вакуум-линии и перекрытии вакуум-провода специальным запорным устройством.

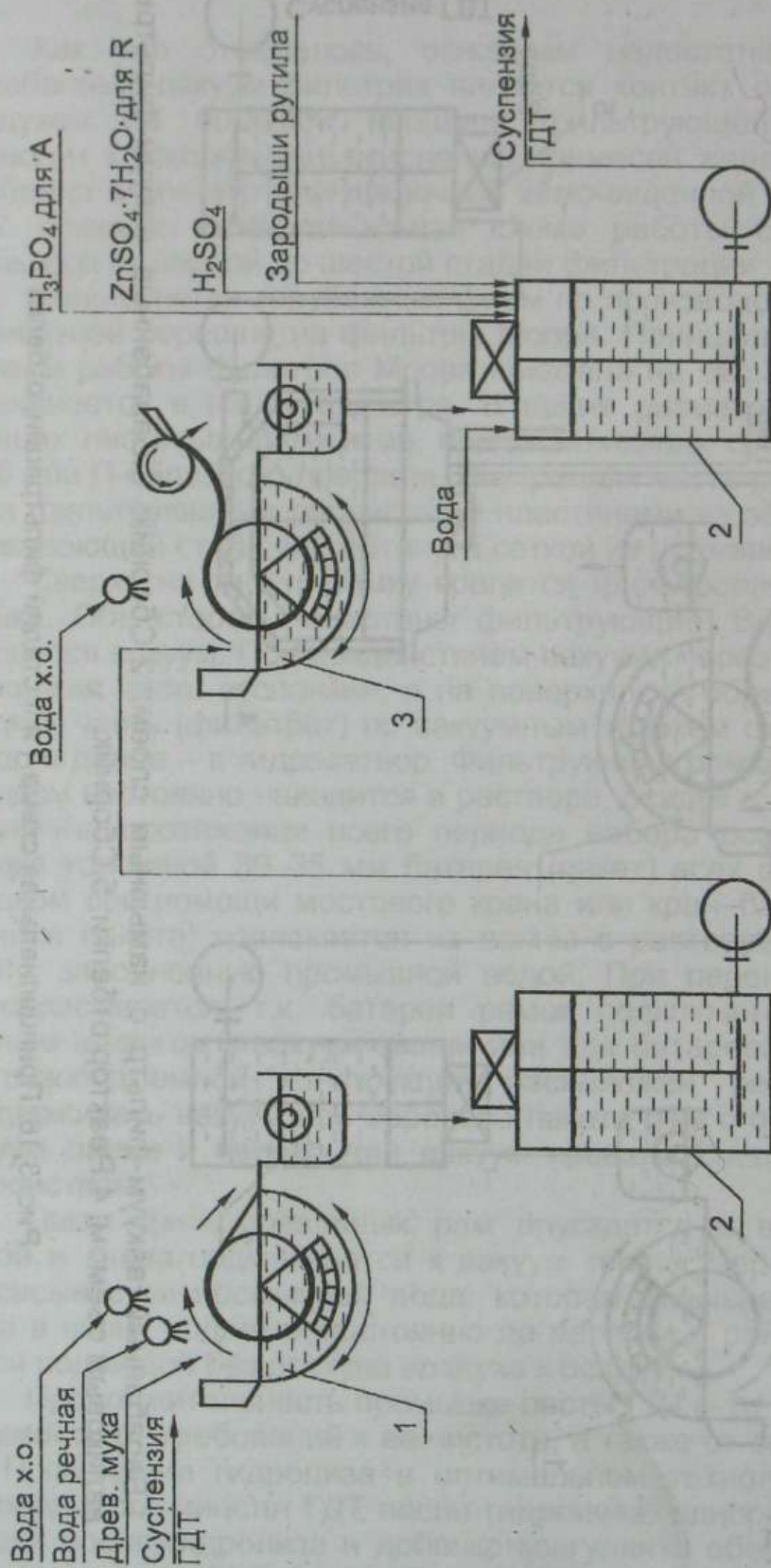
Пакет фильтровальных рамок опускается в ванну с промывной водой и снова подключается к вакуум-линии. Через осадок в рамках просасывается промывная вода, которая отмывает примеси из ГДТ. Вода в ванну подается постоянно до перелива, рамки с осадком находятся под водой без доступа воздуха к осадку.

Продолжительность промывки пасты ГДТ – от 1 до 2,5 часов в зависимости от требований к ее чистоте, а также от состояния ГДТ в пасте. Проведение гидролиза в оптимальном технологическом режиме, однородность мицелл ГДТ после гидролиза, однородность частиц суспензии после гидролиза и добавка коагулянта обеспечивают хорошую намывку осадка ГДТ на фильтрующую рамку фильтра и ее промывку. При нарушении режима проведения гидролиза возможно образование суспензии, которая и плохо фильтруется, и неудовлетворительно отмывается от примесей. Поэтому промывка осадка контролируется не временем промывки, а содержанием примесей в фильтрате.



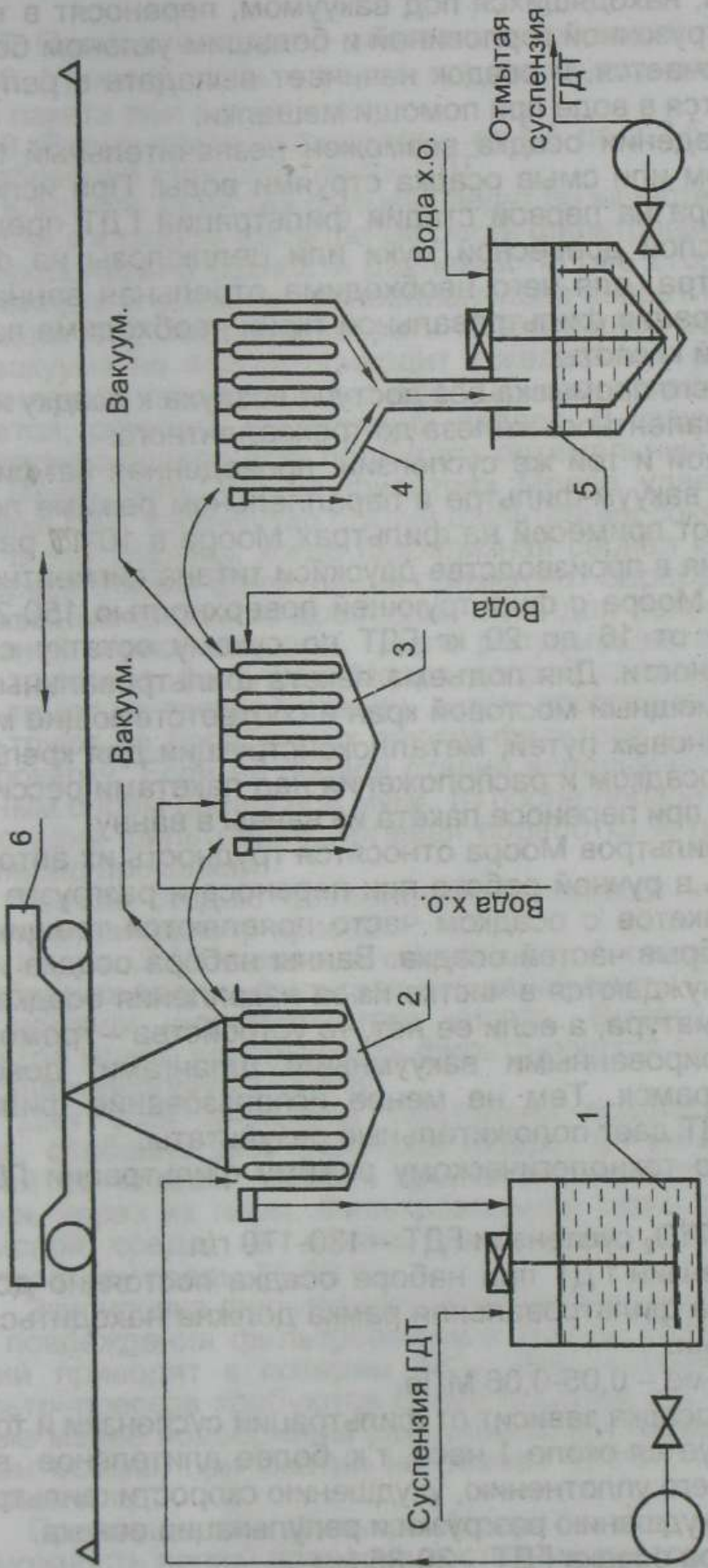
1. Барабанный вакуум-фильтр с намывным слоем; 2. Сборник; 3. Барабанный вакуум-фильтры с валиковым съемом; 4. Реактор отбелки; 5. Сборник.

Рис. 3.16 Принципиальная схема I и II стадий фильтрации, отбелка



1. Барабанный вакуум-фильтр; 2. Сборник; 3. Барабанный вакуум-фильтр с валковым съемом IV и V стадии; 4. Репульпатор.

Рис. 3.17 Принципиальная схема III, IV, и V стадий фильтрации и солевой обработки



1. Исходная емкость рабочей суспензии; 2. Фильтр Моора – набор осадка МТК; 3. Фильтр Моора – промывка осадка; 4. Фильтр Моора – разгрузка осадка; 5. Репульсатор; 6. Мостовой кран.

Рис. 3.18 Принципиальная схема отмывки МТК на фильтрах Моора

После достижения оптимальной промывки ГДТ от примесей пакет фильтровальных рам, находящихся под вакуумом, переносят в третью ванну с широкой разгрузочной горловиной и большим уклоном боковых стенок. Вакуум отключается, и осадок начинает выпадать в репульпатор, где репульпируется в воде при помощи мешалки.

При плохом опадении осадка возможен незначительный барботаж* сжатым воздухом или смыв осадка струями воды. При использовании фильтров Моора на первой стадии фильтрации ГДТ предварительно намывается слой древесной муки или целлюлозы на фильтрующую рамку фильтра, для чего необходима отдельная ванна. Для промывки или регенерации фильтровальной ткани необходима ванна с раствором плавиковой кислоты.

Набор осадка и его промывка без доступа воздуха к осадку исключают окисление двухвалентного железа до трехвалентного.

Фильтрация одной и той же суспензии, проведенная на фильтре Моора и барабанном вакуум-фильтре в параллельном режиме показала, что отмывка ГДТ от примесей на фильтрах Моора в 10-15 раз лучше. В последнее время в производстве двуокиси титана пигментной используются фильтры Моора с фильтрующей поверхностью 150-200 м² производительностью от 16 до 20 кг ГДТ по сухому остатку с 1 м² фильтрующей поверхности. Для подъема пакета фильтровальных рам с осадком требуется мощный мостовой кран и соответствующие металлоконструкции подкрановых путей, металлоконструкции для крепления и подъема пакетов с осадком и расположения над пакетами рессивера, сохраняющего вакуум при переносе пакета из ванны в ванну.

К недостаткам фильтров Моора относятся трудность их автоматизации, необходимость в ручной работе при переносе и разгрузке пакетов. При переносе пакетов с осадком часто появляются трещины на осадке, происходит обрыв частей осадка. Ванны набора осадка и промывки периодически нуждаются в чистке из-за накопления осадка ГДТ. Сложна вакуумная арматура, а если ее нет, то устройства – громоздкие с переносными гофрированными вакуумными шлангами, довольно сложная экипировка рамок. Тем не менее использование фильтров Моора для отмывки ГДТ дает положительные результаты.

Рекомендации по технологическому режиму фильтрации ГДТ на фильтрах Моора:

1. Концентрация TiO_2 суспензии ГДТ – 130-170 г/л.
2. Уровень суспензии ГДТ при наборе осадка постоянно должен достигать перелива, а фильтровальная рамка должна находиться под поверхностью суспензии.
3. Вакуум в системе – 0,05-0,06 МПа.
4. Время набора осадка зависит от фильтрации суспензии и толщины осадка и рекомендуется около 1 часа, т.к. более длительное время набора осадка ведет к его уплотнению, ухудшению скорости фильтрации и отмывки примесей, ухудшению разгрузки и репульпации осадка.
5. Толщина набора осадка ГДТ – 30-35 мм.
6. Перенос пакетов с осадком без толчков во избежание обвала осадка.

* - барботаж сжатым воздухом допускается, т.к. двухвалентное железо удалено после промывки осадка.

7. Промывка осадка – химочищенной водой.

8. Уровень воды в ванне при промывке постоянно должен быть выше пакета рам с осадком.

9. Время промывки осадка – от 1,5 до 2-2,5 часов, в зависимости от требований к чистоте пасты ГДТ.

Контроль качества отмывки ведут по качеству фильтрата.

Как и в любом фильтре скорость фильтрации или промывки прямо пропорциональна разности давлений по обе стороны фильтровальной перегородки и обратно пропорциональна сопротивлению образующегося осадка [22]. Желание набрать толстый слой осадка за счет увеличения вакуума не всегда приводит к желаемому результату, т.к. осадок уплотняется, что характерно для ГДТ, сопротивление в системе увеличивается, скорость фильтрации падает. В каждом отдельном случае необходимо практически подбирать оптимальный режим.

Ввиду того, что на фильтрах Моора удается достичь хорошей отмывки ГДТ, количество стадий фильтрации сокращается.

В тех случаях, когда гидролизная серная кислота утилизируется, на первой стадии фильтрации применяют барабанные вакуум-фильтры с намывным слоем из древесной муки для получения прозрачной гидролизной серной кислоты. После репульпации осадка, суспензию ГДТ фильтруют на фильтрах Моора второй стадии, производят отбелку, фильтруют на третьей стадии, затем производят солевую обработку и фильтруют на барабанных вакуум-фильтрах для подачи пасты в печь на прокалку. Если на первой стадии используют фильтры Моора с намывным слоем древесной муки, то после первой стадии – отбелка, вторая стадия фильтрации, солевая обработка и третья стадия фильтрации перед прокалкой.

Третью стадию фильтрации выполняют на барабанном вакуум-фильтре или фильтр-прессе.

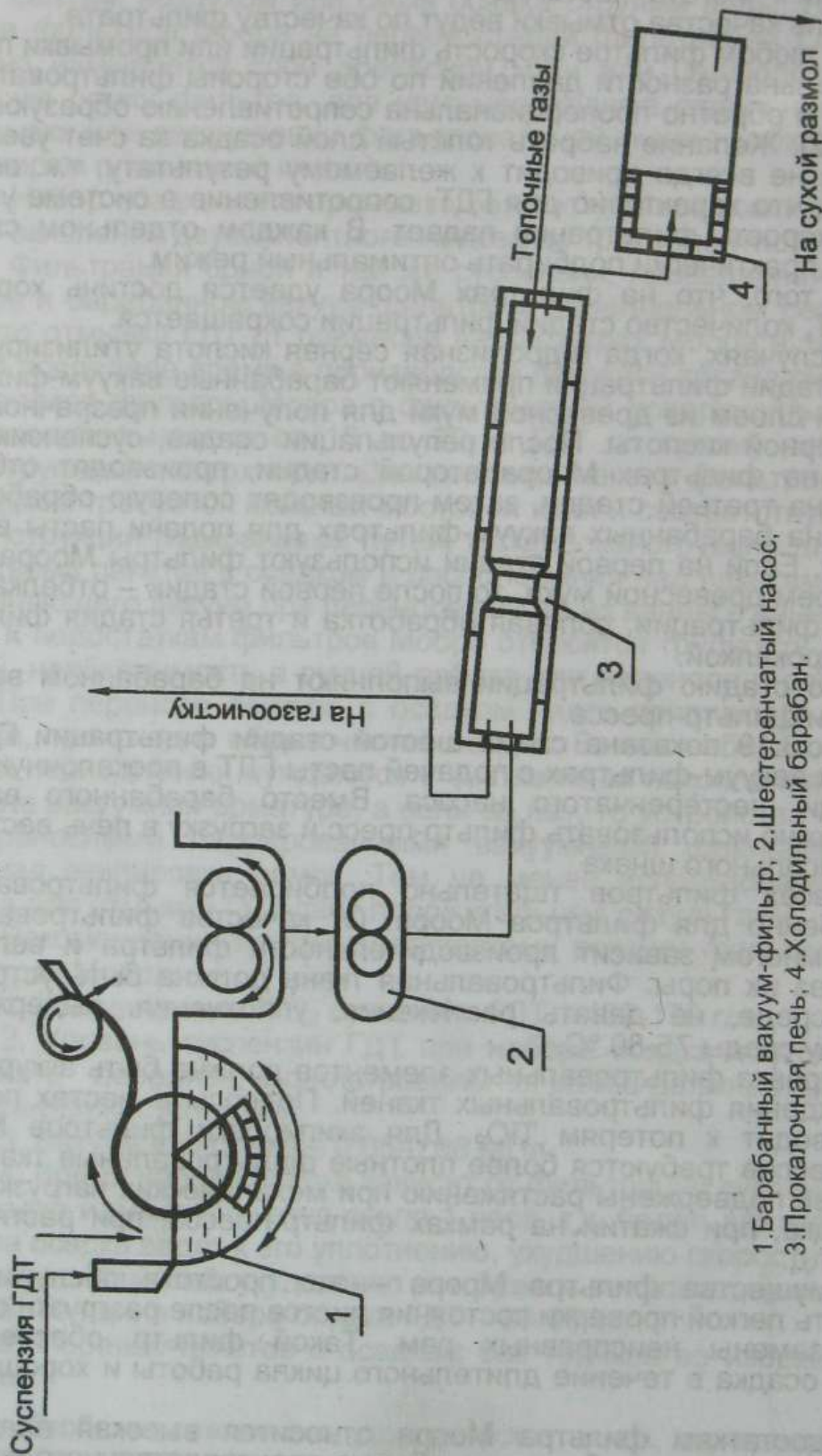
На рис.3.19 показана схема шестой стадии фильтрации ГДТ на барабанных вакуум-фильтрах с подачей пасты ГДТ в прокалочную печь при помощи шестеренчатого насоса. Вместо барабанного вакуум-фильтра можно использовать фильтр-пресс и загрузку в печь вести при помощи консольного шнека.

Для всех фильтров тщательно подбирается фильтровальная ткань, особенно для фильтров Моора. От качества фильтровальных тканей во многом зависит производительность фильтра и величина потерь через их поры. Фильтровальная ткань должна быть устойчива в кислой среде, не давать растяжения, уплотнения, выдерживать температуру среды 75-80 °С.

Экипировка фильтровальных элементов должна быть аккуратной, без повреждения фильтровальных тканей. Подсосы в местах повреждений приводят к потерям TiO_2 . Для экипировки фильтров Моора, фильтр-прессов требуются более плотные фильтровальные ткани, которые менее подвержены растяжению при механических нагрузках под весом осадка, при сжатии на рамках фильтр-пресса, при растяжении полотен и т.д.

Преимущества фильтра Моора – это простота обслуживания, возможность легкой проверки состояния листов после разгрузки осадка, удобство замены неисправных рам. Такой фильтр обеспечивает получение осадка в течение длительного цикла работы и хорошую его промывку.

К недостаткам фильтра Моора относится высокая влажность осадка и необходимость большого объема производственного помещения, а также возможность падения части осадка с листов во время их транспортировки из ванны в ванну [23].



1. Барабанный вакуум-фильтр; 2. Шестеренчатый насос;
3. Прокалочная печь; 4. Холодильный барабан.

Рис. 3.19 Принципиальная схема VI стадии фильтрации и прокалики

3.13 ПРОКАЛКА ГИДРАТИРОВАННОЙ ДВУОКИСИ ТИТАНА

НАЗНАЧЕНИЕ ПРОКАЛКИ

После отмывки ГДТ от примесей хромофоров, введения зародышей рутила в пасту ГДТ и обработки ее солями, суспензия ГДТ (рис. 3.17) подается на фильтр, жидкая фаза отфильтровывается, а ГДТ в виде пасты валиком снимается с фильтра и подается в прокалочную печь. Паста содержит до 60 % жидкой фазы и до 40 % ГДТ. В жидкой фазе содержатся добавленные на солевой обработке соли, остатки неотмытых примесей, серная кислота. В ГДТ остались зародыши рутила, древесная мука или целлюлоза, применяемые как фильтрующий материал на I и III стадиях фильтрации.

Назначение прокалки:

- удаление влаги из пасты ГДТ;
- сжигание древесной муки и органических примесей (масла, коагулянты);
- переход аморфной массы TiO_2 в кристаллическую структуру анатазной модификации;
- термическое разложение всех сернокислых солей и серной кислоты;
- перекристаллизация анатазной модификации TiO_2 в рутильную.

На рис.3.19 показана принципиальная схема прокалочного отделения.

Метатитановая кислота, полученная при гидролизе сернокислых солей титана, имеет слабовыраженную анатазную форму, но еще не кристаллическую. При прокалке образует кристаллическую структуру TiO_2 анатазной формы.

Образование анатазной структуры начинается при температуре $480^\circ C$ и заканчивается при $800^\circ C$. При дальнейшем нагревании до температуры $915-950^\circ C$ анатаз переходит в рутил. При низких температурах, например $600^\circ C$, анатаз образуется через 100 часов прокалки, а при $900^\circ C$ достаточно 1 часа, чтобы анатаз перешел в рутил, при температуре $800^\circ C$ требуется 4 часа прокалки, а при $900-950^\circ C$ – всего 0,7 часа [10].

В то же время метатитановая кислота, полученная из водных растворов четыреххлористого титана или азотнокислого титана, значительно легче переходит в рутильную форму, начиная от температуры 450 до $500^\circ C$, т.е. метатитановая кислота, полученная в присутствии анионов Cl^{1-} и NO_3^{1-} способна более легко перейти в рутильную форму TiO_2 , а метатитановая кислота, полученная в присутствии анионов SO_4^{2-} и PO_4^{3-} , переходит в анатазную форму, но процесс рутилизации практически не происходит.

Чистая метатитановая кислота без каких-либо примесей, полученная из металлического титана, переходит из анатаза в рутил при температуре $610-730^\circ C$, причем очень быстрый переход происходит при $710-730^\circ C$.

При прокалке метатитановой кислоты вначале удаляется вода при температуре от 100 до 300 °С. При температуре 500-800 °С удаляются сульфатные группы, выгорает органика, полное удаление SO_3 происходит при 900 °С [10].

Ниже приводится таблица зависимости удельного веса кальцината и содержания SO_3 в продуктах прокаливания метатитановой кислоты:

Температура, °С	Содержание SO_3 , %	Удельный вес, г/см ³
300	6,4	3,66
400	6,3	3,69
500	4,3	3,76
550	2,7	3,76
600	1,6	3,82
650	1,1	3,83
700	0,6	3,85
750	0,3	3,87
800	0,3	3,87
850	0,3	3,87
900	0,1	3,95
950	0,1	4,97
1000	0,1	4,19
1050	-	4,19
1100	-	4,19
1150	-	4,19
1200	-	4,23

Метатитановая кислота после гидролиза представляет собой мицеллы, состоящие из микрокристаллов. В зависимости от режима гидролиза, степени разбавления гидролизата водой происходит агрегация мицелл.

При прокалке внутри мицеллы происходит рост микрокристалла, удельная поверхность частиц уменьшается в 10-20 раз [10]. Образуется кристалл размером 0,2-0,4 мкм. Рост микрокристаллов заканчивается при температуре 750 °С.

При этом закладываются основные пигментные свойства двуокиси титана (укрывистость, разбеливающая способность). Полностью пигментные свойства приобретаются при температуре 900-950 °С.

Чем меньше SO_3 в пасте ГДТ перед прокалкой, тем быстрее идет перекристаллизация. Так, при содержании в пасте 6-7 % SO_3 полная перекристаллизация в анатаз происходит в течение 1 часа при температуре 950 °С, при содержании в пасте 4-6 % SO_3 – при 680 °С в течение 2,5 часов, а при 830 °С происходит переход в рутил.

Получение пигмента при высоких температурах ухудшает белизну, готового продукта, т.к. пигмент желтеет, происходит спекание частиц, ухудшается диспергируемость пигмента.

Для понижения температуры перехода из микрокристаллической в кристаллическую форму ГДТ применяют минерализаторы K_2SO_4 ,

K_2CO_3 или KOH . Они также ускоряют удаление SO_3 . При этом образуется анатазная форма TiO_2 .

Наилучшим минерализатором является K_2SO_4 , позволяющий снизить температуру прокаливания до 800-850 °С, что в условиях дефицита топлива очень важно.

Однако минерализаторы замедляют переход анатаза в рутил, ухудшают цвет, разбеливающую способность, диспергируемость, но улучшают маслосъемность пигмента.

Необходимо учитывать, что при изменении содержания влаги в ГДТ перед печью или изменении концентрации TiO_2 на стадии солевой обработки, резко меняется содержание минерализатора в пасте ГДТ, что сразу же сказывается на прокалке и качестве продукта.

Отмечено, что добавление 0,5-1,0 % ZnO по отношению к TiO_2 перед прокалкой позволяет при температуре 850 °С полностью перекристаллизовать анатаз в рутил. Кроме солей цинка в ГДТ вводят зародыши рутила, которые также ускоряют этот процесс [10].

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПРОКАЛКИ. ПОДАЧА ПАСТЫ ГИДРАТИРОВАННОЙ ДВУОКСИ ТИТАНА В ПЕЧЬ

После барабанного вакуум-фильтра или фильтр-пресса пасту ГДТ подают в печь. Паста ГДТ обычно имеет температуру окружающей среды, а температура отходящих газов из печи – в пределах 350-400 °С. Футеровка холодного конца печи, обтекаемая такими газами, нагревается, особенно внутренняя поверхность. Если на горячую футеровку выгружать относительно холодную и влажную пасту ГДТ, то происходит разрушение футеровки, появляются трещины, кирпич начинает крошиться и выпадать. С целью уменьшения такого явления загрузку пасты ГДТ смещают от центра печи, чтобы паста падала на слой уже прогретой ГДТ.

Способ подачи пасты ГДТ в печь влияет на пылеунос. На некоторых предприятиях пасту ГДТ подают в печь шестеренчатыми насосами, как показано на рис.3.19.

Кроме того, чтобы паста полностью и быстрее проходила по трубе от насоса в печь, по длине трубы врезаны штуцера подвода сжатого воздуха.

Сжатый воздух при выходе из загрузочной трубы частично распыляет пасту ГДТ и она уносится потоком прокалочных газов. Увеличиваются потери TiO_2 , особенно, когда расход воздуха не контролируется. Поэтому ряд предприятий загрузку пасты ГДТ в печь производят консольными шнеками. При загрузке шнеками вышеперечисленные недостатки исключены.

При загрузке пасты ГДТ в печь крайне важно соблюдать плавность увеличения или уменьшения нагрузки, т.к. при резком изменении нагрузки неизбежно получится бракованная продукция. Резкое увеличение подачи пасты ГДТ в печь требует увеличения расхода газа, чтобы не упала температура в холодном конце печи, а увеличение расхода газа вызывает подъем температуры в горячем конце печи, что ведет к перекалке продукта, в противном случае – пойдет недопрокал. Отрегу-

лизовать температуру в печи протяжкой пламени крайне сложно, т.к. резкое увеличение нагрузки медленно продвигается по всей печи.

На выходе из печи, в зоне высоких температур резкое повышение температуры приводит к спеканию продукта. На последних 4-2 метрах печи происходит окончательный переход анатаза в рутил. При изменении режима загрузки, изменяется режим всей печи. Чтобы этого не произошло, необходимо иметь запас суспензии ГДТ для плавного изменения нагрузок.

В печах больших мощностей, т.е. длиной от 40 и более метров, и диаметром до 3 метров, прокалка длится от 12 до 14 часов. Необходимость длительного процесса прокалки вызвана довольно медленным удалением сульфатов, о чем было сказано ранее.

Отходящие газы после прокалки имеют температуру 350-400 °С, более низкая их температура может повлечь за собой конденсацию серной кислоты [21]. Скорость газа в таких печах – около 2 м/с. При такой скорости газа пылеунос невелик, но он может значительно увеличиваться (свыше 5 % загружаемой TiO_2) в случае распыла ГДТ сжатым воздухом, а также, когда при гидролизе получены крупные частицы ГДТ.

Если частицы продукта размером менее 1 мкм, то при прокалке они образуют крупные агрегаты и снижают пылеунос.

Если же частички продукта после гидролиза крупнее 1 мкм, то они труднее агрегируются в печи, легче уносятся потоком газа [21]. На практике это становится заметно при большом скоплении пыли TiO_2 в пыльной камере, газоходах и т.д.

Контроль хода прокалки ведут путем наблюдения за температурой по зонам печи, которая зависит от размеров печи, ее длины, от нагрузки, от марки получаемого продукта и др. Ориентировочные температуры в печи длиной 40-45 метров следующие:

4-й метр	– 900-930 °С;
6-й метр	– 830-850 °С;
11-й метр	– 500-550 °С;
16-й метр	– 430-450 °С;
20-й метр	– 420-430 °С;
на выходе газа из печи	– 350-400 °С.

Температуру контролируют термopаpами. При прокалке ГДТ особый контроль ведется за процентом образовавшегося рутила, который должен быть на выходе не менее 95 %. Аппаратчик отбирает пробу кальцината, растирает в фарфоровой или агатовой ступке, запрессовывает в специальную кювету и при помощи рентгеновского аппарата проверяет процентное содержание рутильной формы в кальцинате.

После прокалки кальцинат выгружается во вращающийся холодильный барабан. Половина барабана футерована. На футерованную часть барабана выгружается из печи раскаленный продукт. Поток воздуха, просасываемого через барабан, охлаждает продукт и поступает в прокалочную печь, а продукт – в систему скребковых транспортеров с

водяной рубашкой, элеваторов, которыми подается в бункер-накопитель отделения сухого размола.

Прокалка ГДТ производится во вращающихся печах, которые выпускаются заводом «Уралхиммаш» (г. Екатеринбург, Россия) или заводом «Прогресс» (г. Бердичев, Украина), рассчитанных на противоточное движение теплоносителя и обрабатываемых материалов [24].

Печь представляет собой барабан, на корпусе которого закреплены башмаки, к ним крепятся бандажи, посредством которых печь опирается на опорные ролики. Рядом с опорными роликами расположены упорные ролики, они находятся с обеих сторон бандажа. При перемещении печи вдоль оси эти ролики выполняют роль индикатора положения и направления движения печи (верхнее положение или нижнее).

Прокалочные печи длиной 40-45 метров и диаметром 2,8 метра обычно имеют две опоры и привод между ними в виде венцовой шестерни и электромотора с редуктором. Корпус печи установлен под углом 1-5 °, число оборотов печи – 0,1-0,2 об/мин., степень заполнения печи – 8-9 %. Печь футеруется высокоглиноземистым кирпичом. Топка печи – откатная, футерованная. Разрежение в зоне загрузки ГДТ в печь – 10-15 мм вод. ст., в камере смешения – 1-3 мм вод. ст.

ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ В ПЕЧИ

Сумским ГосНИИ МИНДИП дважды проводились промышленные испытания влияния теплового эффекта на ход прокалки ГДТ.

Из литературных источников и производственных наблюдений установлено, что при сжигании мазута и сжигании природного газа тепловые эффекты различные.

Дальнейшие наблюдения за тепловым эффектом показали, что, если в потоке горячих газов раскаленной печи имеются частицы углерода (при сжигании мазута) и избыток введенных в факел паров воды, ионов двух-, трехатомных газов, то более эффективно нагреваются массы прокаливаемого продукта.

Для конкретного случая прокалки ГДТ во вращающихся печах это явление имеет большое значение, т.к. при меньшем расходе топлива более равномерно можно прогреть прокаливаемый продукт по всей длине печи.

Установлено, что излучение, падающее на некоторое тело, может в самом общем случае частично отразиться, частично поглотиться, частично пройти транзитом сквозь тело [25]. Если в малое отверстие какого-то тела поступает лучистая энергия, то обратно она не возвращается. Это явление называется эффектом абсолютно черного тела. Например, снег – почти абсолютно черное тело, т.к. он имеет коэффициент поглощения лучистой энергии около 0,98 [26]. Тело может излучать энергию – это собственное излучение. Если тепловой поток падает на тело, то часть излучения поглощается (поглощенная энергия), а часть его отражается (отраженное излучение). Сумма собственного и отраженного излучений образует эффективное излучение. В конкретном случае производства двуокиси титана, введение в газовый факел паров воды позволяет получить отражательный эффект. Отчего же можно его получить?

Газы обладают способностью излучать и поглощать лучистую энергию. Для разных газов – эта способность различная. Излучение и поглощение обычных одноатомных газов, в частности, азота (N_2), кислорода (O_2), водорода (H_2), гелия (He) столь незначительны, что в инженерных расчетах эти газы можно рассматривать как абсолютно прозрачные среды.

Значительной способностью излучать и поглощать лучистую энергию обладают многоатомные газы, в частности, двуокись углерода (CO_2), водяной пар (H_2O), сернистый ангидрид (SO_2), аммиак (NH_3) и др. [25]. Сначала они захватывают (поглощают) энергию, а затем отдают (излучают).

Вследствие хаотического теплового движения газовых молекул, их вращения, колебаний атомов отдельные многоатомные молекулы газа получают избыток энергии по сравнению со средним его уровнем. Избыток энергии может затем самопроизвольно излучаться в форме «рождающихся фотонов» в окружающее пространство [25].

При температурах газового потока от 400 до 1000 °С коэффициент теплового излучения наиболее высокий. Для паров воды наиболее высокий коэффициент теплового излучения – в пределах 300-700 °С.

При прокатке ГДТ происходит сложный процесс тепло-, массообмена: теплопроводность, конвекция, излучение, поглощение, химическая реакция, изменение объема и плотности газового потока и др.

Поглощающая способность газов зависит от плотности и объема газового потока. Излучение газов носит избирательный характер. Они поглощают и излучают только в определенных интервалах длин волн.

Спектральные полосы поглощения CO_2 и H_2O частично совпадают, но у H_2O полосы поглощения значительно шире. По этой причине коэффициент поглощения и коэффициент теплового излучения водяного пара значительно больше, чем у CO_2 . С увеличением температуры ширина полос увеличивается, а поглощающая способность уменьшается, т.к. уменьшается плотность газа, но преобладает влияние расширения полос, что ведет к увеличению энергии излучения [26]. Из всего сказанного вытекает, что, если в факел горения газа дополнительно ввести ионы двух- и трехатомных газов (такими являются наиболее изученные газы CO_2 и пары воды), то мы получим поток газов с более высокой плотностью ионов CO_2 и H_2O , которые в газовом потоке будут поглощать тепловое излучение, переносить по ходу потока, излучать энергию, снова ее поглощать, т.е. они будут играть роль экрана, излучая поглощенную энергию по пути своего продвижения. Этим как бы увеличивается время нахождения теплоносителя в прокаточной печи, обеспечивая равномерность прогрева продукта и более полное использование тепла в нужном нам направлении.

Проведенные промышленные испытания показали реальную возможность экономии газа и улучшения качества продукта за счет обеспечения плавности режима прокатки.

ПРОКАЛОЧНЫЕ ГАЗЫ

При прокатке ГДТ во вращающейся печи образуется смесь газов: пары воды (H_2O), серный ангидрид (SO_3), двуокись углерода (CO_2).

Пары воды образуются при испарении свободной и кристаллизационной влаги при термическом разложении ГДТ; серный ангидрид – при термическом разложении сульфатов цинка, калия и серной кислоты; двуокись углерода – при сжигании природного газа, древесной муки, различных органических примесей, масел.

В состав газов входит до 5 % пыли (пылевидные частички TiO_2), которые образуются за счет частичного распыления ГДТ при подаче ее в печь сжатым воздухом, при пересыпании продукта во время вращения печи. Пылевидные частички TiO_2 – это не прокаленная и прокаленная ГДТ, не выгоревшие частички древесной муки.

Пылевидные частички TiO_2 , захваченные потоком воздуха с места выгрузки кальцината из печи, представляют собой двуокись титана рутильной модификации, а частички пыли, находящиеся в центре печи – анатазную модификацию.

Смесь таких частичек пыли TiO_2 уносится газовым потоком в пыльную камеру, где за счет увеличения объема, снижения скорости потока газа происходит осаждение пыли. Далее пыль направляется в смеситель, репульпируется водой и в виде суспензии возвращается в технологический процесс – в сборники суспензии ГДТ после II стадии «белой» фильтрации.

Очистка отходящих газов из печей осуществляется на установке газоочистки, состоящей из сатураторов, скрубберов Вентури и аммиачных.

Сатураторы и скруббера орошаются водой, а аммиачные скруббера – аммиачной водой до pH 7,5-8,0. Промывные воды проходят систему декантаторов и сбрасываются в кислую канализацию, а газы проходят систему электрофильтров и выбрасываются в атмосферу через дымовую трубу.

3.14 СУХОЙ РАЗМОЛ

НАЗНАЧЕНИЕ СУХОГО РАЗМОЛА КАЛЬЦИНАТА

После прокалочных печей охлажденный кальцинат двуокиси титана представляет в основном гранулы спекшихся агрегатов размером 2-5 мм, состоящих из кристаллов двуокиси титана. Размеры кристаллов рутила и анатаза показаны на рис. 3.20 и составляют:

- анатазная форма – размеры граней 3,78 Å и 9,49 Å, объем кристалла – $135,6 \text{ Å}^3$;
- для рутильной формы соответственно – 2,95 Å и 4,58 Å, объем кристалла – $61,9 \text{ Å}^3$ [1].

На участке сухого размола кальцината необходимо разрушить спекшиеся агрегаты.

На рис. 3.20 показаны размеры кристалла в ангстремах, а на рис. 3.21 представлены фотографии агрегатов спекшихся частиц после сухого и мокрого размола.

Первичные частицы (мицеллы) после гидролиза имеют размер от 0,18 до 0,35 мкм. В процессе прокалки они проходят микрокристаллизацию из аморфного состояния в кристаллы анатаза, а затем – устойчивые кристаллы рутила [27].

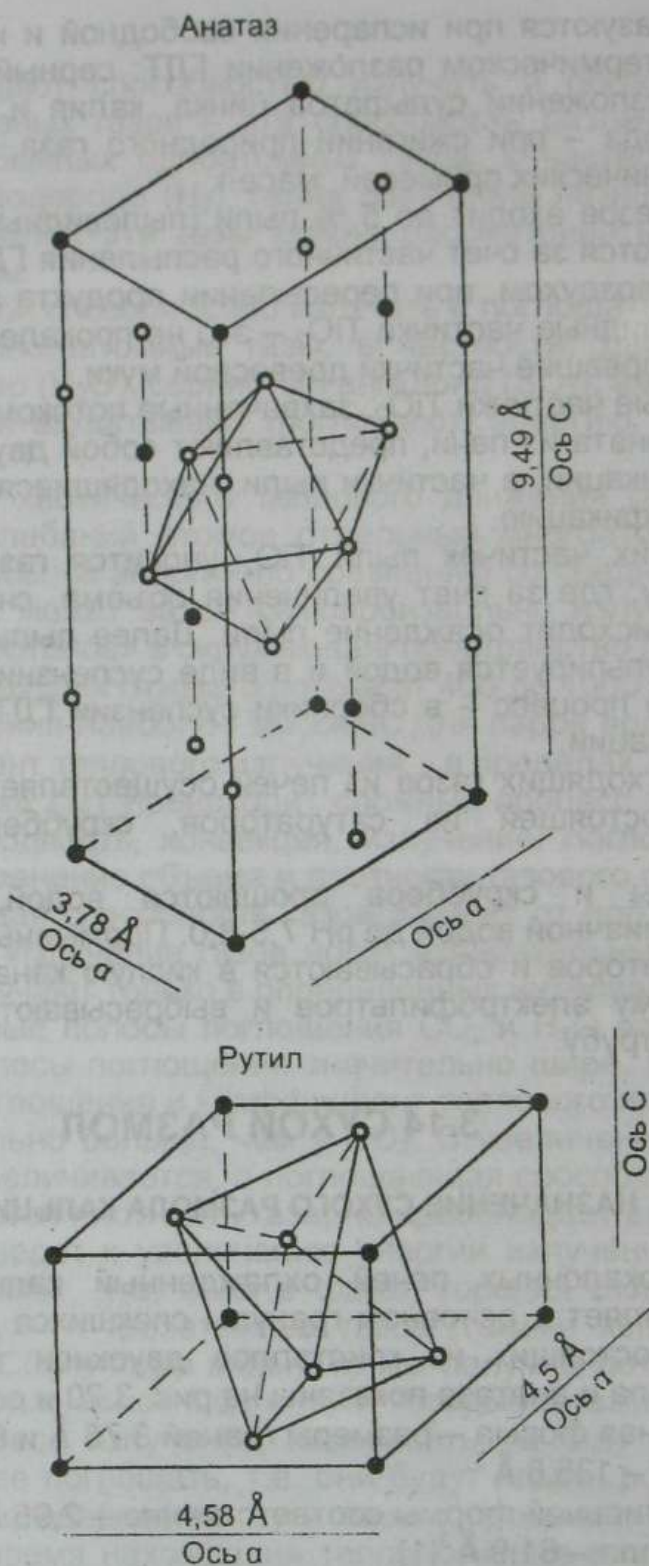


Рис. 3.20 Элементарная ячейка кристаллов рутила и анатаза

● - титан; ○ - кислород

Этот переход отмечается уменьшением размера первичных частиц, о чем отмечено в ряде работ [19, 28]. Прокаленная двуокись титана практически состоит из первичных частиц с размерами, отвечающими размерам мицелл, полученных при гидролизе, оптимальный размер которых находится в интервале 0,15-0,25 мкм.

Первой операцией по измельчению агрегатов является сухой размол.

Сухой размол производится на роliko-маятниковых мельницах Раймонда или на роlikовых мельницах "Мориц", принцип работы которых заключается в том, что тяжеловесные ролики катятся по бронированному кольцу и раздавливают агрегаты TiO_2 . Прикатанный продукт подчищает и снова бросает под ролик, движущийся следом за роликом, плужок. Из зоны размола продукт отсасывается мощным вентилятором и в воздушном классификаторе происходит сепарация продукта: крупная фракция возвращается на домол, а мелкая – в систему циклон-рукавные фильтры. После циклонов и рукавных фильтров продукт поступает на дальнейшую доработку. Если требуется необработанный продукт типа рутил (Р-1) или анатаз (А-1), то предусматривается их помол в пароструйных мельницах и упаковка на этом переделе.

В роlikовых мельницах тонина помола кальцината – 45-70 мкм, т.е. происходит частичное разрушение агрегатов спекшихся частиц.

При размоле в роliko-маятниковых мельницах наблюдается незначительное увеличение разбеливающей способности продукта, что говорит о частичном разрушении агрегатов до первичных частиц. На рис. 3.22 показана принципиальная схема сухого размола кальцината TiO_2 на мельнице Раймонда.

Производительность мельницы Раймонда – 1,2-1,3 т/час. Мельница требует больших трудозатрат по ее обслуживанию, смазке, ремонту. Установка громоздкая по габаритам и дополнительному оборудованию, создает очень много шума во время работы.

Учитывая, что измельчение агрегатов TiO_2 происходит за счет качения ролика по бронированному кольцу с усилием, создаваемым центробежными силами, на ОАО «Сумыхимпром» в цехе двуокиси титана по предложению Челябинского института пигментов был испытан другой измельчитель (вальц-пресс).

По такому же принципу качения кальцинат TiO_2 пропускаться между двух валков, давление между которыми создавалось гидравлическим способом от 8 МПа и более.

Раздавленный продукт в виде пластинок направлялся непосредственно в репульпатор, где производилось его смачивание водой с добавкой жидкого стекла, как и после мельниц Раймонда. Пластины TiO_2 хорошо смачивались и репульпировались в воде, а затем полученная суспензия насосами подавалась на мокрый размол.

Проверка качества измельчения показала, что измельченный таким способом кальцинат имеет ту же тонину помола (40-50 мкм), что и на мельницах Раймонда, но разбеливающая способность продукции увеличивалась на 250-350 единиц и даже более. Это свидетельствовало о том, что в значительной степени разрушены агрегаты до первичных частиц. Производительность вальц-прессов – в пределах 6 тонн в час, в 3 раза больше производительности мельниц Раймонда. Установ-

ка не требует циклонов, рукавных фильтров, классификаторов, работает практически без шума, значительно проще в эксплуатации. В настоящее время все цехи по выпуску двуокиси титана пигментной в Украине для сухого измельчения используют такие измельчители.

Проводились опыты по использованию их для измельчения ильменита, красных железистоокисных пигментов, но в технологии получались твердые пластинки, которые плохо смачивались, и возникала необходимость их повторного измельчения.

Недостатком вальц-прессов было то, что при раздавливании кальцината валками по краям проскакивали нераздавленные агрегаты продукта. После установки отсекателей проблема была решена.

Часть продукта, которая отделяется отсекателями по краям валков, собирается в небольшом бункере и пневмонасосом откачивается в бункер-накопитель кальцината перед сухим размолем.

Для изготовления валков (размольная часть) применяется специальная износостойкая электролитическая сталь.

3.15 МОКРЫЙ РАЗМОЛ

Назначение мокрого размола заключается в максимально возможном диспергировании уже разрушенных при сухом размолем агрегатов TiO_2 до первичных частиц (рис. 3.21).

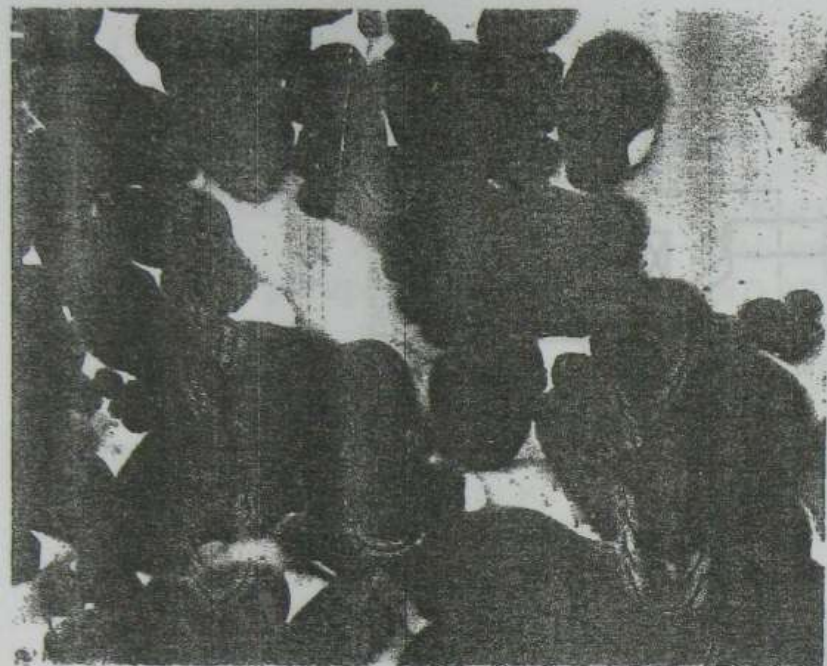
В репульпаторе (рис. 3.22) продукт, смоченный жидким стеклом и водой, в значительной степени диспергирован. Для более полной его диспергации суспензию TiO_2 в воде с жидким стеклом подают на мельницы мокрого размола. Ввиду довольно высокой плотности суспензии размольные тела как бы выталкиваются суспензией и при вращении мельницы не разбивают агрегаты TiO_2 , а перетирают их, тем самым увеличивая их диспергацию.

Добавление в суспензию гексаметафосфата натрия ускоряет процесс диспергации. Согласно литературным источникам, для этой цели можно использовать едкий натр, фосфорнокислый натрий, кальцинированную соду, но опыт работы с этими добавками показал, что если суспензия будет иметь рН выше 7,2 до отстойных центрифуг, то гидроклассификация TiO_2 на центрифугах резко ухудшится из-за увеличения вязкости суспензии [10].

Мокрый размол в большинстве случаев производят в шаровых мельницах, футерованных стеатитовой плиткой. Размольными телами служат стеатитовые, уралитовые, фарфоровые шары или цилиндры.

Если учесть, что в данном случае происходит не размол, а растирание агрегатов TiO_2 , то больший эффект достигается при увеличении поверхности соприкосновения мелющих тел. К таким мелющим телам относятся не шары, а цилиндры, галька.

Очень важно, чтобы износ мелющих тел был незначительный, т.к. появляющийся примол мелющих тел влияет на качество продукта. Все мелющие тела перед использованием должны быть отгалтованы, т.е. не иметь заусениц, наплывов, чтобы не образовались сколы; мелющие тела не должны разламываться при работе. Накопление сколов, обломков мелющих тел приводит к абразивному износу шнеков отстойных центрифуг, ухудшению качества готового продукта.



▲ Рутил до
мокрого размола



▲ Анатаз после
мокрого размола

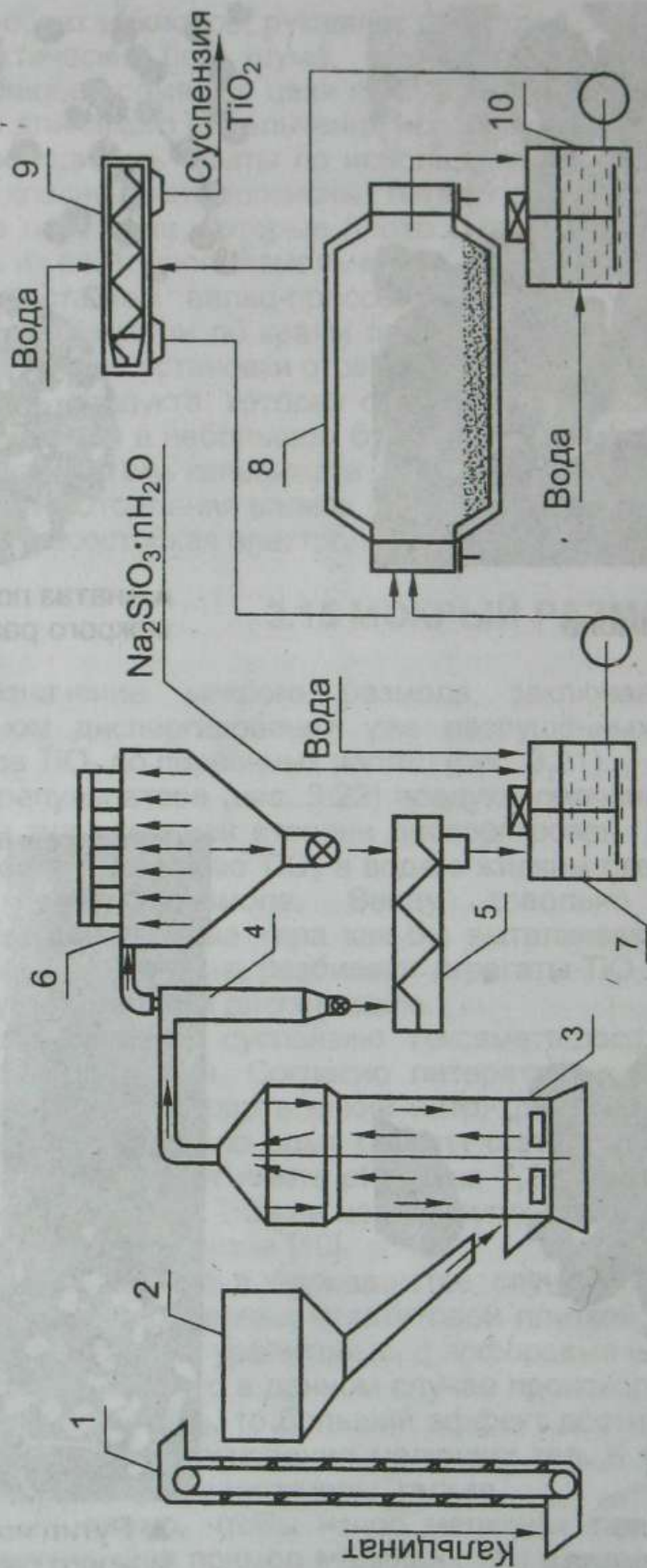


▲ Рутил после
мокрого размола



▲ Рутил после
мокрого размола

Рис. 3.21 Фотографии двуокиси титана пигментной под электронным микроскопом



1. Элеватор; 2. Бункер-накопитель; 3. Мельница Раймонда; 4. Циклон; 5. Шнек; 6. Рукавный фильтр;
 7. Репульсатор; 8. Мельница мокрого размола; 9. Отстойная центрифуга; 10. Сборник.

Рис. 3.22 Принципиальная схема сухого и мокрого размола двуокиси титана

Особенно это касается стеклянных шаров, которые иногда используют в качестве мелющих тел.

Стеатитовая футеровка мельниц мокрого размола часто выходит из строя. Особенно это явление наблюдается при низкой плотности суспензии, когда мелющие тела сильнее воздействуют на футеровку.

В ОАО «Сумыхимпром» в цехе двуокиси титана впервые была испытана футеровка мельниц мокрого размола не стеатитовой плиткой, а резиновыми пластинами, которыми футеруют мельницы цементной промышленности. Опыты показали, что износа резиновой футеровки практически нет. Резиновые эрлифты, применяемые для крепления резиновых пластин, улучшают перемещение мелющих тел, за счет чего улучшается диспергация TiO_2 .

При применении стеатитовой футеровки ремонт и замену ее производили два-три раза в год. При резиновой футеровке в условиях мокрого размола в производстве двуокиси титана пигментной футеровку не меняли более 20 лет, износ ее практически не наблюдается. Мельницы с резиновой футеровкой работают с незначительным шумом по сравнению с мельницами, футерованными стеатитом; снизился при этом, уменьшился износ центрифуг и улучшилось качество готового продукта.

Технологическая схема мокрого размола следующая: после вальц-пресса или ролико-маятниковой мельницы продукт поступает в репульпатор (рис. 3.22), где смачивается водой с добавлением жидкого стекла до рН не более 7,2. Затем репульпируется путем интенсивного перемешивания и насосом подается в мельницу мокрого размола с концентрацией TiO_2 до 550 г/л. После мокрого размола суспензия самотеком поступает в емкость, из которой насосом подается на гидрокласификацию в отстойные центрифуги или гидроциклоны.

Допускается подача суспензии из репульпатора после сухого размола непосредственно на центрифуги, но при этом эффект разделения фракций уменьшается, т.к. центрифуги перегружаются крупной фракцией и их производительность по выходу мелкой фракции снижается.

Вместо мельниц мокрого размола можно использовать биссерные мельницы, дезинтеграторы. На некоторых предприятиях ограничиваются виброситами и мокрый размол не производят.

3.16 МОКРАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ

Назначение мокрой классификации заключается в отделении крупной (более 10 мкм) двуокиси титана и возвращении ее на домол, а фракцию менее 10 мкм направляют на поверхностную обработку.

Для гидрокласификации используют гидроциклоны, отстойные центрифуги Берда или типа НОГШ. На предприятиях Украины в основном используют центрифуги типа НОГШ-500. Недостатком таких центрифуг является быстрый износ витков лопастей шнека. При срезании и перемещении осадка происходит абразивный износ, увеличивается зазор между витком лопасти шнека и корпусом ротора. Режим классификации нарушается. При наварке изношенных лопастей не всегда идеально зачищаются сварочные швы, что приводит к завихрению

суспензии, вместо отстоя начинается взмучивание; разделение частиц резко ухудшается.

Влажность осадка в центрифугах этого типа значительно выше, чем на фильтрующих центрифугах, степень отмывки осадка хуже [14].

В отстойных центрифугах возможна забивка осадком кожуха, поломка редуктора, что осложняет эксплуатацию таких машин.

Оснащая производство двуокиси титана пигментной отстойными центрифугами, необходимо ориентироваться в особенностях разделения частиц в центрифугах и регулировать процесс разделения. Основным является не осадок, а фугат, в котором уносятся мелкие частицы TiO_2 размером не более 10 мкм. Для этого надо уметь регулировать размеры сливного цилиндра. На рис. 3.23 изображен сливной цилиндр отстойной центрифуги и приведена формула расчета производительности отстойной центрифуги.

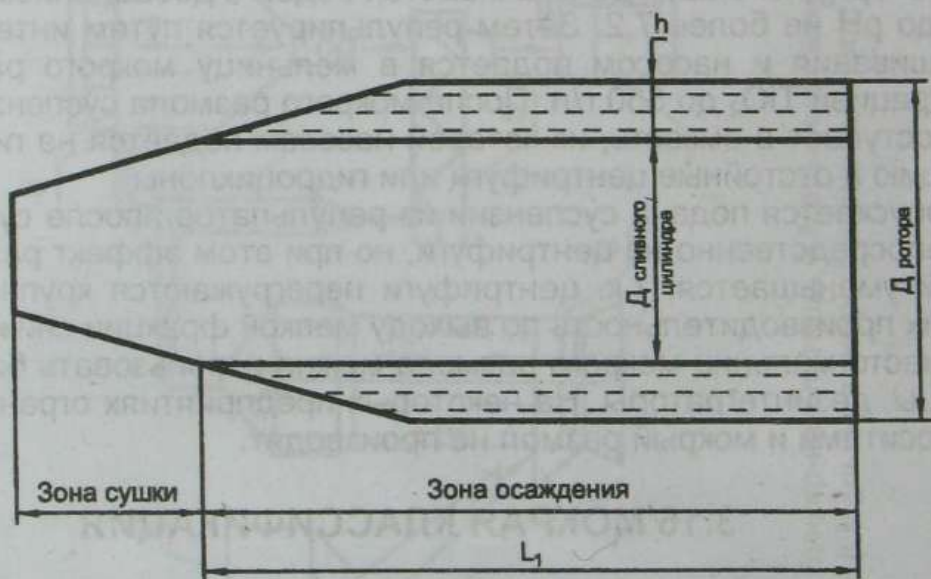


Рис. 3.23 Зоны в барабане центрифуги НОГШ

Производительность отстойной центрифуги (по твердому осадку) [14]:

$$Q = \frac{\pi D_{\text{сл.}}^2 \cdot L_1 \cdot (\rho_1 - \rho_2) d^2 \cdot n^2}{A \cdot \mu} \quad (3.3)$$

где:

Q – производительность центрифуги, м³/час;

π – 3,14;

$D_{\text{сл.}}$ – диаметр сливного цилиндра (рис. 3.23), м;

L_1 – длина сливного цилиндра;

$\rho_1 - \rho_2$ – «эффективная плотность» – разность плотностей твердой и жидкой фаз, кг/м³;

d – диаметр частицы, условно принимают сферическую форму;

n – число оборотов ротора центрифуги, об/мин;

A – коэффициент, отражающий реальные условия процесса сгущения, равен 0,5;

μ – вязкость дисперсионной среды, пуаз.

Из формулы (3.3) следует, что на производительность центрифуги влияет диаметр цилиндра слива, регулируемый расположением сливных окон. Длина сливного цилиндра, которая также регулируется сливными окнами и зависит от конструкции машины. Число оборотов ротора, которое может снижаться при пробуксовке ремней, но самым основным параметром, требующим постоянного контроля, является вязкость суспензии.

Гидроклассификация суспензии TiO_2 может производиться через отстой.

После отстоя сгущенная крупная фракция TiO_2 направляется в процесс с последующим микропомол на пароструйных мельницах. При такой технологии должно быть две технологические линии: линия переработки сгущенной крупной фракции и линия переработки мелкой фракции. Последняя линия обычно служит для получения продукта высокого качества.

Седиментационное разделение частиц TiO_2 по фракциям позволяет выделить необходимую продукцию по размеру частиц, но такой способ малопродуктивный и требует большого количества оборудования.

В литературе предлагается сразу после сухого размола кальцината произвести микропомол на микронайзерах (пароструйный помол), затем поверхностную обработку и повторно микропомол после сушки, таким образом, обойтись без мокрого размола и гидроклассификации [21].

3.17 ПОВЕРХНОСТНАЯ ОБРАБОТКА

Двуокись титана пигментная рутильной и анатазной модификаций после прокалочных печей обладает фотохимической активностью.

Двуокись титана чувствительна к действию света. Солнечный свет действует на многие сухие образцы, через одну минуту солнечного освещения они становятся коричневыми, а в темноте исходный цвет восстанавливается. Это свойство называется фототропией и встречается в образцах TiO_2 , сильно загрязненных примесями железа, хрома, никеля и др. [10]. В чистых без примесей образцах такое явление не наблюдается.

Фототропия двуокиси титана объясняется способностью TiO_2 под воздействием света окислять примеси за счет выделения кислорода.

Поглощение кислорода в темноте и его выделение под воздействием света, особенно под воздействием ультрафиолетовых лучей, называется фотохимической активностью.

Фотохимическая активность ускоряет старение и разрушение лакокрасочных покрытий. Более активно она проявляется в двуокиси титана пигментной анатазной модификации. При высокой фотохимической активности наблюдается меление, т.е. разрушение пленки и появление пигмента на поверхности покрытий. Лакокрасочные покрытия становятся матовыми, теряется их блеск, целостность. Ускоряется выцветание органических красителей [10].

С целью уменьшения фотохимической активности, а также улучшения целого ряда других пигментных свойств, производится поверхностная обработка двуокиси титана.

Если фотохимическую активность в значительной степени можно снизить за счет качественной отмывки метатитановой кислоты от хромофорных примесей перед прокаткой, то придание других пигментных свойств, в том числе и снижение фотохимической активности, достигается при помощи поверхностной обработки.

Технологический процесс поверхностной обработки заключается в осаждении на поверхности частиц TiO_2 после гидроклассификации гидроокисей Al, Zn, Mg, Zr, Si, которые образуют защитную пленку (оболочку) вокруг пигмента, тем самым улучшая ее пигментные свойства. Известно, что двуокись титана пигментная способна к комкованию. Казалось бы, что пигмент, размолотый в пароструйной мельнице за счет самоистирания и унесенный паром в циклон должен быть очень мелким, но при его применении в производствах искусственных волокон, пластмассовых пленок, лакокрасочном, в получении пленки для экранов телевизоров, образовавшиеся комочки двуокиси титана плохо распределяются, вызывая ряд затруднений у потребителя. Часто готовый продукт при его транспортировке залипает в шнеках, элеваторах в производствах эмалей и красок. Поверхностная обработка предназначена для решения таких проблем и должна производиться в соответствии с требованиями заказчика.

По этой причине ряд зарубежных фирм производят двуокись титана пигментную не универсального назначения, а целевого. Поверхностная обработка на каждом предприятии выполняется по своим рецептам и технологиям.

Наиболее типичной технологией поверхностной обработки является нижеприведенная.

После гидроклассификации (рис. 3.24) мелкая фракция двуокиси титана пигментной направляется в реактор-репульпатор.

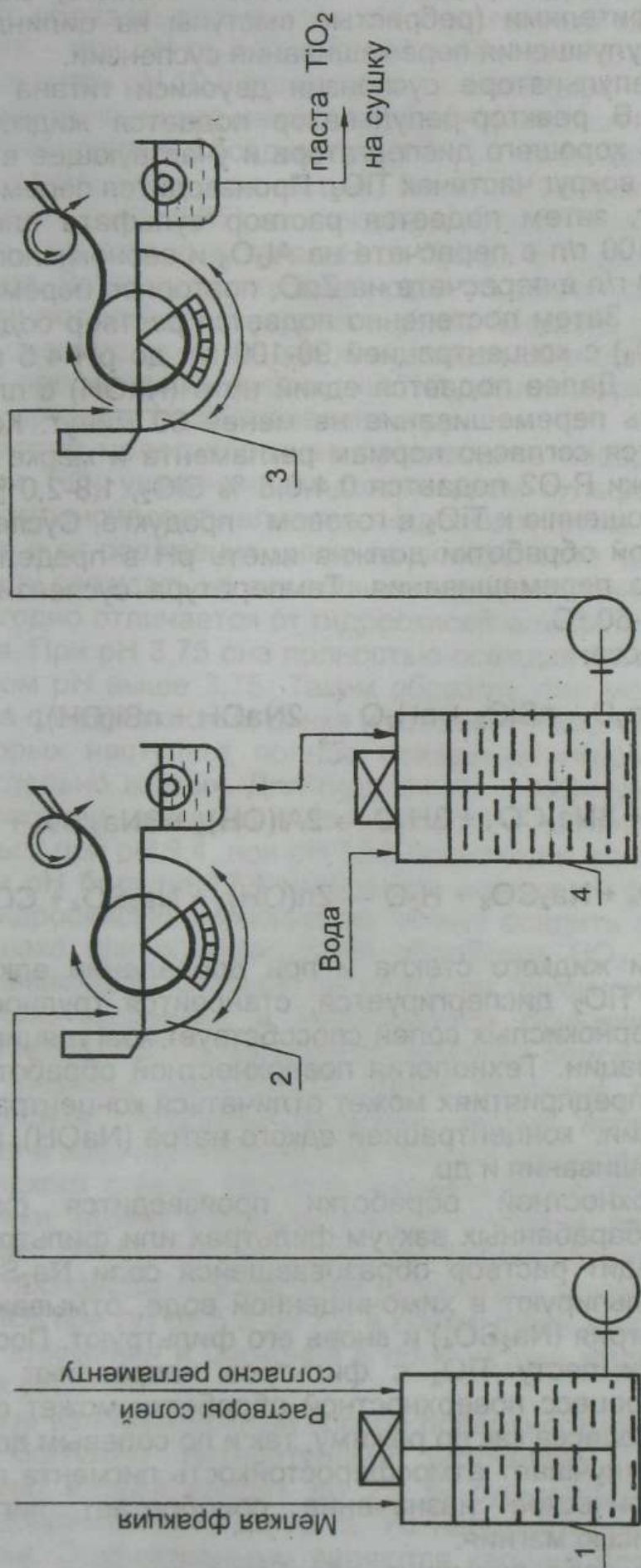
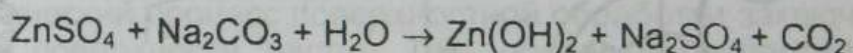
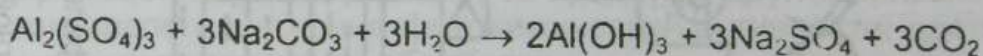
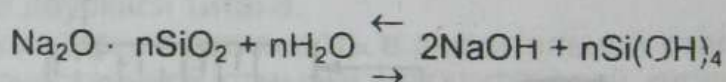


Рис. 3.24 Принципиальная схема поверхностной обработки и контрольной фильтрации

Реактор-репульпатор представляет собой емкость, снабженную мешалкой и завихрителями (ребристые выступы на цилиндрической части емкости) для улучшения перемешивания суспензии.

В реакторе-репульпаторе суспензия двуокиси титана содержит 100–140 г/л TiO_2 . В реактор-репульпатор подается жидкое стекло, выполняющее роль хорошего диспергатора и участвующее в создании защитной оболочки вокруг частичек TiO_2 . Производится перемешивание минимум 15 минут, затем подается раствор сульфата алюминия с концентрацией 80–100 г/л в пересчете на Al_2O_3 и сернокислого цинка с концентрацией 8–10 г/л в пересчете на ZnO , повторное перемешивание не менее 15 минут. Затем постепенно подается раствор соды кальцинированной (Na_2CO_3) с концентрацией 90–100 г/л до pH 4,5 и перемешивается 15 минут. Далее подается едкий натр ($NaOH$) с плотностью 1,1–1,15 г/см³; вновь перемешивание не менее 60 минут. Количество реагентов дозируется согласно нормам регламента и марке продукта. Например, для марки P-O2 подается 0,4–0,8 % SiO_2 , 1,8–2,0 % – Al_2O_3 , 0,7 % – ZnO по отношению к TiO_2 в готовом продукте. Суспензия TiO_2 после поверхностной обработки должна иметь pH в пределах 6,5–7,5 после интенсивного перемешивания. Температура суспензии должна быть в пределах 40–60 °С.

Химизм процесса:



В присутствии жидкого стекла и при добавлении едкого натра ($NaOH$) суспензия TiO_2 диспергируется, становится труднофильтруемой. Добавление сернокислых солей способствует коагуляции частиц и улучшению фильтрации. Технология поверхностной обработки частиц TiO_2 на различных предприятиях может отличаться концентрацией TiO_2 в исходной суспензии, концентрацией едкого натра ($NaOH$), продолжительностью перемешивания и др.

После поверхностной обработки производится фильтрация суспензии TiO_2 на барабанных вакуум-фильтрах или фильтрах Моора. С фильтратом уходит раствор образовавшейся соли Na_2SO_4 . Затем осадок вновь репульпируют в химочищенной воде, отмывают остаток солей сульфата натрия (Na_2SO_4) и вновь его фильтруют. После второй стадии фильтрации пасту TiO_2 с фильтров направляют на сушку. Технологический процесс поверхностной обработки может отличаться от приведенного процесса как по режиму, так и по солевым добавкам.

Значительно улучшает атмосферостойкость пигмента гидроокись циркония. Специфическое назначение приобретает пигмент при обработке гидроокисью магния.

Обращает на себя внимание обработка пигмента гидроокисью алюминия и цинка. Эту операцию обычно ведут одновременно, но требуется особое внимание, т.к. соосаждение гидроокиси алюминия и

цинка возможно в очень узком интервале по pH. Гидроокись алюминия начинает образовываться при pH 3,3, полный переход в гидроокись алюминия – при pH от 5,2 до 7,8 [29]. При pH 7,8 осадок начинает растворяться и при pH 10,8 полностью растворяется.

Гидроокись цинка начинает образовываться при pH 5,4, при pH от 8 до 10,5 находится в осадке, при pH 10,5 начинает растворяться, а при pH 13 растворяется полностью. Если посмотреть на схематическое изображение (рис. 3.25) соосаждения гидроокисей алюминия и цинка, то видно, что только в зоне pH от 7,8 до 8 будет полное совместное осаждение. Во всех других зонах один из реагентов будет потерян частично или полностью. Выдержать узкие пределы pH в условиях производства очень трудно, т.к. pH химочищенной воды может колебаться в больших пределах, pH суспензии TiO_2 изменяется в течение процесса реакции, времени перемешивания и др.

Поэтому целесообразнее производить поверхностную обработку суспензии TiO_2 увеличенным количеством сульфата алюминия и тем самым компенсировать влияние гидроокиси цинка на качество готового продукта, а от осаждения цинка на поверхности частиц TiO_2 отказаться совсем или осаждают на них только гидроокись цинка.

Выгодно отличается от гидроокисей алюминия и цинка гидроокись циркония. При pH 3,75 она полностью осаждается и находится в осадке при любом pH выше 3,75. Таким образом, она может быть полностью осаждена с гидроокисями цинка и алюминия именно в пределах тех pH, при которых наступает полное осаждение гидроокисей алюминия и цинка отдельно взятых. Для гидроокиси алюминия – pH от 5,2 до 7,8; для гидроокиси цинка – pH от 8 до 10,5. Гидроокись магния начинает осаждаться при pH 9,4, при pH 12,4 происходит ее полное осаждение.

При pH больше 12,4 гидроокись магния не растворяется. Совместно с гидроокисью циркония ее можно осадить полностью и без потерь, однако при поверхностной обработке TiO_2 в сильно щелочных средах происходит сильная диспергация двуокиси титана, ухудшается фильтрация суспензии и затрудняется отмывка солей; в готовом продукте может быть завышено содержание водорастворимых солей.

Из анализа зарубежных марок двуокиси титана следует, что поверхностная обработка большей частью проведена гидроокисью алюминия и жидким стеклом, или смесью гидроокиси алюминия, циркония и жидкого стекла. При соосаждении реагентов в таком сочетании практически можно избежать потерь солей и произвести их полное осаждение. Наиболее экономически целесообразно и технологически выгодно производить осаждение гидроокиси алюминия на поверхности частиц TiO_2 при pH от 5,2 до 7,8 в присутствии жидкого стекла, и гидроокисей алюминия и циркония в присутствии жидкого стекла в тех же пределах pH.

Выше изложен мокрый способ поверхностной обработки двуокиси титана. Согласно литературным источникам, в двуокись титана пигментную иногда вводят до 25 % сурьмяных и цинковых белил, других наполнителей – до 75 %. Из наполнителей лучшие результаты дает тальк. Эффективными являются каолин, бланфис, мел. Все эти добавки в значительной мере улучшают атмосферостойкость и снижают меление двуокиси титана [10].

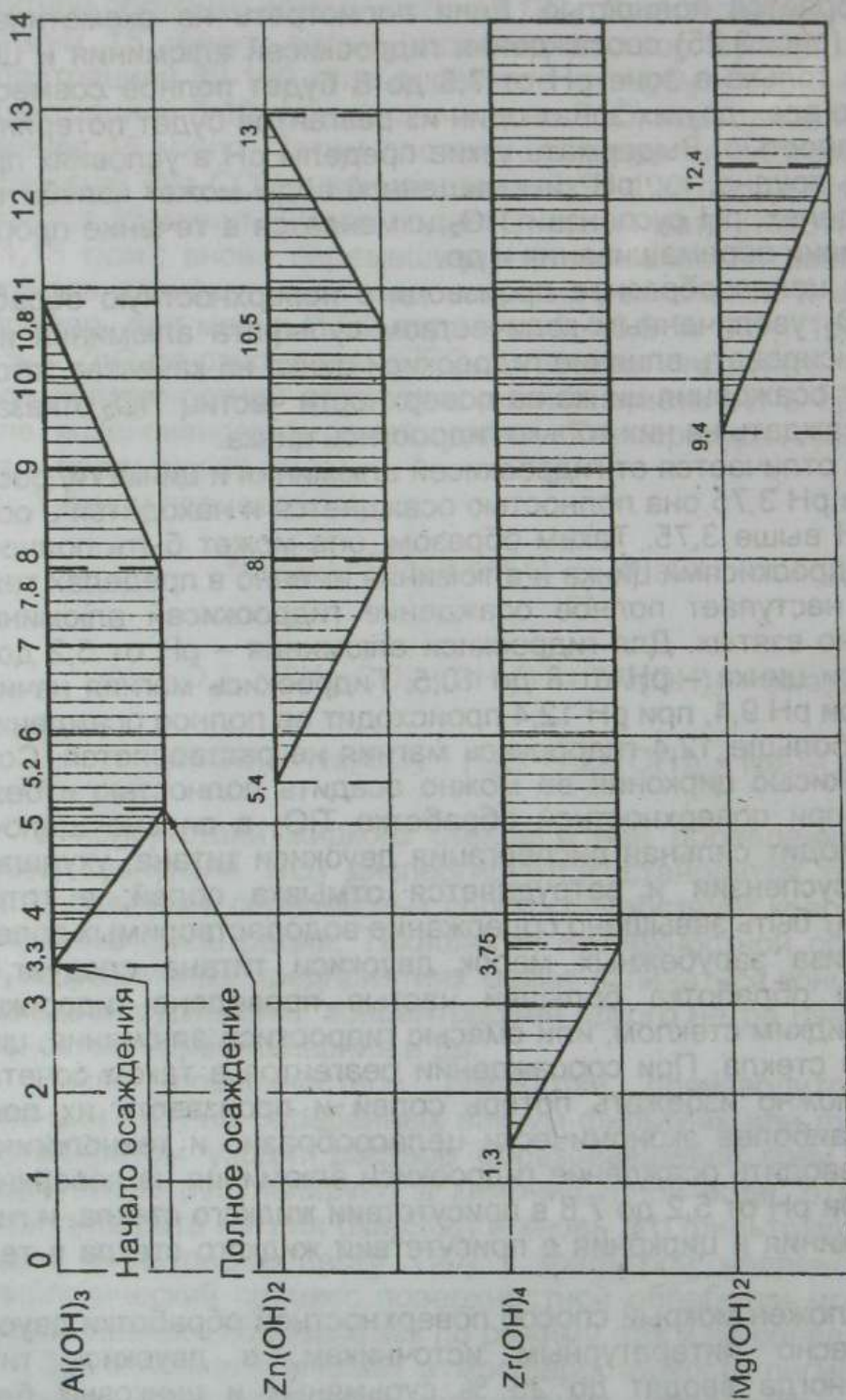


Рис. 3.25 Схематическое изображение зон осаждения гидроокисей Al, Zn, Zr, Mg

Ввиду того, что в последние годы получены высококачественные в этом отношении марки двуокиси титана пигментной, такие добавки и наполнители применяют в производстве красок и эмалей с целью снижения расхода дорогостоящей двуокиси титана пигментной. Однако, введение в TiO_2 вышеуказанных наполнителей ухудшает такие показатели, как диспергируемость, укрывистость, цвет, т. к. увеличивает содержание водорастворимых солей и др.

При введении добавок не достигается качественное распределение частиц пигмента и наполнителя, а чтобы его достичь необходимо сложное аппаратное оформление. Добавка реагентов и перемешивание с TiO_2 в сухом виде непременно ухудшают качество готового продукта. Такие пигменты не являются двуокисью титана, а больше подходят к понятию смешанных пигментов.

Существует много патентов и предложений по вопросу поверхностной обработки двуокиси титана пигментной. Многие работы Челябинского института пигментов, Московского ГИМПа и других отражают непрерывный интерес к этому переделу в производстве двуокиси титана пигментной.

Была проверена эффективность поверхностной обработки путем введения добавок в сухом и мокром виде по описанной ранее технологии. Лучшие результаты получены при поверхностной обработке TiO_2 в мокром виде [30]. Отмечается эффективность при использовании фосфата алюминия с алкамоном ОС-2. Одной из проблем двуокиси титана пигментной рутильной модификации после поверхностной обработки гидроокисями алюминия, цинка, кремния является комкуемость, о чем было сказано ранее. Обработка продукта поверхностно-активными органическими веществами, например, этаноламинами, органосилоксанами решают эту проблему, но обработанные поверхностно-активными органическими веществами пигменты имеют целевое назначение.

С целью получения двуокиси титана пигментной общего применения и не комкующейся Сумский ГосНИИ МИНДИП провел ряд исследований. В результате был получен пигмент с хорошей сыпучестью марки Р-02С (рутил обработанный сыпучий).

Особенностями этого продукта является то, что в технологическом режиме поверхностной обработки была введена так называемая "белая сажа", т.е. SiO_2 , получаемая при производстве суперфосфата. Другими институтами ранее были предприняты попытки ее использования путем введения совместно с ГДТ в печь на прокалку, но сразу был нарушен режим прокалки, замедлился процесс рутилизации.

Вторично была попытка ввода "белой сажи" перед пароструйным размолотом; результаты – отрицательные, т.к. все примеси, содержащиеся в "белой саже", повлекли за собой получение некачественного готового продукта.

Сумским ГосНИИ МИНДИП была разработана технология получения устойчивой гелеобразной суспензии ("белой сажи") и введение ее в суспензию TiO_2 на стадии поверхностной обработки. Гелеобразная суспензия ("белая сажа") в процессе поверхностной обработки двуокиси титана хорошо распределяется между частицами TiO_2 , подвергается поверхностной обработке совместно с TiO_2 , проходит отмывку от примесей и далее по регламенту для двуокиси титана – до упаковки.

Полученный пигмент – сыпучий, не комкуется, белизна и разбелывающая способность несколько выше по сравнению с контрольными образцами, легко диспергируется. Промышленные партии пигмента были испытаны в производствах белой эмали, полистирола, полиэтилена. Во всех случаях была отмечена хорошая его распределяемость в пластмассах и в связующем лакокрасочной продукции, легкость в перемещении шнеками в производствах эмалей. Надо отметить, что насыпной вес продукта стал несколько ниже (на 20-25 %) и незначительно повысилась способность к пылеобразованию и просыпям. На 10-12° уменьшился угол естественного откоса.

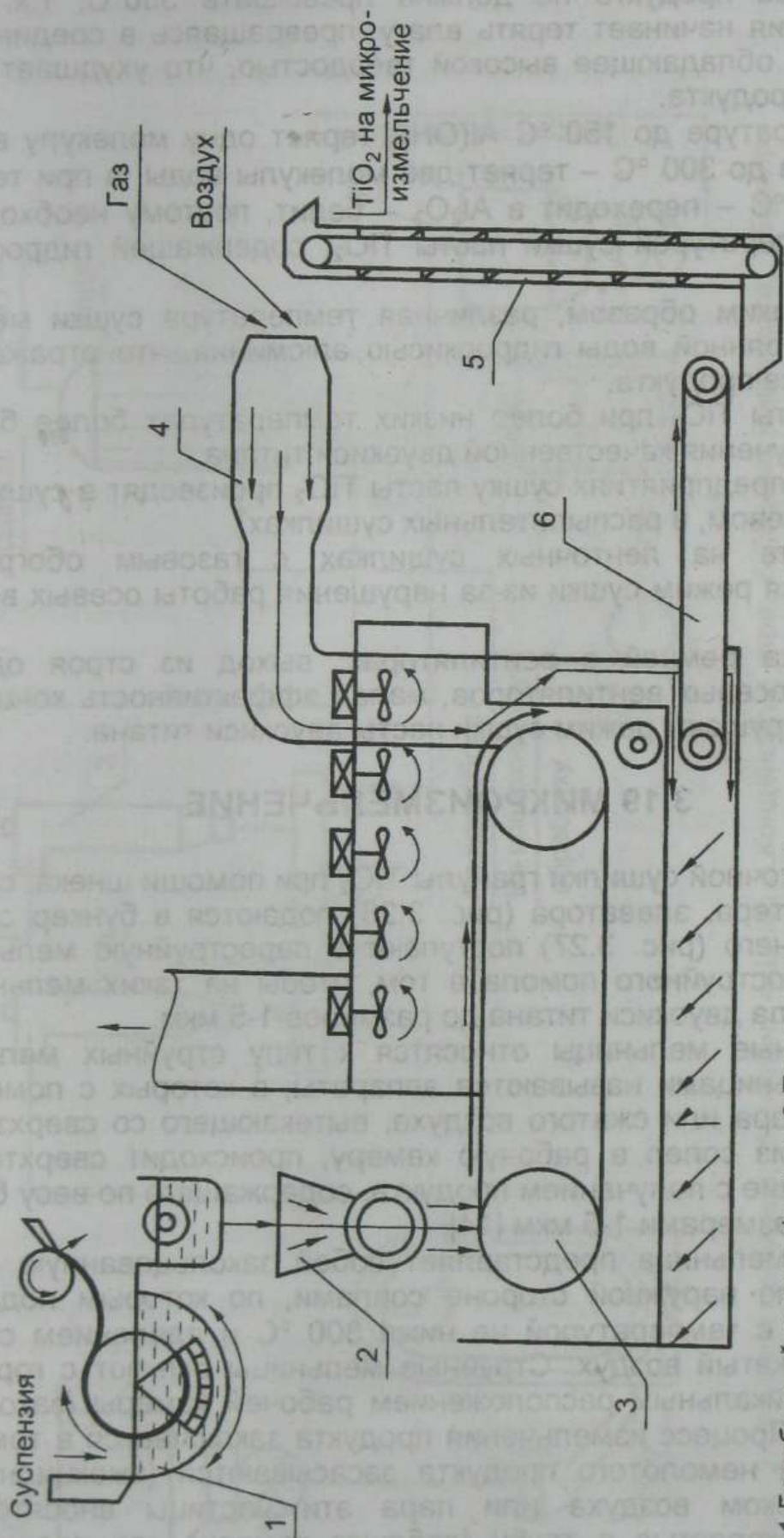
3.18 СУШКА ДВУОКСИ ТИТАНА ПИГМЕНТНОЙ ПОСЛЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ И КОНТРОЛЬНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ

После контрольной фильтрации на барабанных вакуум-фильтрах паста обработанной двуокиси титана содержит до 60 % воды. Сушка двуокиси титана производится на ленточных сушилках непрерывного действия (рис. 3.26) или в распылительных сушилках.

С барабанных вакуум-фильтров паста TiO_2 подается на пресс-машину, выдавливается в виде тонких цилиндров на непрерывно движущуюся перфорированную ленту, изготовленную из нержавеющей стали, и на ленте подается в сушилку. Сушка пасты производится горячим воздухом, смешанным с продуктами горения природного газа.

Природный газ сжигается в выносной топке, смешивается с холодным воздухом и по газодамам подается в подземный боров, расположенный под сушилкой. Из борова по распределительным трубам горячий воздух поступает в сушилку, где под воздействием осевых вентиляторов обтекает сырой продукт на ленте, высушивает его и выбрасывается в атмосферу. Температура горячего воздуха после топки – 500-550 °С, температура сушки – 200-350 °С. На выходе продукта из сушилки – температура до 350 °С. Продолжительность сушки – 30-40 минут. Остаточная влага в продукте после сушилок может быть до 0,6 %.

При работе на ленточных сушилках необходимо особое внимание уделять вакууму и состоянию фильтровальных тканей на барабанных вакуум-фильтрах, чтобы обеспечить максимальный отсос влаги. Ввиду того, что паста TiO_2 обладает тиксотропностью, незначительный избыток воды делает ее текучей, а это приводит к тому, что из пресс-машины выходит жидкая паста. Паста, попадая на перфорированную ленту сушилки, протекает через отверстия в ленте и заливает сушилку. Необходимо следить, чтобы паста, выходящая из пресс-машины не грузилась толстым сплошным слоем, а равномерно, по возможности отдельными не сплошными горками располагалась на ленте. В таком случае горячий воздух хорошо обтекает загруженный продукт, быстрее происходит его сушка. Если же паста TiO_2 на ленте образует сплошной слой, то на его поверхности образуется корка, которая препятствует прохождению горячего воздуха и паста не успевает высохнуть.



1. Барабанный вакуум-фильтр; 2. Пресс-машина; 3. Ленточная сушилка; 4. Топка; 5. Элеватор; 6. Скреповый транспортер.

Рис. 3.26 Принципиальная схема сушки пасты двуокиси титана

Температура продукта не должна превышать 350°C, т.к. гидроокись алюминия начинает терять влагу, превращаясь в соединение близкое к Al_2O_3 , обладающее высокой твердостью, что ухудшает диспергируемость продукта.

При температуре до 150 °C $Al(OH)_3$ теряет одну молекулу воды, при температуре до 300 °C – теряет две молекулы воды, а при температуре 350-400 °C – переходит в Al_2O_3 – белит, поэтому необходимо следить за температурой сушки пасты TiO_2 , содержащей гидроокись алюминия

[31, 32]. Таким образом, различная температура сушки меняет количество потерянной воды гидроокисью алюминия, что отражается на насыпном весе продукта.

Сушка пасты TiO_2 при более низких температурах более благоприятна для получения качественной двуокиси титана.

На многих предприятиях сушку пасты TiO_2 производят в сушилках с паровым обогревом, в распылительных сушилках.

При работе на ленточных сушилках с газовым обогревом часто ухудшается режим сушки из-за нарушения работы осевых вентиляторов.

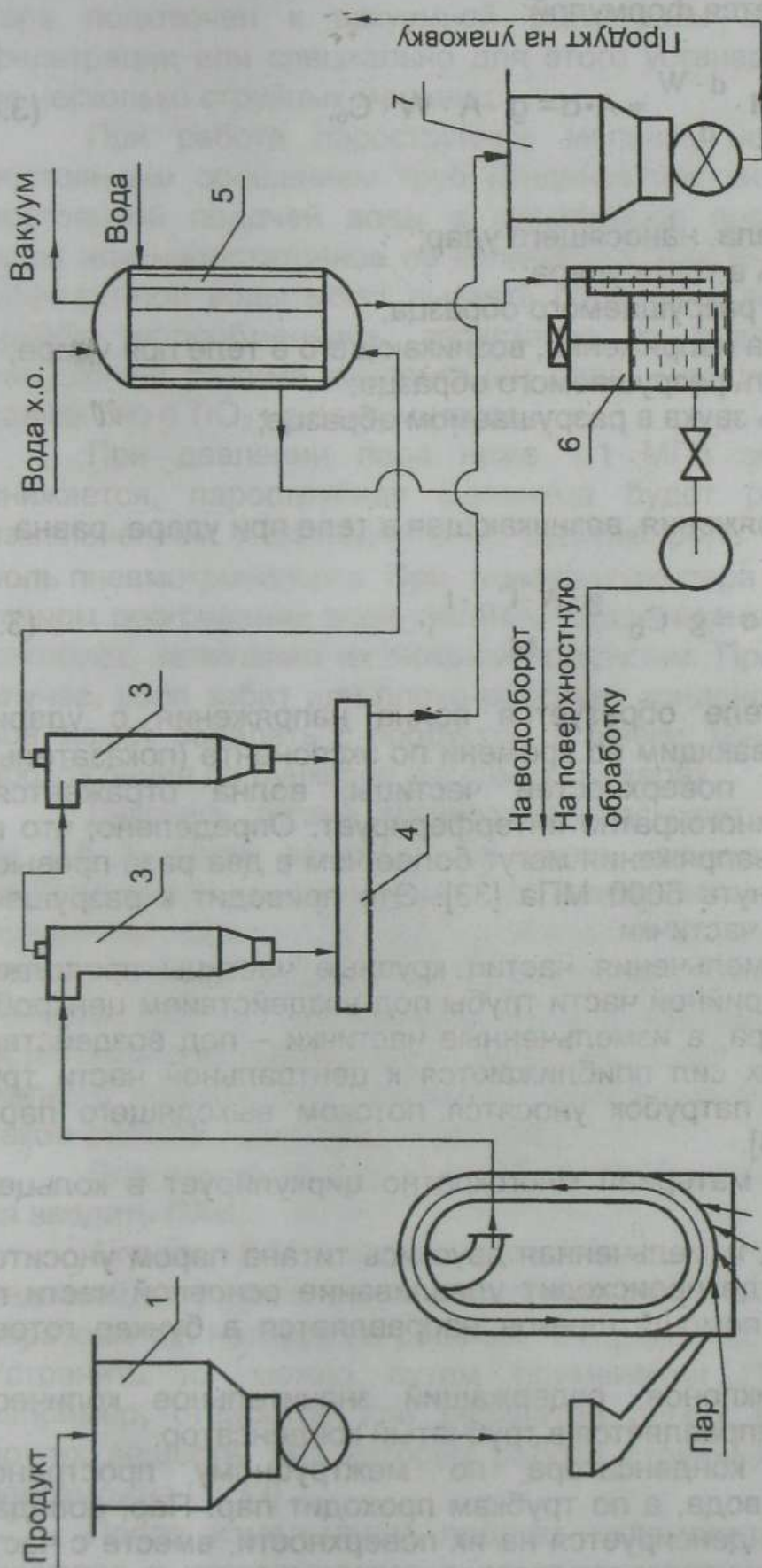
Пробуксовка ремней в вентиляторах, выход из строя одного или нескольких осевых вентиляторов, малая эффективность концевых вентиляторов нарушают режим сушки пасты двуокиси титана.

3.19 МИКРОИЗМЕЛЬЧЕНИЕ

После ленточной сушки гранулы TiO_2 при помощи шнека, скребкового транспортера, элеватора (рис. 3.26) подаются в бункер сухого продукта, а из него (рис. 3.27) поступают в пароструйную мельницу. Назначение пароструйного помола в том, чтобы на таких мельницах достигнуть помола двуокиси титана до размеров 1-5 мкм.

Пароструйные мельницы относятся к типу струйных мельниц. Струйными мельницами называются аппараты, в которых с помощью энергии струи пара или сжатого воздуха, вытекающего со сверхзвуковой скоростью из сопел в рабочую камеру, происходит сверхтонкое сухое измельчение с получением продукта, содержащего по весу более 90-95 % зерен размерами 1-5 мкм [14].

Струйная мельница представляет собой закольцованную трубу с врезанными по наружной стороне соплами, по которым подается перегретый пар с температурой не ниже 300 °C и давлением свыше 1,1 МПа. или сжатый воздух. Струйные мельницы бывают с горизонтальным и вертикальным расположением рабочей камеры (закольцованной трубы). Процесс измельчения продукта заключается в том, что частицы (зерна) немолотого продукта засасываются (эжекционно) в мельницу. Поток воздуха или пара эти частицы вносятся со сверхзвуковой скоростью в трубу (рабочую камеру), где происходит столкновение частиц продукта между собой и между частицами других струй газа или пара, выходящих из ряда вваренных сопел. Поток пара или воздуха устремляется вдоль трубы, постоянно меняя направление по кольцу, чем усиливает вероятность столкновения частиц, движущихся с большой скоростью.



1. Бункер; 2. Струйная мельница; 3. Циклон; 4. Шнек; 5. Конденсатор пара; 6. Сборник конденсата; 7. Бункер молотого продукта.

Рис. 3.27 Принципиальная схема микромола

Размол, вернее, разрушение частиц продукта происходит под воздействием удара частички о частичку, а разрушающее действие удара определяется не энергией или количеством движения тела, а его скоростью и выражается формулой:

$$M \cdot \frac{d \cdot W}{d \cdot t} = A \cdot \sigma = g \cdot A \cdot W \cdot C_0, \quad (3.4)$$

где

- M – масса тела, наносящего удар;
- W – скорость в точке удара;
- A – сечение разрушаемого образца;
- σ – величина напряжения, возникающего в теле при ударе;
- g – плотность разрушаемого образца;
- C_0 – скорость звука в разрушаемом образце;
- t – время.

Величина напряжения, возникающая в теле при ударе, равна

$$\sigma = g \cdot C_0 \cdot \frac{g \cdot A \cdot C_0 \cdot t}{M}, \quad (3.5)$$

следовательно, в теле образуется волна напряжения с ударным фронтом $g \cdot C_0 \cdot W$ убывающим во времени по экспоненте (показательная функция). Достигая поверхностей частички, волна отражается с переменной знака и многократно интерферирует. Определено, что возникающие при этом напряжения могут более чем в два раза превысить начальные и достигнуть 5000 МПа [33]. Это приводит к разрушению поверхностного слоя частички.

В процессе измельчения частиц крупные частицы продолжают движение по периферийной части трубы под воздействием центробежных сил и потока пара, а измельченные частички – под воздействием центростремительных сил приближаются к центральной части трубы и через отводящий патрубок уносятся потоком выходящего пара в систему циклонов [33].

Измельчаемый материал многократно циркулирует в кольцевой мельнице.

Таким образом, измельченная двуокись титана паром уносится в батарею циклонов, где происходит улавливание основной части продукта, который при помощи шнеков направляется в бункер готового продукта.

Пар после циклонов, содержащий значительное количество готового продукта, направляется в трубчатый конденсатор.

В трубчатом конденсаторе по межтрубному пространству поступает холодная вода, а по трубкам проходит пар. Пар, попадая в холодные трубки, конденсируется на их поверхности, вместе с частичками двуокиси титана; конденсат стекает в нижнюю часть конденсатора, а затем собирается в сборнике конденсата и насосом откачивается на поверхностную обработку двуокиси титана. Для улучшения смыва осевших на поверхности трубок конденсатора частичек двуокиси

титана, в трубное пространство конденсатора впрыскивается химочищенная вода.

Для удаления попавшего в систему воздуха выход из конденсатора подключен к вакуумной магистрали отделения контрольной фильтрации или специально для этого устанавливается вакуум-насос на несколько струйных мельниц.

При работе пароструйных мельниц необходимо следить за постоянным орошением труб конденсатора химочищенной водой, за постоянной подачей воды в межтрубное пространство. Отсутствие воды или недостаточное ее количество, или высокая температура водооборотной воды могут вызвать облипание внутренней поверхности трубок теплообменника, зарастание их осадком, что приводит к нарушению режима конденсации пара и последний будет поступать совместно с TiO_2 на вакуум-насос.

При давлении пара ниже 1,1 МПа эффект размола резко снижается, пароструйная мельница будет работать с частичным измельчением и выполнять не столько роль измельчителя, сколько роль пневмотранспорта. При температуре пара ниже 300 °С и недостаточном прогревании всей системы паром возможна конденсация его в циклонах, залипание их мокрым продуктом. Продукт увлажняется и, в случае, если забит или плохо работает конденсатор, пар после циклонов может попадать с продуктом в шнеки, конденсироваться по пути прохождения до бункеров и в самих бункерах.

Двуокись титана пигментная подсыхает в струйных мельницах до 0,5 % влаги за счет частичного насыщения перегретого пара, поступающего на размольную установку. Многие зарубежные фирмы применяют перегретый пар с давлением более 2,0 МПа. Козулин Н.А. пишет, что перегретый пар применяется с давлением 0,8-3,0 МПа и температурой от 300 до 500 °С, что позволяет повышать скорость истечения газа через сопла мельницы и тем самым достигать более мелкого помола [14]. Кратность циркуляции частиц в мельнице при таком режиме равна 1500-2500 [34].

Для ускорения размола TiO_2 в струйных мельницах рекомендуется вводить ПАВ.

Акунов В.М. пишет, что высокодиспергированные рутил, редоксайд и другие окислы металлов склонны к агрегации, а также к образованию натеков на рабочих поверхностях размольных установок. Устранить их можно путем применения ПАВ – диспергаторов, например, стеаратов или резинатов легких металлов и некоторых других веществ, без которых работа струйных мельниц практически невозможна [1, 33].

После измельчения продукт охлаждается в системе шнеков, бункеров и упаковывается в разовые контейнеры, в мешки, которые укладываются на поддоны. Поддоны с уложенными мешками оборачиваются полиэтиленовой пленкой, производится ее термоусадка.

ГЛАВА 4

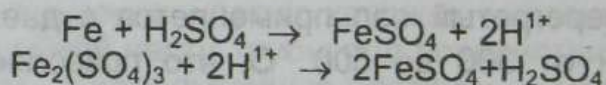
УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ДВУОКСИ ТИТАНА ПИГМЕНТНОЙ СУЛЬФАТНЫМ СПОСОБОМ

При производстве двуокиси титана пигментной сульфатным способом образуются отходы железного купороса, гидролизной серной кислоты с концентрацией 19-22 % H_2SO_4 , шлама, кислых стоков. Количество отходов во много раз превышает количество готового продукта. Утилизация отходов, их переработка, обезвреживание, доведение до безопасного хранения в отвалах требует больших затрат и в значительной степени влияет на себестоимость двуокиси титана пигментной.

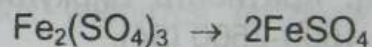
4.1 ЖЕЛЕЗНЫЙ КУПОРОС

Количество железного купороса, образованного при производстве двуокиси титана, зависит от вида титаносодержащего сырья и восстановителя – чугунной стружки или обрезки жести. При использовании ильменитовых концентратов неизмененных или слабоизмененных, сернокислые соли железа образуются в основном из тех окислов железа, которые находятся в ильменитовом концентрате. Образование сернокислых солей железа происходит при восстановлении трехвалентного железа до двухвалентного в результате травления серной кислотой чугунной стружки или обрезки жести.

Восстановление идет по реакции:



или из одной тонны $Fe_2(SO_4)_3$ получается:



$$\begin{array}{r} 1 \text{ т} - x \\ 400 - 304 \end{array}$$

$$x = 304 \cdot 1/400 = 0.76 \text{ т.}$$

Одна тонна FeO образует 2,11 т $FeSO_4$.

Одна тонна Fe_2O_3 образует 2,5 т $Fe_2(SO_4)_3$.

После восстановления трехвалентного железа до двухвалентного каждая тонна $Fe_2(SO_4)_3$ образует 0,76 т $FeSO_4$ или $2,5 \cdot 0,76 = 1,9$ т $FeSO_4$, т.е. каждая тонна FeO в ильменитовом концентрате при разложении серной кислотой образует 2,11 т $FeSO_4$, а каждая тонна Fe_2O_3 после разложения и восстановления образует 1,9 т $FeSO_4$.

Количество окислов железа в ильменитовом концентрате зависит от его химического состава, а химический состав – от степени измененности ильменитового концентрата.

При переработке норвежского концентрата, в котором содержится 44,65 % TiO_2 , 29,3 % FeO и 17,9 % Fe_2O_3 , то на одну тонну TiO_2 потребуется 2,24 т концентрата, в которых будет содержаться

0,656 т FeO и 0,4 т Fe₂O₃. При взаимодействии восстановителя (обрези жести) из одной тонны FeO образует 2,11 т FeSO₄, а из одной тонны Fe₂O₃ – 2,5 т Fe₂(SO₄)₃. Кроме того, в растворе титанилсульфата трехвалентное железо восстанавливается обрезью жести или чугушной стружкой до двухвалентного, в результате чего образуется дополнительно 0,35 т FeSO₄ на 1 т TiO₂. Итого 2,5 т Fe₂(SO₄)₃ образуют 2,85 т FeSO₄.

Из норвежского ильменитового концентрата на одну тонну TiO₂ образуется:

$$\begin{aligned} 0,656 \cdot 2,11 &= 1,38 \text{ т FeSO}_4 \text{ из FeO} \\ 0,4 \cdot 2,85 &= 1,14 \text{ т FeSO}_4 \text{ из Fe}_2\text{O}_3 \end{aligned}$$

Всего 2,52 т FeSO₄ дадут 4,6 т железного купороса FeSO₄ · 7H₂O. При выходе по цеху 75 % TiO₂, на каждую тонну готового продукта получается 5,8 т железного купороса. Учитывая, что активность чугушной стружки редко бывает выше 85 %, расход ее увеличивается, и следовательно увеличится количество купороса против расчетного и составит более 6 тонн.

При переработке измененного иршинского ильменитового концентрата, в составе которого 59 % TiO₂, 9,98 % FeO и 27,8 % Fe₂O₃, в конечном итоге образуется около 4 тонн железного купороса на 1 тонну готового продукта.

При переработке титаносодержащих шлаков, в которых более 70 % TiO₂ и 10-15 % FeO, практически все сернокислые соли железа остаются в растворе и переходят в гидролизную серную кислоту, из которой могут быть осаждены при упаривании. Если в титаносодержащем шлаке – 75 % TiO₂, то на одну тонну TiO₂ требуется 1,33 тонны сырья. При работе на таком сырье выход TiO₂ увеличивается до 80-85 %, т.е. с учетом потерь потребуется титаносодержащего шлака $1,33/0,85=1,57$ т.

При содержании в нем 10 % FeO получено 0,157 т FeO или $0,157 \cdot 2,11=0,331$ т FeSO₄ или 0,604 т железного купороса, т.е. почти в десять раз меньше, чем при работе на неизмененных норвежских ильменитовых концентратах.

Если учесть, что проблема полной утилизации железного купороса не решена, а требования служб охраны природы к отвалам железного купороса все время ужесточаются, то работа на титаносодержащих шлаках имеет преимущества по целому ряду факторов:

- снижение отходов железного купороса;
- снижение отходов шлама;
- снижение расхода энергоресурсов;
- снижение расхода обрези жести или чугушной стружки;
- сокращение количества оборудования (вакуум-кристаллизация, центрифугирование и транспортирование железного купороса);
- увеличение выхода готового продукта и улучшение его качества.

В данном случае, учитывая утилизацию отходов, титаносодержащие шлаки являются наилучшим видом сырья для получения двуокси титана пигментной.

ПУТИ УТИЛИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗНОГО КУПОРОСА

Зарубежные фирмы идут по пути сокращения отходов железного купороса за счет применения в производстве двуокси титана в качестве сырья титаносодержащих шлаков или совместной переработки титаносодержащих шлаков и ильменитовых концентратов. Целесообразным в данном случае является раздельное получение сернокислых растворов, а затем их смешение в выбранной пропорции.

При работе на ильменитовых концентратах железный купорос используется в нескольких направлениях.

Часть железного купороса можно использовать для получения желтых и красных железистоокисных пигментов путем обжига его теплом, выделяемым при сжигании природного газа. Но с удорожанием энерго-ресурсов, этот способ повышает стоимость красного железистоокисного пигмента. Качество продукта – хорошее. Газы после обжига железного купороса по содержанию SO_2 низкой концентрации, что усложняет их использование в производстве серной кислоты.

При обжиге железного купороса теплоносителем, полученным при сжигании серы, продукт получается худшего качества, но концентрация SO_2 пригодна для получения серной кислоты.

Железный купорос все больше находит применение для получения коагулянтов для очистки питьевых и промышленных вод, а также он применяется для обработки засоленных почв.

Очищенный железный купорос используется для обработки сельскохозяйственных культур, в садоводстве. Нейтрализованный от свободной серной кислоты железный купорос используется в цементной промышленности. ГосНИИ МИНДИПом найдены технические решения и проведены успешные опытно-промышленные и агрохимические испытания азотно-фосфорного серосодержащего удобрения на основе железного купороса и фосфоритов.

В том случае, когда используются в качестве сырья титаносодержащие шлаки и отходы железного купороса недостаточно для производства красных железистоокисных пигментов или для других целей, целесообразна перекристаллизация одноводного купороса в семиводный.

Большой объем получаемого железного купороса, как отхода производства двуокиси титана пигментной остается проблемой, особенно для предприятий, расположенных далеко от природных мест, где можно его складировать или сбрасывать.

4.2 ГИДРОЛИЗНАЯ СЕРНАЯ КИСЛОТА

После гидролиза титанилсульфата образуется 20-23 %-ная серная кислота.

При фильтрации на фильтрах осадок ГДТ промывается водой, что приводит к понижению концентрации гидролизной серной кислоты до 19-22 %. Если гидролизная серная кислота не используется в производстве, то ни ее концентрация, ни ее чистота особого значения не имеют. В таком случае кислота сбрасывается в природные накопители или вывозится танкерами в океан, где нейтрализуется природными факторами. Однако такой способ утилизации вызывает все больше возражений.

В ОАО «Сумыхимпом» гидролизная серная кислота используется в производстве минеральных удобрений.

Необходимо учитывать, что после фильтрации ГДТ гидролизная серная кислота должна быть без осадка, т.к. примеси ГДТ осложняют ее дальнейшую переработку. По этой причине на первой стадии фильтрации используются барабанные вакуум-фильтры с намывным слоем из древесной муки. Кроме того, обильная промывка ГДТ водой приводит к разбавлению гидролизной серной кислоты и увеличению расхода газа на ее упаривание. Чистая гидролизная серная кислота подвергается упариванию в аппаратах погружного горения до концентрации 54-56 %, затем охлаждается водой в холодильниках со свинцовыми змеевиками. После охлаждения выпавший одноводный железный купорос отфильтровывается на барабанных вакуум-фильтрах. Далее

упаренная серная кислота закрепляется в смесителях крепкой серной кислотой до концентрации 71-72 %. В процессе закрепления происходит высаливание остатков одноводного железного купороса, который отделяется в сгустителях и может возвращаться в упаренную серную кислоту перед фильтрацией. Гидролизная серная кислота направляется в производство минеральных удобрений.

В настоящее время потребление гидролизной серной кислоты в производстве фосфорных удобрений существенно снизилось из-за неравномерных поставок фосфатного сырья. С целью снижения затрат на нейтрализацию и утилизацию гидролизной серной кислоты Сумский ГосНИИ МИНДИП разработал технологию получения гранулированного сульфата аммония из неупаренной и упаренной кислот. Процесс прошел успешную промышленную апробацию на двух украинских предприятиях в цехах аммофоса [37, 39].

Гидролизная серная кислота частично используется в производстве двуокиси титана пигментной на стадии разложения ильменитового концентрата, особенно при подкислении плава перед выщелачиванием. Однако, исходя из опыта возвращения гидролизной серной кислоты в процесс, следует, что происходит постепенное накопление хромофорных примесей и соответственно ухудшение качества готового продукта.

Экологически более чистым является процесс повышения концентрации гидролизной серной кислоты в вакуум-выпарных установках с естественной или принудительной циркуляцией. При таком способе повышения концентрации гидролизной серной кислоты отсутствует выброс продуктов горения топлива, брызгоунос.

Под вакуумом гидролизная серная кислота кипит при более низких температурах, что ускоряет процесс ее охлаждения, закрепления крепкой серной кислотой, сгущения и фильтрации от железного купороса.

Образовавшийся одноводный железный купорос на многих предприятиях репульпируют в воде, перекристаллизовывают в семиводный железный купорос.

Повышение концентрации гидролизной серной кислоты в вакуум-выпарных установках удобно для предприятий, расположенных в черте города или вблизи населенных пунктов.

4.3 ШЛАМ

В процессе производства двуокиси титана пигментной используется титаносодержащее сырье – ильменитовые концентраты и титаносодержащие шлаки. В ильменитовых концентратах содержание ильменита колеблется от 95 % до 97,5 % в зависимости от качества ильменитового концентрата. В состав ильменитового концентрата входят примеси песка, различных руд. В составе ильменита может быть сильно измененная и рутилизованная части, которые не разлагаются серной кислотой по действующему регламенту. После размола ильменитового концентрата или титаносодержащего шлака в молотом концентрате могут быть крупные частички, которые не успевают полностью прореагировать с серной кислотой.

В состав ильменитового концентрата входят различные минералы, содержащие кремний, переходящий при выщелачивании плава в раствор в виде взвесей кремневой кислоты. В виде взвесей в раствор переходит и мелкодисперсная рутилизованная часть двуокиси титана.

При восстановлении трехвалентного железа до двухвалентного применяется чугунная стружка, вместе с которой могут находиться остатки формовочной земли, песок, грунтовочный материал, масла, эмульсии, применяемые при обработке деталей на станках. Все эти

примеси оседают на поверхности фильтрующего слоя из древесной муки на барабанных вакуум-фильтрах, срезаются ножом вместе с древесной мукой фильтрующего слоя. Срез слоя древесной муки с осадком и представляет шлам, содержащий в себе часть сернокислых солей рабочих растворов TiO_2 и свободной серной кислоты.

Титаносодержащий ильменитовый концентрат Иршинского месторождения содержит 4-4,5 % примесей, которые в основном уходят в состав шлама. Кроме того, при разложении таких ильменитовых концентратов выход TiO_2 на стадии разложения колеблется от 94 до 95 %, т.е. в шлам попадает еще 4-5 % неразложившейся части концентратов. Если учесть только эти факторы, то на каждую тонну готового продукта только «черных шламов» получим около 9 % от загружаемого объема сырья, т.е. около 153 кг. Кроме того, на каждую тонну двуокиси титана расходуется до 300 кг чугунной стружки, в которой – до 15-20 % неактивной части и загрязнений или 45-60 кг шлама. На каждую тонну двуокиси титана расходуется порядка 150-200 кг древесной муки (в зависимости от ее качества). Древесная мука совместно со шламом и пропитанная раствором сернокислых солей титана и примесей увеличивает количество «черного шлама».

Только при фильтрации растворов титанилсульфата после разложения и восстановления («черные растворы») количество шлама доходит до 410-450 кг на тонну готового продукта. С учетом потерь на других операциях количество шлама составит около 517-520 кг. В состав шламов также входят: проливы, смывы пола, фильтрат других стадий фильтрации и т.д. Обычно «черные шламы» репульпируются водой, сбрасываются по самотечной канализации промышленных стоков. На предприятиях, у которых имеются природные территориальные возможности утилизации таких шламов, особые затраты, кроме энергии на перекачку и репульпацию, отсутствуют. К таким природным приемникам относится часть Сивашских озер, специально отделенных дамбой.

Для предприятий, находящихся в зоне чистых водоемов и природных угодий, утилизация шламов представляет сложную и дорогостоящую проблему. Например, в ОАО «Сумыхимпром» «черные шламы» совместно с промышленными стоками подвергаются нейтрализации известковым молоком и откачиваются в шламонакопители.

На некоторых предприятиях шламы проходят нейтрализацию известковым молоком, затем фильтруются на фильтр-прессах или барабанных вакуум-фильтрах, и в виде влажного осадка или транспортируются в отвалы или используются в цементной промышленности как добавка к шихте пред прокалкой.

В наиболее полном объеме можно использовать «сухие», т.е. срезанные с фильтра шламы без репульпации, в производстве строительного материала керамзита, т.к. в этих шламах достаточное содержание древесной муки, которая положительно влияет на процесс получения керамзита.

При переработке в качестве сырья титаносодержащих шлаков количество шлама резко сокращается ввиду меньшего расхода древесной муки на стадии фильтрации и отсутствия загрязнений, которые вносятся чугунной стружкой.

Резко сокращается количество шлама при осветлении «черных растворов» посредством отстаивания, т.к. расход древесной муки значительно сокращается и, следовательно, сокращается и количество шлама.

Использование в качестве восстановителя обрезки жести в процессе совмещенного выщелачивания и восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} приводит к снижению количества шлама. Обрезь жести содержит

меньше загрязнений, чем чугунная стружка. Кроме того, при совмещенном выщелачивании и восстановлении расход восстановителя уменьшается за счет более эффективного его действия в среде раствора, а не на поверхности, как это имеет место при непрерывном восстановлении чугунной стружкой.

4.4 КИСЛЫЕ СТОКИ

Сложную проблему в производстве двуокиси титана пигментной представляют кислые стоки.

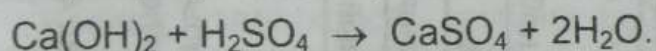
Кислые стоки образуются на стадии «черной» фильтрации при намывке фильтрующего слоя древесной муки на барабан вакуум-фильтра и переходе на рабочие растворы, при репульпации шлама с фильтров, при мойке оборудования перед остановкой на ремонт и профилактику кристаллизаторов, центрифуг, гидролизеров.

Большое количество кислых стоков образуется на стадии «белой» фильтрации при намывке фильтрующего слоя древесной муки, при промывке осадка ГДТ на фильтрах, из фильтратов после каждой стадии фильтрации, на газоочистке прокалочных печей, на фильтрации после поверхностной обработки частиц TiO_2 . На упарке гидролизной серной кислоты кислые стоки образуются после промывки кассет газовых фильтров, при охлаждении упаренной кислоты, при мойке оборудования и из других источников. Средняя кислотность кислых стоков — 20 г серной кислоты в литре стоков.

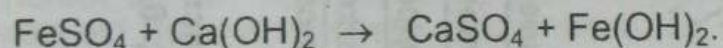
Среднее количество кислых стоков — 100-120 м³ на 1 тонну готовой двуокиси титана. При отсутствии возможности сброса такого количества стоков в океан или другие природные приемники, как Сивашские озера, нейтрализация и обезвреживание их являются дорогостоящей операцией.

Кислые стоки поступают по самотечной канализации в резервуары на станцию нейтрализации. В те же резервуары подается по трубопроводам репульпированный шлам и одновременно известковое молоко с концентрацией CaO 200 г/л. Перемешивание производится сжатым воздухом.

Свободная серная кислота вступает в реакцию с известковым молоком, образуя водонерастворимый осадок гипса:



Частично образуется гидроокись железа:



Полученная суспензия насосами откачивается в первую секцию шламонакопителей. Шламонакопители располагаются на заболоченной или песчаной площади и состоят из трех секций.

Первая секция площадью 56 га выполнена в виде котлована (рис. 4.1) глубиной 9 м. По периметру секций образованы дамбы с дорогами для проезда машин. Днище секции и откосы дамб укрыты полиэтиленовой пленкой и сверху присыпаны слоем песка. Откосы дамб укреплены гранитными валунами во избежание размыва в случае сильного дождя или под действием волн, образованных ветром.

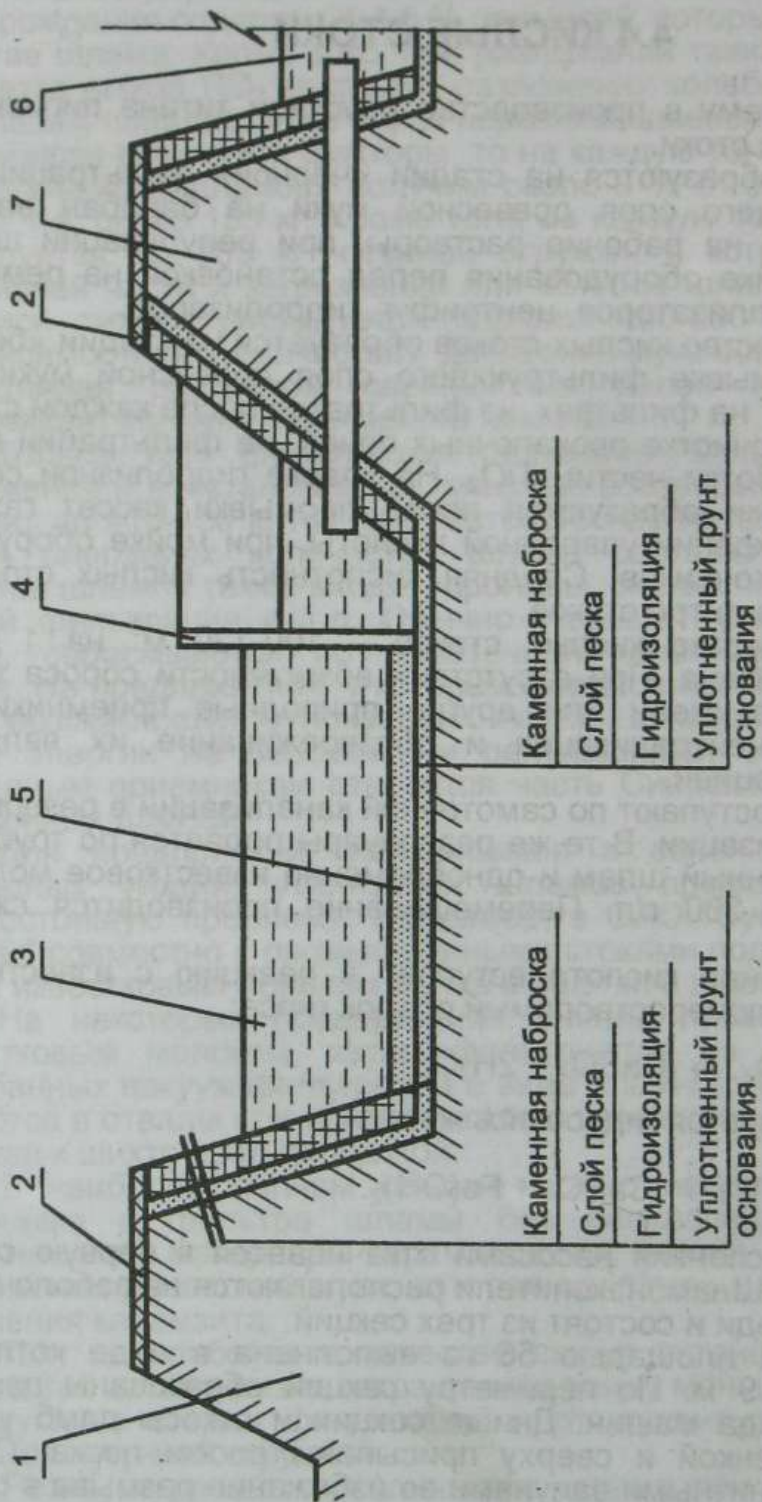


Рис. 4.1 Схема шламонакопителя

Из первой секции через шандоры (подземные переливы), расположенные в противоположном конце секции от места поступления стоков, стоки, прошедшие по всей секции и освободившиеся от взвешенных крупных частиц шлама, перетекают во вторую секцию. Во второй секции происходит осветление стоков. Вторая секция такая же, как и первая, и соединена с третьей секцией такими же шандорами. В третьей секции происходит накопление осветленной нейтральной воды. Секция накопления осветленной воды рассчитана на годовой запас приема стоков. Весной, в период таяния снега и большого притока талых вод, в реку из секции осветленных стоков сбрасывается накопленная за год вода.

Сброс ведется несколько дней под контролем инспекции водоохраны и рыбинспекции. По их команде регулируется объем сбрасываемой осветленной воды с учетом количества проходящих по реке талых вод, чтобы не нарушить допустимый солевой баланс. За время весенних паводков секция накопления осветленных стоков освобождается полностью и обеспечивает прием стоков на следующий год.

За двадцать лет работы производства двуокиси титана ОАО «Сумыхимпром» мощностью 40 тыс. тонн в год первая секция шламо-накопителя зашламовалась, наполнилась осадком шлама, состоящего из гипса, «черных шламов» от «черной» фильтрации, а также потерь TiO_2 в виде ГДТ или готового продукта. Кроме того, в эту секцию поступали стоки и других цехов. После строительства новой секции предусматривается рекультивация секции грунтом.

За тридцатилетний период работы шламонакопителей дамбы наращивались и глубина второй и новой первой секций доведены до 13 м.

Первая и вторая секции имеют площадь до 56 га каждая, глубину – 13 м; третья секция накопления светлых стоков имеет площадь 24 га, глубину – 9 м. Объемы секций: первая – 6,9 млн. м³, вторая – 7,18 млн. м³, третья (секция светлых стоков) – 2 млн. м³.

При сбросе осветленной воды с весенними паводками необходимо следить, чтобы дно секции не было оголено и не прогревалось солнечными лучами. Наблюдались случаи, когда после сброса стоков герметичность защитной пленки днища шламонакопителя была нарушена, и стоки дренировали через образованные порывы.

Приходилось в секцию кратковременно закачивать подкисленные растворы для уничтожения растительности, производить заиливание днища секции и только после этого секцию вводить в работу.

Расход известкового молока на нейтрализацию кислых стоков, содержание шламонакопителей, станции нейтрализации в значительной степени влияют на себестоимость готовой продукции. При сопоставлении затрат производств, работающих без нейтрализации кислых стоков, но по аналогичной технологии, на аналогичном сырье и оборудовании разница в себестоимости составляет от 220 до 250 долл. США.

В целях увеличения выхода готового продукта, положительного влияния на его качество, снижения объемов кислых стоков, затрат на их обезвреживание необходимо внедрение следующих мероприятий: изменение технологии осветления «черных растворов» титанилсульфата через отстой с использованием коагулянтов, использование титаносодержащих шлаков вместо ильменитовых концентратов, замена барабанных вакуум-фильтров на фильтры Моора, замена непрерывной кристаллизации железного купороса периодической и др. Снижение твердых отходов и стоков благоприятно скажется на экологии и культуре производства. Уменьшение количества осветленных стоков возможно за счет частичного их использования в производстве минеральных удобрений, для репульпации «черных шламов» и др. Значительная часть осветленной воды испаряется в летний период.

ГЛАВА 5

ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ОБЪЕКТЫ

Ритмичную работу цехов двуокиси титана обеспечивает целая группа других цехов и установок. При работе цехов двуокиси титана в условиях их отдаленности от природных мест утилизации отходов необходимо создавать целый комплекс цехов, обеспечивающих взаимное использование отходов производства.

Отход производства двуокиси титана – гидролизная серная кислота после упаривания и концентрирования используется в производстве минеральных удобрений.

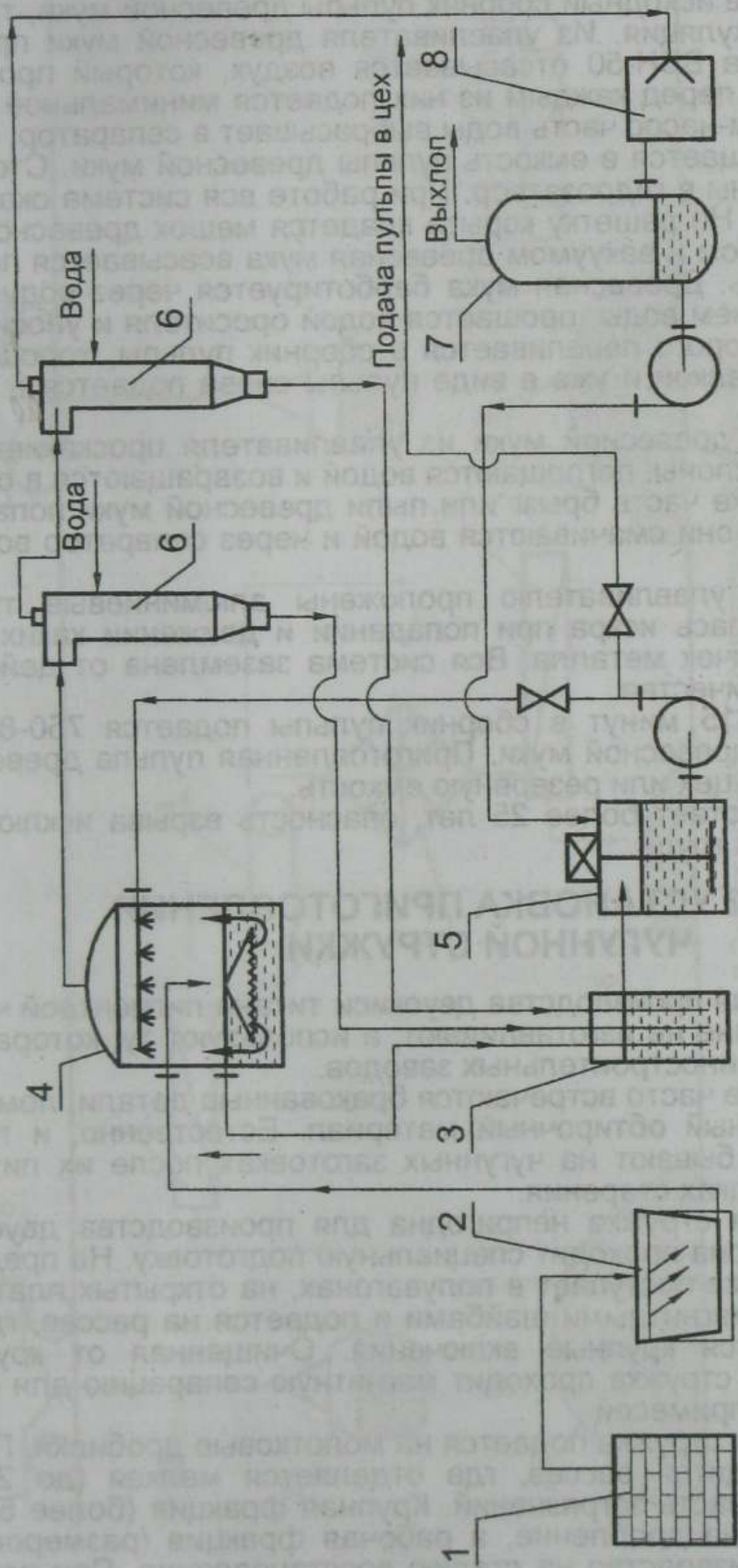
Железный купорос используется в производствах желтых и красных железистоокисных пигментов, а образующийся при обжиге железного купороса серный ангидрид можно использовать в качестве сырья в производстве серной кислоты. Для нейтрализации кислых стоков расходуется известковое молоко, получаемое путем обжига известняка во вращающихся или шахтных печах с последующим гашением. Без химической очистки воды получить двуокись титана пигментную высокого качества практически невозможно. Такую воду готовит производство химочищенной воды.

Службы теплогазоснабжения, транспорта, ремонта, КИПиА, электроцех и ряд других обслуживают производство двуокиси титана. Кроме того, в структуре производства двуокиси титана имеются отдельные установки, обеспечивающие работу других цехов предприятия.

5.1 УСТАНОВКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПУЛЬПЫ ДРЕВЕСНОЙ МУКИ

Для намывки фильтрующего слоя на барабан вакуум-фильтра готовят пульпу древесной муки. На один фильтр с фильтрующей поверхностью 45 м^2 расходуется 750-800 кг древесной муки. На многих предприятиях пульпу древесной муки в воде готовят непосредственно в цехе. На поддонах в бумажных мешках подвозят древесную муку, подают на площадку и вручную высыпают в емкость, в которую заранее заливают воду. После интенсивного перемешивания древесная мука хорошо смачивается водой и в виде пульпы насосами откачивается в корыта барабанных вакуум-фильтров. Такой способ приготовления пульпы прост, но опасен тем, что образующаяся при загрузке и встряхивании мешков пыль древесной муки взрывоопасна от случайной искры и даже от статического электричества.

В производстве двуокиси титана ОАО «Сумыхимпром» разработана схема безопасного приготовления пульпы древесной муки. Непосредственно в складе древесной муки устанавливается корыто, закрытое сверху крупной сеткой. В нижнюю часть корыта вваривается патрубок для соединения с алюминиевой трубой, подведенной к улавливателю древесной муки (рис. 5.1).



1. Мешки с древесной мукой; 2. Место расковки древесной муки; 3. Гидрозатор; 4. Улавливатель
 древесной муки; 5. Сборник пульпы древесной муки; 6. Циклон; 7. Сепаратор; 8. Вакуум-насос.

Рис. 5.1 Принципиальная схема приготовления пульпы древесной муки

Конец алюминиевой трубы в виде колокола погружен в воду, которая через ороситель насосом подается из сборника древесной муки. Из улавливателя древесной муки вода переливается в гидрозатвор, а из него возвращается в исходный сборник пульпы древесной муки, т.е. устанавливается циркуляция. Из улавливателя древесной муки при помощи вакуум-насоса ВВН-50 отсасывается воздух, который проходит через два циклона, перед каждым из них подается минимальное количество воды. Вакуум-насос часть воды выбрасывает в сепаратор, из которого вода возвращается в емкость пульпы древесной муки. Стоки от циклонов направлены в гидрозатвор. При работе вся система оказывается под вакуумом. На решетку корыта кладется мешок древесной муки, разрезается ножом и вакуумом древесная мука всасывается по трубам в улавливатель. Древесная мука барботируется через воду, проскакивает над уровнем воды, орошается водой оросителя и уносится в гидрозатвор, из которого переливается в сборник пульпы, хорошо перемешивается мешалкой и уже в виде пульпы снова подается в улавливатель.

Часть пены и древесной муки из улавливателя проскакивают в первый и второй циклоны, поглощаются водой и возвращаются в общий гидрозатвор. Если же часть брызг или пыли древесной муки попадают на вакуум-насос, то они смачиваются водой и через сепаратор возвращаются в систему.

От корыта к улавливателю проложены алюминиевые трубы, чтобы не образовалась искра при попадании и движении каких-либо камешков или частичек металла. Вся система заземлена от действия статического электричества.

В течение 10-15 минут в сборник пульпы подается 750-800 кг (около 45 мешков) древесной муки. Приготовленная пульпа древесной муки откачивается в цех или резервную емкость.

Установка работает более 25 лет, опасность взрыва исключена, улучшились условия труда.

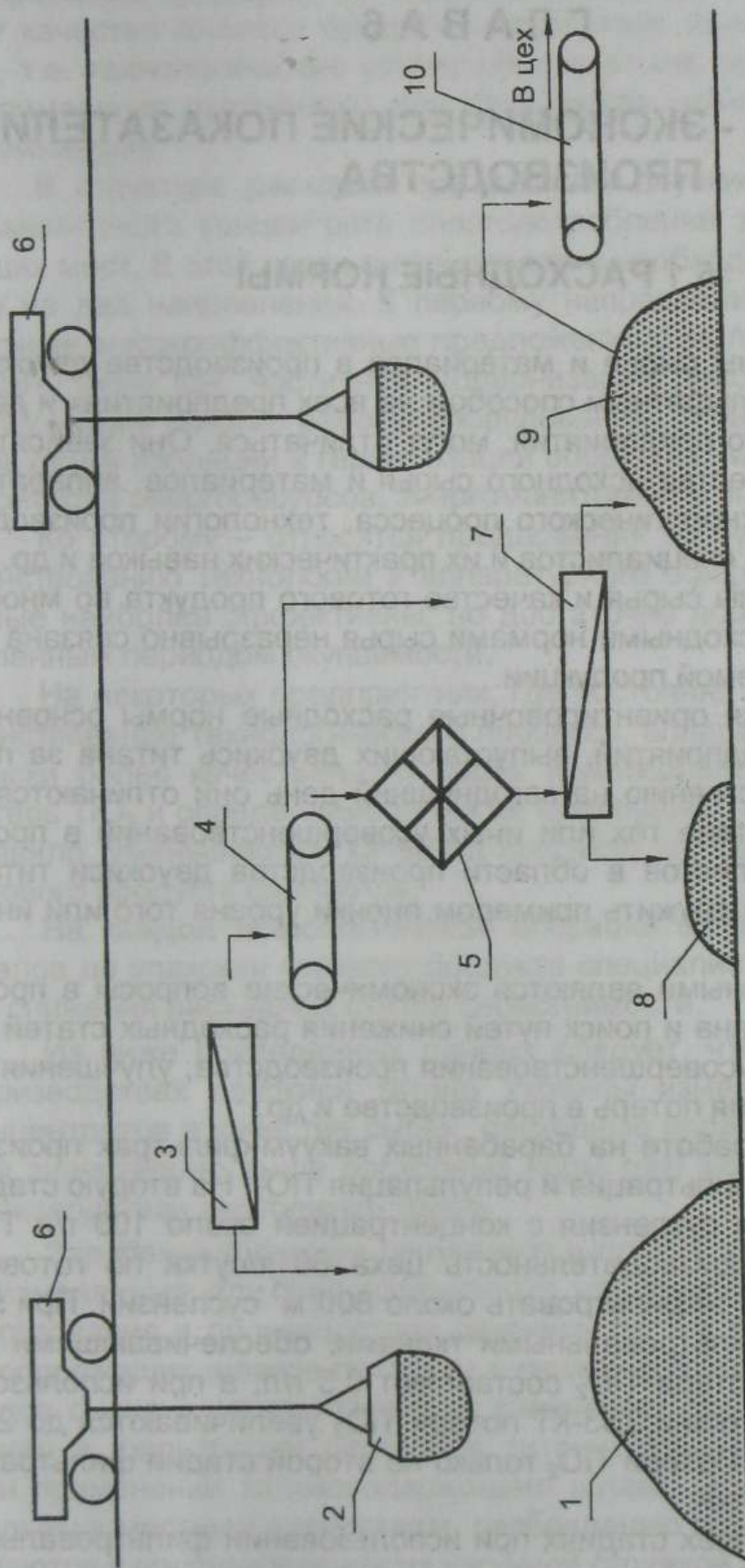
5.2 УСТАНОВКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЧУГУННОЙ СТРУЖКИ

Специально для производства двуокиси титана пигментной чугунную стружку в Украине не изготавливают, а используют ту, которая является отходом машиностроительных заводов.

В такой стружке часто встречаются бракованные детали, ломаный инструмент, различный обтирочный материал. Естественно, и те загрязнения, которые бывают на чугунных заготовках после их литья и выдержки на площадках старения.

Такая чугунная стружка непригодна для производства двуокиси титана пигментной, она проходит специальную подготовку. На предприятие чугунная стружка поступает в полувагонах, на открытых платформах. Разгружается магнитными шайбами и подается на рассев, где на грохотах отсеиваются крупные включения. Очищенная от крупных включений чугунная стружка проходит магнитную сепарацию для отделения немагнитных примесей.

Далее чугунная стружка подается на молотковые дробилки. После дробления производится рассев, где отделяется мелкая (до 2 мм) фракция стружки и часть загрязнений. Крупная фракция (более 5 мм), повторно подается на дробление, а рабочая фракция (размером 2-5 мм) подается в производство на стадию восстановления. При использовании обрезки жести, как восстановителя, такая подготовка не требуется, т.к. загрязнений в ней меньше. На рис. 5.2 показана принципиальная схема приготовления чугунной стружки.



1. Исходная чугу́нная стружка; 2. Электрошайба; 3. Отсев крупных включений; 4. Магнитная сепарация; 5. Молотковая дробилка; 6. Мостовой кран; 7. Отсев мелкой фракции; 8. Мелкая фракция; 9. Рабочая фракция; 10. Транспортер.

Рис. 5.2 Принципиальная схема подготовки чугу́нной стружки

ГЛАВА 6

ТЕХНИКО - ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОИЗВОДСТВА

6.1 РАСХОДНЫЕ НОРМЫ

Расходные нормы сырья и материалов в производстве двуокиси титана пигментной сульфатным способом на всех предприятиях и даже в разных цехах одного предприятия, могут отличаться. Они зависят от многих факторов: качества исходного сырья и материалов, аппаратурного оформления технологического процесса, технологии производства, уровня подготовки специалистов и их практических навыков и др.

Расходные нормы сырья и качество готового продукта во многом взаимосвязаны. С расходными нормами сырья неразрывно связана себестоимость выпускаемой продукции.

Ниже приводятся ориентировочные расходные нормы основного сырья различных предприятий, выпускающих двуокись титана за прошедшие годы. По состоянию на сегодняшний день они отличаются от применяемых вследствие тех или иных усовершенствований в производстве. Для специалистов в области производства двуокиси титана пигментной они могут служить примером оценки уровня того или иного производства.

Не менее основными являются экономические вопросы в производстве двуокиси титана и поиск путей снижения расходных статей себестоимости за счет усовершенствования производства, улучшения качества сырья, снижения потерь в производстве и др.

Например, при работе на барабанных вакуум-фильтрах производится шестикратная фильтрация и репульпация TiO_2 . На вторую стадию фильтрации подается суспензия с концентрацией около 100 г/л TiO_2 . Чтобы обеспечить производительность цеха 60 т/сутки по готовому продукту, необходимо отфильтровать около 600 м³ суспензии. При экипировке фильтров фильтровальными тканями, обеспечивающими минимальные потери, потери TiO_2 составляют 0,5 г/л, а при использовании фильтровальной ткани ЗВЗ-КТ потери TiO_2 увеличиваются до 2 г/л или в 4 раза больше. Потери TiO_2 только на второй стадии фильтрации могут быть до 1,2 т/сутки.

Потери TiO_2 на всех стадиях при использовании фильтровальных тканей, не обеспечивающих минимальные потери, могут составлять до 560 тонн в год по готовому продукту.

«Белую» фильтрацию суспензии можно вести не в шесть, а в три-четыре стадии, используя фильтры Моора, т.е. изменить аппаратное оформление процесса. Это значительно сократит потери TiO_2 и улучшит качество готового продукта, кроме того, использование коагулянтов, т.е. технологические усовершенствования, также сократит потери, а применение отстойников для фильтратов может свести потери TiO_2 до минимума.

В структуре расходов при выпуске двуокиси титана на основе ильменитового концентрата энергопотребление занимает одно из ведущих мест. В этой связи в производстве необходимо обращать внимание на два направления. К первому направлению относятся малокапитальные высокоэффективные предложения с малым периодом окупаемости, такие как: частичная модернизация действующих технологий, оптимизация режима работы оборудования, уменьшение тепловых потерь путем изоляции и герметизации оборудования, налаживание учета и контроля энергоресурсов, энергомониторинг и энергоменеджмент.

Ко второму – относятся предложения по существенному усовершенствованию технологии и аппаратного оформления процесса, которые наиболее эффективны, но достаточно дорогостоящие и с определенным периодом окупаемости.

На некоторых предприятиях, где постоянно производится усовершенствование технологического процесса, аппаратного оформления, поиски более качественного сырья и материалов, детальный анализ потерь TiO_2 и определение путей их сокращения; расходные нормы, как правило, уменьшаются, качество продукта улучшается, себестоимость готового продукта снижается.

На каждой технологической операции от приема сырья и материалов до упаковки готового продукта специалисты могут найти резервы снижения расходных статей себестоимости.

Из ниже приведенных данных следует, что из-за применения в производствах двуокиси титана Украины измененных ильменитовых концентратов в качестве сырья, расходные нормы основных видов сырья значительно выше расходных норм того же сырья в аналогичных производствах зарубежных фирм.

Зарубежные фирмы применяют в производствах двуокиси титана неизменные или малоизмененные ильменитовые концентраты. Использование в производствах двуокиси титана в качестве сырья титаносодержащих шлаков приводит к снижению расходных норм основных видов сырья и незначительному количеству отходов. Скорости отстаивания и фильтрации растворов титанилсульфата значительно выше при применении титаносодержащего шлака. Эти растворы более стабильны к местным перегревам, разбавлению водой, практически не нуждаются в восстановлении их чугушной стружкой или обрезью жести.

Таблица 6.1 – Расходные нормы основных видов сырья, электроэнергии на 1 т TiO₂
(данные до 1995 г. зарубежных фирм)

№ п/п	Наименование фирмы	TiO ₂ в ильмените, т	в шлаке, т	Суммарный расход TiO ₂ ил./ш., т	Серная кислота, т	Чугунная стружка, т	Древесная мука, т	Электрическая энергия, кВт/час	Проект. мощность пр-ва, тыс. т/год	% использования мощности	Ориент. себестоимость 1 т, долл. США (1994 г.)	Объем производства, тыс. т/год
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
ЯПОНИЯ												
1	Teikoku	<u>0,8154</u> 0,3154	1,1308	3,37				2716	60	60	1378	39
2	Tohoku	<u>0,837</u> 0,2822	1,1192	3,56				2780	30	58	1687	17,4
3	Titan kodau	<u>1,232</u> 0	1,232	4				2788	16,8	63,1	1884,7	10,6
4	Sakai	<u>0,6372</u> 0,4897	1,1269	3,28				2781	43	59,3	1549,9	25,5
5	Fuji titan	1,1124	1,1124	2,72				2811	16	63,3	1862,6	10,2
6	Furukawa	1,1124	1,1124	4,02				2804	10	63	2183,7	6,3
7	ISK	<u>0,8208</u> 0,2464	1,0672	3,48				2747	100	65,7	1352,8	65,7

Продолжение таблицы 6.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Германия											
	Фирма "Байер"										
8	в Германии	$\frac{0,189}{0,952}$	1,141	2,78	0,15		2745	105	68,2	1406,7	71,6
9	в Бельгии	$\frac{0}{1,144}$	1,144	2,6			2744	28	97,9	1432	27,4
10	в Бразилии	$\frac{0,875}{0,264}$	1,139	3,58	0,15		2745	56	98,4	1183	55,1
	Фирма "Кронос"										
11	в Германии (1)	1,139	1,139	5,17	0,12		2743	35	83,7	1631	29,3
12	в Канаде	1,136	1,136	2,6			2743	36	87,8	1161	31,6
13	в Германии (2)	1,135	1,135	5,17	0,12		2750	60	84,8	1456	50
14	в Норвегии	1,135	1,135	5,17	0,12		2750	30	78,3	1542	23,5
Финляндия											
15	в Финляндии	1,279	1,279	4,61	0,13		2746	90	79,8	1137,9	71,8
16	в США	$\frac{0}{1,207}$	1,207	2,6			2746	55	86,9	1204,1	48,8
Англия											
	Фирма "Тиоксайд"										
17	во Франции	1,136	1,136	2,6			2746	100	91,4	1128,6	91,4
18	в Италии	1,072	1,072	1,44			2714	81	76,4	1125,6	61,9

Продолжение таблицы 6.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
19	в Австралии	1,072	1,072	2,47			2750	26	71,9	1399	18,7
20	в Юж. Америке	1,072	1,072	2,47			2745	35	96	1144	33,6
21	в Малайзии	1,139	1,139	3,94	0,15		2747	50	90,2	1059	45,1
22	в Испании	1,139	1,139	3,93	0,15		2742	64	96,3	966,8	61,6
23	в Англии	1,134	1,134	3,87	0,15		2729	90	79,3	1081,5	71,4
С Ш А											
	Фирма " SM"										
24	в США	1,207	1,207	2,6			2748	66	89,5	1184,4	59,1
25	в Англии	1,0967	1,0967	3,75	0,15		2742	10	86	1569,8	8,6
УКРАИНА											
26	ОАО "Сумыхимпром"	1,398	1,398	4,387	0,249	0,2	952,5	40	75	682*	30
27	ГАК "Титан", Крым	1,329	1,329	4,162	0,31	0,18	898	80	50	560*	40

* Без учета накладных расходов и частичных затрат на утилизацию отходов.

Таблица 6.2 – Анализ потерь сырья в производстве двуокиси титана пигментной

Стадия технологии	Причины потерь	Способы снижения потерь
1	2	3
1 Потери ильменитового концентрата		
При транспортировке ильменитового концентрата.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Норма потерь – не более 1,2 %. Фактически – значительно выше, особенно при перевозке ильменитового концентрата в полувагонах, крытых вагонах. 2. Недогруз вагонов поставщиком. 3. Завышение % содержания TiO_2 в концентрате. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Постоянное взвешивание вагонов. 2. Контроль уплотнения вагонов. 3. Контроль поступающего сырья.
При сушке-размоле.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Пылеунос молотого ильменитового концентрата после воздушной классификации. 2. Большие просыпы по коммуникациям поступления сырья. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Осуществление строгого контроля состояния рукавных фильтров. 2. Мокрое улавливание пыли.
При разложении.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Качество ильменитового концентрата. Сильноизмененные дают низкий % разложения TiO_2. 2. Нарушение норм технологического режима: <ul style="list-style-type: none"> - недоразложение ильменита из-за крупного помола; - недостаточное выделение тепла при разбавлении из-за низкой концентрации серной кислоты; - получение вязких непористых пластов и др. причины. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Добиваться у поставщика качественного сырья. На каждый вид сырья отрабатывать оптимальный режим. 2. Постоянный контроль тонины помола сырья. 3. Контроль концентрации серной кислоты. 4. Соблюдение НД для данного вида сырья.

Продолжение таблицы 6.2

1	2	3
<p>На «черной» фильтрации.</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Трудно фильтруемые растворы. 2. Занижена стабильность гидролизованных растворов. 3. Перенасыщение растворов сернокислым железом, высокая их вязкость 4. Неудовлетворительная фильтрация из-за применения некачественной древесной муки. Частые срезы намывного слоя, низкая температура растворов. 5. Переход при намыве слоя с воды на рабочие растворы при технологической необходимости. 6. Срез слоя. 	<p>Добиваться у поставщика качественного сырья. Не допускать перегрева и попадания воды в растворы после восстановления.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Не нарушать режим на стадии восстановления по внесению чугунной стружки. 2. При низком качестве чугунной стружки на стадии восстановления применять обрезь жести. 3. Реконструировать отделение восстановления на совмещенное с выщелачиванием. <p>Применение древесной муки только марки Т. Строгий контроль за температурой раствора. Замена «черной» фильтрации на отстаивание. Контроль качества ножей и механизма среза.</p>
<p>На вакуум-кристаллизации.</p>	<p>Унос с железным купоросом при промывке кристаллизатора.</p>	<p>Замена кристаллизаторов непрерывного действия на периодического действия, центрифуг на план-фильтры.</p>
<p>Технологические потери на выпарке, гидролизе, в холодильниках.</p>	<p>Утечки в насосах при перекачке растворов.</p>	<p>Следить за состоянием насосов.</p>
<p>На шести стадиях «белой» фильтрации.</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Неудовлетворительное качество фильтровальных тканей, их порыв. 2. Сильно разбавленные растворы. 3. После набивки новых фильтровальных тканей в первые часы работы фильтра. 	<p>Фильтровальная ткань должна соответствовать требованиям НД. Осуществление контроля ее целостности. Технологический контроль. Возвращение фильтратов в процесс. Реконструкция отделения с установкой фильтров Моора.</p>
<p>При прокалке.</p>	<p>Пылеунос при подаче воздуха на поддув в трубопроводы подачи пасты в печь.</p>	<p>Загрузка пасты в печь шнеками по опыту зарубежных фирм.</p>
<p>2 Потери серной кислоты</p>		
<p>При разложении ильменитового концентрата.</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Избыток серной кислоты к TiO_2, связанный с использованием трудно вскрываемого сырья. 2. Недопоставка. 	<p>Необходим неизменный ильменитовый концентрат.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Контроль количества принятой серной кислоты. 2. Контроль концентрации серной кислоты.

Продолжение таблицы 6.2

1	2	3
На стадии восстановления.	1. Необходимость травления чугунной стружки для восстановления значительного количества Fe_2O_3 до высокого содержания Ti^{3+} . 2. Низкая активность чугунной стружки.	Применение неизмененного ильменитового концентрата, качественной чугунной стружки. Замена непрерывного восстановления обрешью жести на совмещенное с выщелачиванием.
3 Потери чугунной стружки		
Склад чугунной стружки.	1. Завышение расходной нормы чугунной стружки (включены отходы). 2. Низкая активность чугунной стружки (много примесей).	Необходимость приобретения чистой чугунной стружки.
На стадии восстановления.	1. Необходимость восстановления большого количества Fe^{3+} до Fe^{2+} . 2. Неудовлетворительное перемешивание раствора. 3. Низкая температура раствора, реакция замедляется. 4. Крупная стружка оседает в реакторе. 5. Мелкая стружка всплывает над раствором в реакторе.	Использование качественного сырья. Контроль исправности мешалок. Следить за температурой раствора. Контроль размера стружки.

Примечание: НД – нормативная документация

ОТДЕЛЬНЫЕ НАРУШЕНИЯ НОРМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА, ТРЕБОВАНИЙ К КАЧЕСТВУ СЫРЬЯ И ВОЗМОЖНЫЕ ПОСЛЕДСТВИЯ

В производстве двуокиси титана пигментной вопросы потерь сырья, качества продукта, производительности зависят от множества различных параметров, внимания и четкости работы персонала, грамотности и уровня подготовки персонала и его опыта в работе по выпуску двуокиси титана.

Недостаточно подготовленные специалисты могут допустить отступления от требований производства, нанося ощутимый вред или качеству продукта, или экономического характера.

В таблице 6.3 перечисляются некоторые вопросы, на которые необходимо обратить особое внимание и дается описание последствий, возникающих при отступлении от правильного решения вопроса.

Таблица 6.3 – Возможные нарушения норм технологического режима, требований к качеству сырья в производстве двуокиси титана и их последствия.

№ п/п	Стадия технологического процесса	Параметры отклонения	Последствия
1	2	3	4
1 Приём сырья			
1.1	Ильменитовый концентрат.	1.1.1 Примеси $P_2O_5 > 0,15\%$. 1.1.2 Примеси $Cr_2O_3 > 0,05\%$. 1.1.3 Высокое содержание высокоизмененной части ильменита. 1.1.4 Наличие SiO_2 в решетке минералов.	Брак готового продукта по белизне. Брак готового продукта по белизне: а) низкий выход TiO_2 на стадии разложения, потери сырья; б) низкая степень восстановления в связи с высоким содержанием Fe^{3+} в сырье, перегрев растворов, следователно, увеличение их вязкости, ухудшение фильтрации, перерасход чугунной стружки, древесной муки, потеря стабильности растворов, ухудшение качества готового продукта; в) неудовлетворительная фильтрация из-за шлама, снижение производительности. Образовывание геля, снижение фильтрации растворов, потери древесной муки, производительности и качества продукта из-за частой намывки преколов (намывной слой древесной муки).
1.2	Серная кислота техническая.	1.2.1 Высокая концентрация серной кислоты. 1.2.2 Низкая концентрация серной кислоты.	а) необходимость приготовления концентрации до требуемой нормы; б) возможен выброс реакционной массы, образование "козлов" (плохо растворимых плагов в реакторе). а) низкое разложение ильменитового концентрата, нарушение режима восстановления, фильтрации, потеря стабильности растворов.
1.3	Древесная мука.	1.3.1 Наличие мелкой фракции (менее 180) вместо марки Т.	а) потери в канализацию через сетку при намывке слоя на барабан вакуум-фильтра; б) быстрое уплотнение слоя, отсутствие намывки слоя требуемой толщины, снижение скорости фильтрации, а, следователно, ускоренный срез слоя, потери древесной муки, частый намыв преколов, а это приводит к разбавлению растворов водой, ухудшение качества продукта за счет поладания избытка воды.

Продолжение таблицы 6.3

1	2	3	4
1		1.3.2 Древесная мука фракции более 180.	а) отсутствие или неравномерная намывка прекота, потери древесной муки с водой; б) неудовлетворительный процесс срезания ножом намытого слоя, образование трещин в слое, снижение скорости фильтрации; в) необходимость сброса толстого (более 10 мм) остатка из-за мутного раствора, что увеличивает расход древесной муки, частые намывы прекотов и ухудшение качества готового продукта. Возможность сочетания всех ранее перечисленных потерь.
		1.3.3 Древесная мука других марок кроме Т.	
		1.3.4 Древесная мука марки Т, но высокое содержание золы, ферропримесей.	Брак продукта по показателю белизны, так как древесная мука с пастой попадает в прокालочную печь и должна выгореть. Высокая зольность и ферропримеси останутся в продукте и повлияют на его цвет.
1.4	Чугунная стружка.	1.4.1 Ржавая.	Увеличение расхода серной кислоты для перевода ржавчины в сульфаты железа, увеличение температуры растворов, снижение кислотного фактора, ухудшение стабильности растворов, получение некачественного продукта. Кроме того, перерасход чугунной стружки, ухудшение фильтрации из-за роста вязкости растворов в связи с добавлением сульфатов; рост потерь продукта, ухудшение его качества. Загрязнение растворов, ухудшение процесса восстановления, увеличение количества шлама, ухудшение скорости фильтрации.
1.5	Соляная кислота.	1.4.2 Содержит много грунтового состава, формовочной земли.	При пептизации – замедление процесса, зародыши рутила - крупные, малой активности, что приводит к нарушению режима прокалки. Снижение показателей белизны, разбелывающей способности, диспергируемости готового продукта. Вклинивание железа в решетку рутила и искажение ее, ухудшение показателя белизны готового продукта. Недопустимы для процесса получения зародышей рутила.
1.6	Едкий натр.	1.5.1 Низкая концентрация соляной кислоты.	Возникновение опасности не разложения МТК, процент рутила в зародышах будет низким, а следовательно, в печи – брак готового продукта. Негативное влияние, как и в соляной кислоте.
		1.5.2 Высокое содержание железа и других примесей.	
		1.5.3 Примеси P ₂ O ₅ выше нормы.	
		1.6.1 Низкая концентрация едкого натра.	
		1.6.2 Примеси железа, P ₂ O ₅ и др.	

Продолжение таблицы 6.3

1	2	3	4
1.7	Фосфорная кислота.	Наличие примесей Fe и тяжелых металлов.	Ухудшение белизны готового продукта.
1.8	Сернокислый калий, окислы сурьмы, алюминий металлический и сернокислый, жидкое стекло.	Наличие примесей других солей, металлов.	Ухудшение белизны готового продукта.
2 Установка приготовления пульпы древесной муки.			
2.1	Приготовление пульпы древесной муки.	<p>2.1.1 Использование не регламентированных марок древесной муки.</p> <p>2.1.2 Загрузка древесной муки на один преколот ниже нормы.</p> <p>2.1.3 Неприменение длительного времени приготовления пульпы для намывки преколов.</p> <p>2.1.4 Использование просыпей древесной муки для намывки преколов на стадии «белой» фильтрации.</p>	<p>а) неудовлетворительная намывка преколов;</p> <p>б) потери древесной муки в канализацию;</p> <p>в) неудовлетворительная фильтрация растворов;</p> <p>г) частая намывка преколов и получение нестабильных растворов из-за попадания воды при переходах на рабочие растворы;</p> <p>д) потери рабочих растворов при частых намывках;</p> <p>е) мутные растворы;</p> <p>ж) муть, попадание воды приводят к низкому качеству продукта по белизне и разбавляющей способности.</p> <p>Тонкий фильтрующий слой, учащенная намывка, потери древесной муки и раствора при намывках, увеличение трудозатрат, стоков, разбавление растворов водой и др.</p> <p>Возможно разбухание, омыление древесной муки, неудовлетворительная намывка прекота, быстрое уплотнение слоя после намывки, отсутствие фильтрации.</p> <p>Брак готового продукта, т.к. древесная мука полностью не сгорает, и примеси из нее переходят в продукт (цемент, грязь, соли, уголь и др.).</p>
3 Солевая обработка.			
3.1	Приготовление реагентов.	<p>3.1.1 Нарушение регламентной концентрации реагентов.</p> <p>3.1.2 Разбавление едкого натра конденсатом при разогреве в хранилище.</p> <p>3.1.3 Попадание P_2O_5 в HCl при откачивании из цистерн.</p>	<p>Нарушение технологических режимов стадий солеобработки, прокалики. Возможен брак готового продукта.</p> <p>Зародыши рутила будут низкой интенсивности, что приведет к браку продукта.</p> <p>Невозможность получения зародышей рутила, а, следовательно, и рутильных форм TiO_2.</p>

4 Сушка и размол ильменитового концентрата.		4
1	2	3
4.1	Приготовление шихты ильменитового концентрата.	<p>4.1.1 Нарушение соотношений марок ильменитового концентрата.</p> <p>4.1.2 Использование марок ильменитового концентрата, в несоответствии с регламентом.</p> <p>4.1.3 Загрязнение ильменитового концентрата землей, шламами, бетоном.</p>
4.2	Сушка и размол ильменитового концентрата.	<p>4.2.1 Высокий процент крупной фракции в ильменитовом концентрате.</p> <p>4.2.2 Низкий процент крупной фракции в ильменитовом концентрате.</p> <p>4.2.3 Остаточная влажность в ильменитовом концентрате после сушки выше нормы.</p>
5 Разложение ильменитового концентрата серной кислотой.		
5.1	Разложение ильменитового концентрата.	<p>5.1.1 Нарушение дозировок серной кислоты, ильменитового концентрата (нарушение %-ных концентраций).</p> <p>5.1.2 Нарушение температуры выщелачивания.</p> <p>5.1.3 Нарушение срока выщелачивания.</p>

а) снижение выхода TiO_2 на стадии разложения, выбросы реакционной массы при разложении;
 б) нарушение режимов восстановления, фильтрации и другие последствия по пункту 1.1.
 Нарушение режима разложения, «козлообразование» в реакторе.

Ухудшение условий разложения, особенно фильтрации. Недопустимо при работе на титаносодержащих шлаках.

Крупная фракция не успеваеt при разложении прореагировать с серной кислотой, увеличение количества шлама, снижение выхода TiO_2 .

Возможны при разложении выбросы реакционной массы из реактора, потери и загрязнение атмосферы.

Забивка шнеков, рукавных фильтров, увеличение трудозатрат на чистку оборудования.

а) нарушение режима разложения, снижение % выхода TiO_2 , потери сырья;

б) снижение скорости фильтрации за счет увеличения шлама в растворах;

в) нарушение кислотного фактора, понижение стабильности растворов, корректировка их не даст положительного результата. Брак готового продукта.

а) при высоких температурах - потеря стабильности растворов, качество продукта - низкое;

б) при низких температурах - ухудшение фильтрации растворов, качество продукта - низкое. Увеличение времени выщелачивания, старение растворов, усложнение восстановления.

Неполное разложение ильменитового концентрата - образуется много шлама; снижение выхода TiO_2 , ухудшение фильтрации, увеличение расхода древесной муки и чугуновой стружки, ухудшение качества продукта.

Продолжение таблицы 6.3

1	2	3	4
		<p>5.1.4 «Старение» растворов.</p> <p>5.1.5 Использование на стадии выщелачивания воды или гидролизной кислоты с содержанием TiO_2 (мутной или белой). Попадание воды, пара в рабочие растворы.</p>	<p>Появление коллоидной части в растворах, снижение их стабильности, ухудшение фильтрации. Брак готового продукта.</p> <p>Преждевременное введение в растворы с мутной водой зародышей TiO_2, приводящее к потере стабильности растворов, ухудшению фильтрации, браку продукта.</p>
		<p>6 Восстановление и фильтрация раствора титанилсульфата.</p>	
6.1	Восстановление растворов.	<p>6.1.1 Завышение температуры восстановления.</p> <p>6.1.2 Завышение содержания Ti_2O_3.</p> <p>6.1.3 Занижение содержания Ti_2O_3.</p> <p>6.1.4 Попадание воды или пара в раствор.</p>	<p>Потеря стабильности растворов, ухудшение их фильтрации, качества готового продукта.</p> <p>Увеличение вязкости растворов из-за большого количества стравленной чугунной стружки, снижение кислотного фактора, т.к. серная кислота расходуется на травление чугунной стружки. Последствия – перерасход чугунной стружки, древесной муки, электроэнергии, трудозатрат, а, в результате – брак продукта.</p> <p>Возможное окисление растворов (не восстановленные растворы разрушают медь, сплавы титана, плохо отмывается железо после гидролиза), снижение показателя белизны готового продукта.</p> <p>Потеря стабильности растворов. Брак готового продукта.</p>
6.2	Фильтрация «черных растворов».	<p>6.2.1 Неудовлетворительно промыт фильтр.</p> <p>6.2.2 Увеличение объема воды в корыте фильтра и в гидрозатворах при переходе на рабочие растворы.</p> <p>6.2.3 Попадание воды в раствор через плохо закрытый вентиль воды или со шнека.</p> <p>6.2.4 Быстрый срез прекот-слоя, частая намывка слоев.</p>	<p>Загрязнение растворов, особенно древесной мукой при намывке прекота. Намывной слой уплотнен, загрязнен шламом, неудовлетворительная фильтрация.</p> <p>Разбавление растворов, брак готового продукта.</p> <p>Раствор разбавленный. Брак готового продукта.</p> <p>Потери древесной муки, растворов, увеличение трудозатрат, расхода электроэнергии и, главное, нестабильность растворов из-за попадания воды в большом количестве.</p> <p>Загрязнение растворов шламом, брак продукта по показателю белизны.</p>

Продолжение таблицы 6.3

1	2	3	4
		<p>6.2.5 Пропуск мутных растворов (порыв фильтровальной ткани, тонкий слой намыва, «грязный» фильтр и др.).</p> <p>6.2.6 Переохлаждение растворов.</p> <p>6.2.7 Техническая или щелочная вода на орошение фильтра.</p> <p>6.2.8 Подача на орошение фильтра фильтрата с TiO_2.</p> <p>6.2.9 Перегрев растворов в сборниках.</p>	<p>Увеличение вязкости растворов, снижение скорости фильтрации, возможное закупоривание ткани фильтра. Необходим срочный подогрев растворов, в худшем случае, раскучивание ткани, а это – прямые потери растворов, дровесной муки, энергоресурсов и качества готового продукта.</p> <p>Разбавление растворов, но хуже всего – местное. Повторное разбавление (местное) и гидролиз $TiOSO_4$, помутнение растворов, низкое качество готового продукта.</p> <p>Преждевременное введение зародышей с TiO_2 в фильтрате в рабочие растворы, потеря стабильности растворов, брак продукта.</p> <p>Гидролиз растворов, брак готового продукта.</p>
7.1	Кристаллизация железного купороса.	<p>7 Вакуум-кристаллизация железного купороса.</p> <p>Причины образования мелкого чешуйчатого кристалла или его отсутствия:</p> <p>7.1.1 Попадание воды в кристаллизаторы через сальники мешалок (заброс).</p> <p>7.1.2 Поступление разбавленных растворов.</p> <p>7.1.3 Присутствие воды в кристаллизаторах.</p> <p>7.1.4 Использование воды при плотных растворах перед центрифугами.</p> <p>7.1.5 Снижение давления пара, вакуума.</p> <p>7.1.6 Повышение температуры воды в конденсаторах (выше $28,5^\circ C$).</p> <p>7.1.7 Нарушение температуры по ступеням кристаллизатора, забивка эжекторов, недостаток воды в конденсаторе.</p> <p>7.1.8 Неравномерная подпитка растворов или резкое изменение параметров раствора.</p>	<p>Повышенное содержание железа в растворе, изменение свойств растворов (вязкость, избыток ионов SO_4^{2-} и др.), нарушение гидролиза, брак готового продукта.</p> <p>То же</p> <p>То же</p> <p>То же</p> <p>Нарушение испарения, роста кристалла железного купороса.</p> <p>То же</p> <p>То же</p> <p>То же</p>

Продолжение таблицы 6.3

1	2	3	4
		<p>7.1.9 Нарушение герметичности аппаратуры. 7.1.10 Зарастание купоросом кристаллизатора. 7.1.11 Забивка мусором разбрызгивающей системы воды в конденсатор (любой). 7.1.12 Зарастание осадком солей кальция сопла эжектора или их износ: неправильная (несоосная) установка.</p>	<p>То же То же То же То же</p>
7.2	Центрирование железного купороса.	<p>7.2.1 Перегруз центрифуги. 7.2.2 Подача воды с раствором для улучшения работы центрифуги. 7.2.3 Смешение воды при мойке корзины центрифуги с рабочим раствором. 7.2.4 Увеличенный расход воды на промывку железного купороса. 7.2.5 Проскок железного купороса через шпальты центрифуги (смещение шпальт, износ, промоины). 7.2.6 Большой отбор на центрифугу слива со ступитителя вместе с железным купоросом (не осветлен).</p>	<p>а) грязный железный купорос, потери TiO_2 с железным купоросом; б) дисбаланс центрифуги, проскок железа, завышение фактора по железу, что нарушает весь последующий процесс; продукт будет низкого качества. Нестабильность раствора, низкое качество готового продукта. То же То же Завышение фактора по железу, низкое качество готового продукта.</p>
8.1	Вакуум-выпарка растворов.	<p>8 Вакуум-выпарка, гидролиз и приготвление зародышей. 8.1.1 Перегрев растворов в теплообменнике при минимальной подаче раствора. 8.1.2 Попадание пара и конденсата в раствор через теплообменник. 8.1.3 Попадание воды через конденсаторы.</p>	<p>Потеря стабильности растворов, брак продукта, возможен вывод аппарата из строя путем его "заколнения". Гидролиз растворов, низкое качество готового продукта. То же</p>

Продолжение таблицы 6.3

1	2	3	4
8.2	<p>Приготовление зародышей анатаза.</p>	<p>8.2.1 Использование растворов титанил-сульфата, имеющих отклонения от норм технологического режима по одному или групповому показателю: низкая концентрация TiO_2, высокий кислотный фактор, высокое содержание железа, нестабильный и мутный раствор.</p> <p>8.2.2 Нарушение режима нейтрализации растворов едким натром.</p> <p>8.2.3 Нарушение режима вызревания зародышей.</p> <p>8.2.4 Нарушение режима перемешивания зародышей.</p> <p>8.2.5 Нарушение режима охлаждения зародышей.</p> <p>8.2.6 «Старые» зародыши.</p>	<p>Зародыши анатаза не соответствуют нормам режима по содержанию TiO_2 в коллоидной форме, неустойчивость в период хранения, низкая активность на стадии гидролиза, что влечет за собой снижение качества продукта по показателям белизны и разбеливающей способности.</p> <p>Низкая концентрация коллоидной части TiO_2 в зародышах анатаза, их нестабильность в период хранения.</p> <p>То же</p> <p>То же</p> <p>То же</p> <p>То же</p>
8.3	<p>Приготовление зародышей рутила.</p>	<p>8.3.1 Отбор ГДТ для приготовления зародышей с большим содержанием SO_4 или низкой концентрацией TiO_2.</p> <p>8.3.2 Использование едкого натра низкой концентрации для разложения ГДТ, а также при низкой температуре.</p> <p>8.3.3 Нарушение температурного режима в реакторе разложения ГДТ.</p> <p>8.3.4 Недостаточная промывка пасты титаната натрия на фильтре Моора.</p> <p>8.3.5 Неполная нейтрализация пульпы титаната натрия соляной кислотой.</p>	<p>Нарушение режима разложения ГДТ едким натром, большое количество которого уходит на нейтрализацию SO_4, который будет разбавлен низкой концентрацией TiO_2. Произойдет недостаточное разложение ГДТ на титанат натрия. Зародыши будут неактивные, а, следовательно, брак готового продукта.</p> <p>То же</p> <p>То же</p> <p>Высокая концентрация едкого натра в пасте титаната натрия затрудняет его нейтрализацию соляной кислотой, большие потери соляной кислоты.</p> <p>Основное – признак недостаточной отмывки сульфата натрия, который является антирутилизатором и препятствует образованию зародышей рутила.</p> <p>Наличие едкого натра в пульпе препятствует пептизации нейтрального титаната натрия.</p>

Продолжение таблицы 6.3

1	2	3	4
8.4	Гидролиз растворов.	<p>8.3.6 Низкая концентрация соляной кислоты на пептизацию нейтрального титаната натрия.</p> <p>8.3.7 Недостаточная отмывка пасты нейтрализованного титаната натрия на второй стадии фильтрации на фильтре Моора.</p> <p>8.3.8 Низкая температура воды для обработки массы в пептизаторе.</p>	<p>Плохая пептизация нейтрального титаната натрия, крупные частицы, зародыши будут малоактивны. Низкое качество готового продукта.</p> <p>Наличие ионов хлора является признаком содержания в пасте хлористого натрия, а, следовательно, возможно наличие и сульфата натрия, которое может привести к плохой рутилизации зародышей при пептизации.</p> <p>В пептизаторе соединения хлорных солей титана подвергаются гидролизу в солянокислой среде. При низкой температуре массы в пептизаторе снижается степень гидролиза и активность зародышей.</p>
	8.4.1 Не промыт гидролизер.		<p>Остаточное содержание TiO_2, как зародышей, нарушает формирование частиц при гидролизе, снижение качества готового продукта.</p> <p>То же</p>
	8.4.2 Растворы, имеющие отклонения от норм технологического режима до стадии гидролиза.		<p>Возможно появление разнообразных форм частиц: плохо фильтруемых, с большим захватом различных металлов и др. Резкое ухудшение качества готового продукта по показателю белизны.</p>
	8.4.3 Нарушение температурного режима гидролиза.		<p>Разное формирование частиц МТК, приводящее к снижению качества готового продукта.</p>
	8.4.4 Несвоевременное введение зародышей в раствор или неодновременное и по количеству с другими гидролизами.		<p>Неправильное формирование частиц МТК, ухудшение качества готового продукта.</p>
	8.4.5 Преждевременная подача воды в раствор на разбавление.		<p>Нарушение процесса гидролиза из-за скопления гидролизованной серной кислоты, нарушение роста частиц МТК. Ухудшение качества готового продукта по показателю белизны, возможно снижение его разбеливающей способности.</p>
	8.4.6 Задержка подачи воды в раствор на разбавление.		<p>Неуправляемый гидролиз. Низкое качество готового продукта.</p>
	8.4.7 Преждевременное попадание остывшего пара в предгидролизные растворы		

1	2	3	4
		<p>8.4.8 Уменьшение времени кипячения раствора от норм технологического режима</p> <p>8.4.9 Увеличение времени кипячения раствора от норм технологического режима.</p>	<p>Низкий выход TiO_2, уменьшение скорости фильтрации, неудовлетворительная отмывка от солей железа, тяжелых металлов, гидролизной серной кислоты, снижение белизны готового продукта.</p> <p>Увеличение скорости фильтрации, частицы МТК укрупнены, происходит захват примесей. Качество готового продукта низкое.</p>
<p>9.1</p> <p>Фильтрация «белых растворов».</p>		<p>9 Фильтрация, отбелка, солевая обработка ГДТ.</p> <p>9.1.1 Недостаточное орошение фильтров химочищенной водой.</p> <p>9.1.2 Недостаточная репульпация осадка ГДТ в шнеках.</p> <p>9.1.3 Частая подрезка намывного слоя на первой и третьей стадиях фильтрации.</p> <p>9.1.4 Редкая подрезка намывного слоя на первой и третьей стадиях фильтрации.</p> <p>9.1.5 Минимальная нагрузка на прокалочные печи (менее 1,2 т/час).</p> <p>9.1.6 Максимальная нагрузка на прокалочные печи (более 1,4 т/час).</p> <p>9.1.7 Резкое изменение нагрузки прокалочной печи</p> <p>от минимальной до максимальной или наоборот.</p> <p>9.1.8 Подача жидкой пасты ГДТ в печь.</p> <p>9.1.9 Подача ГДТ в печь с распылением (много пара или сжатого воздуха после насосов).</p>	<p>Недостаточная отмывка гидролизной серной кислоты, солей железа и примесей других металлов, хромофоров. Снижение качества готового продукта. Потери древесной муки, увеличение, трудозатрат, примесей в готовом продукте.</p> <p>То же</p> <p>Уменьшение скорости фильтрации суспензии ГДТ, ее неудовлетворительная отмывка, снижение качества готового продукта.</p> <p>Возможность перекаливания продукта, потери природного газа, электроэнергии, вероятность снижения показателей белизны и разбеливающей способности готового продукта.</p> <p>Снижение температуры газа в конце печи. При быстрой попытке ее подъема – перекаливание продукта на выходе из печи, при изменении нагрузки необходима плавность ее увеличения или снижения.</p> <p>В обоих случаях из-за неравномерного прокала пасты ГДТ из печи выходит нестандартный продукт.</p> <p>Резкое охлаждение поверхности футеровки печи, ее рас- трескивание и выкрошивание, попадание крошки футеровки в готовый продукт, ухудшение его качества.</p> <p>Большой пылеунос из печей, потери готового продукта, большой возврат пыли на декантацию.</p>

Продолжение таблицы 6.3

1	2	3	4
		<p>9.1.10 Длительная работа фильтров на забитой осадком фильтровальной ткани.</p> <p>9.1.11 Работа фильтров без промывки ГДТ химочищенной водой и малое погружение барабана фильтра в суспензию ГДТ.</p> <p>9.1.12 Вакуум в системе на стадии белой фильтрации ниже норм технологического режима.</p> <p>9.1.13 Соблюдение постоянной влажности пасты ГДТ на стадии «белой» фильтрации, для чего необходимо: постоянный вакуум в системе, экипировка фильтров фильтровальными полотнами, обеспечивающими снижение потерь TiO_2 со стоками; постоянный уровень суспензии ГДТ в корыте фильтра; постоянные обороты барабана фильтра.</p> <p>9.1.14 Вакуум в системе на стадии «белой» фильтрации выше нормы технологического режима.</p> <p>9.1.15 Большая толщина слоя осадка (пасты ГДТ) на поверхности барабана фильтра и накопление ее перед валиком.</p> <p>9.1.16 Не отрегулирован зазор между валиком, снимающим осадок с барабана фильтра и барабаном фильтра.</p> <p>9.1.17 Поступление суспензии ГДТ на первую стадию «белой» фильтрации с большим содержанием влаги.</p>	<p>Снижение производительности фильтра, увеличение расходов электроэнергии, трудозатрат, неудовлетворительная отмывка пасты ГДТ от примесей, ухудшение качества готового продукта.</p> <p>Окисление железа в ГДТ на поверхности фильтров. Ухудшение цвета готового продукта.</p> <p>Неудовлетворительный отсос фильтрата из пасты ГДТ, ухудшение качества готового продукта из-за не отмываемых примесей, оставшихся с фильтратом в пасте.</p> <p>Постоянный процент влаги в пасте ГДТ важен по следующим причинам:</p> <ul style="list-style-type: none"> - чем больше влажность пасты, тем больше солей солевой обработки попадает в печь и нарушает режим прокалики; - чем меньше влажность пасты – процесс обратный; - чем больше влажность пасты, тем больше расход тепла (природного газа) на ее испарение, а ее резкое уменьшение ведет к нарушению режима прокалики. <p>Быстрая забивка фильтровальных полотен из-за отсутствия системы регенерации тканей. Нарушение отмывки ГДТ, снижение качества готового продукта.</p> <p>Забивка фильтровальной ткани, нарушение отмывки пасты ГДТ.</p> <p>Нарушение принципа сдвига пасты с поверхности барабана фильтра на валик, технологии фильтрации.</p> <p>Снижение концентрации гидролизной серной кислоты, перерасход газа на удаление влаги при упарке кислоты.</p>

Продолжение таблицы 6.3

1	2	<p style="text-align: center;">3</p> <p>9.2.1 Завышение концентрации суспензии ГДТ после первой стадии фильтрации.</p> <p>9.2.2 Занижение концентрации суспензии ГДТ после первой стадии фильтрации</p> <p>9.2.3 Завышение или занижение концентрации суспензии ГДТ после второй стадии фильтрации</p> <p>9.2.4 Концентрация суспензии ГДТ, поступающей на стадию солевой обработки, не соответствует нормам технологического режима.</p> <p>9.2.5 Нарушение дозировки солей, зародышей на стадии солевой обработки.</p> <p>9.2.6 Несвоевременное введение солей и зародышей в сборник солевой обработки (уровень суспензии ГДТ должен быть 1/3 сборника перед введением солей).</p> <p>9.2.7 Заполнение сборников отбелки и солевой обработки при наличии в них «старых» растворов.</p> <p>9.2.8 Длительная задержка суспензии ГДТ в процессе отбелки.</p> <p>9.2.9 Отклонение от норм технологического режима процесса отбелки суспензии ГДТ.</p>	<p style="text-align: center;">3</p> <p>Ухудшение отмывки примесей из пасты ГДТ:</p> <p>а) снижение производительности второй стадии фильтрации, перерасход химочищенной воды, увеличение количества стоков;</p> <p>б) увеличение потерь TiO_2 с фильтратом.</p> <p>Нарушение процесса отбелки, т.к. в зависимости от концентрации суспензии ГДТ подается в реактор серная кислота, порошок алюминия.</p> <p>Нарушение соотношения солей калия, цинка, зародышей, т.к. они рассчитаны строго на определенный объем TiO_2, режима прокалки пасты; ухудшение качества готового продукта.</p> <p style="text-align: center;">То же</p> <p>Неравномерное распределение солей и зародышей среди частиц ГДТ, расслоение обработанной и необработанной солями суспензии. Нарушение режима прокалки пасты, ухудшение качества готового продукта.</p> <p>Грубейшее нарушение соотношения реагентов, ухудшение качества готового продукта.</p> <p>«Старение» ГДТ, агрегация, окисление железа. Чаще всего готовый продукт – низкого качества.</p> <p>Ухудшение качества готового продукта по показателю белизны.</p>
10.1	Прокалка пасты ГДТ в печи.	<p style="text-align: center;">10</p> <p>10 Прокалка и сухой разлом двуокиси титана.</p> <p>10.1.1 Нарушение соотношения газ-воздух (ослабление натяжения ремней в вентиляторах).</p> <p>10.1.2 Нарушение тяги в печи, неудовлетворительное распределение тепла.</p>	<p>Недостаточное горение, нарушение режима прокалки, вероятность перерасхода природного газа и выход продукта низкого качества.</p> <p>Неравномерная прокалка пасты ГДТ, нарушение режима перекристаллизации аморфной двуокиси титана, снижение качества продукта по проценту содержания рутильной формы и др.</p>

Продолжение таблицы 6.3

1	2	3	4
10.1		<p>10.1.3 Перегруз или недогруз печи при прежней подаче газа.</p> <p>10.1.4 Внезапная остановка печи или отсутствие природного газа.</p> <p>10.1.5 Снижение температуры горячих газов из-за понижения теплотворной способности природного газа.</p> <p>10.1.6 Несвоевременный контроль рутильной формы продукта в рентгеновском аппарате.</p> <p>10.1.7 Попадание мусора при уборке под печами просыпией продукта.</p>	<p>Недокал или перекал кальцината, брак готового продукта по содержанию рутильной формы, возможно ухудшение показателей белизны и разбеливающей способности.</p> <p>Необходимость периодического вращения печи во избежание деформации, при этом наблюдается выход бракованного продукта из печи до ввода ее в режим.</p> <p>Недокал кальцината, брак готового продукта.</p>
10.2	Размол кальцината мельницами Раймонда.	<p>10.2.1 Прием кальцината на размол с высокой температурой.</p> <p>10.2.2 Разогрев мельниц при длительной работе без охлаждения (более двух часов).</p> <p>10.2.3 Залив масла низкой вязкости в маятники мельницы.</p> <p>10.2.4 Работа мельниц без классификатора.</p> <p>10.2.5 Подача суспензии TiO_2 в отделение поверхностной обработки с $pH > 7,2$.</p> <p>10.2.6 Подача суспензии TiO_2 в отделение поверхностной обработки с $pH > 7,2$ без размола.</p> <p>10.2.7 Размол кальцината на вальцах прессах. Проскок по краям вальцев не раздавленной продукции, не работают отсекатели.</p>	<p>Брак готового продукта по содержанию рутильной формы. Загрязнение готового продукта.</p> <p>Разогрев маятников мельницы сопровождается расширением масла, изменением его вязкости и вытеканием за счет центробежных сил по цилиндру маятника в готовый продукт, и как следствие, снижение его белизны.</p> <p>То же</p> <p>То же</p> <p>Нарушение тонины помола продукта. Унос крупной фракции продукта на поверхностную обработку, перегруз центрифуг и мельниц мокрого размола.</p> <p>Ухудшение процесса классификации суспензии TiO_2 при $pH > 7,2$ на центрифугах; перегруз центрифуг, ухудшение диспергируемости готового продукта.</p> <p>Снижение производительности центрифуг по осадку на классификации, ухудшение диспергируемости готового продукта.</p> <p>Забивка насосов перекачки суспензии TiO_2 в отделение поверхностной обработки, осаждение продукта в сборнике, перегруз центрифуг на классификации, ухудшение качества готового продукта по показателю диспергируемости.</p>

Продолжение таблицы 6.3

1	2	3	4
		<p>10.2.8 Большой зазор между валками, нет усилий нажима на продукт. 10.2.9 Низкое давление на валки, не отрегулирована гидравлика. 10.2.10 Нахождение в смеси кальцината огнеупорного кирпича, металлических примесей, брызг сварки, болтов, гаек (особенно после капитального ремонта). 10.2.11 Перегруз валка вальц-пресса</p> <p>10.2.12 Снижение концентрации TiO_2 перед перекачкой в отделение поверхностной обработки</p>	<p>То же</p> <p>То же</p> <p>Разовый просок нераздавленного продукта, налипание частиц металла на валок, их длительное влияние на просок продукта без размола при каждом обороте валка.</p> <p>Образование толстого слоя продукта, сжатого между валками, недостаточное количество усилий для разрушения агрегатов, снижение качества готового продукта по показателям диспергируемости и разбавляющей способности.</p> <p>Снижение производительности мельниц мокрого размола, быстрый износ размольных тел, примол их в суспензию TiO_2</p>
11.1	<p>Мокрый разمول суспензии TiO_2.</p>	<p>11 Мокрый разمول, классификация, поверхность мельниц, разمول в струйных мельницах,</p> <p>11.1.1 Загрузка мельницы мокрого размола недостаточным количеством стеатитовых шаров. 11.1.2 Высокая концентрация суспензии TiO_2. 11.1.3 Низкая концентрация суспензии TiO_2.</p> <p>11.1.4 Загрузка мельницы мокрого размола «грязными» шарами. 11.1.5 Использование шаров малой прочности.</p> <p>11.1.6 Разمول суспензии TiO_2 с рН ниже 7-7,2 без добавки диспергатора (жидкого стекла). 11.2.1 Большой зазор между шнеком и корпусом центрифуги. 11.2.2 Малые обороты центрифуги (чаще всего пробуксовка ремней).</p>	<p>фильтрация, сушка, упаковка двуокиси титана.</p> <p>Нарушение диспергируемости суспензии TiO_2 в мельнице, большое количество неразмолотого продукта, перегруз классифицирующих центрифуг. Стеатитовые шары начинают плавать в суспензии и не перетирают ее. Трение шаров друг о друга. Большой примол стеатита в суспензии TiO_2, ухудшение качества суспензии по диспергируемости. Загрязнение готового продукта, его брак.</p> <p>Быстрый износ шаров, зачастую – значительные сколы. Ухудшение диспергируемости суспензии по причине загрязнения, износ шнека центрифуги. Нарушение диспергируемости, агрегация продукта, перегруз классифицирующих центрифуг.</p> <p>Нарушение принципа отстоя и разделения. Брак готового продукта по показателю диспергируемости. То же</p>

Продолжение таблицы 6.3

1	2	3	4
11.2	<p>Гидро-классификация суспензии TiO_2 в шнековых центрифугах.</p>	<p>11.2.3 Отсутствие ограничителя нагрузки на центрифуге. 11.2.4 Высокая концентрация суспензии TiO_2. 11.2.5 Низкая концентрация суспензии TiO_2. 11.2.6 Неправильная установка переливных окон центрифуги. 11.2.7 Неровный шов после наварки шнека. 11.2.8 Длительная работа центрифуги без промывки</p>	<p>Нарушение режима работы, принципа отстоя и разделения. Брак готового продукта по показателю диспергируемости. Снижение производительности центрифуги по осадку, недостаточное разделение грубой и тонкой фракций, ухудшение качества готового продукта по показателю диспергируемости. Снижение производительности центрифуги по осадку. Нарушение цилиндра отстоя, разделительной способности центрифуги. Завихрение потока, нарушение отстоя, разделительной способности центрифуги, брак готового продукта по показателю диспергируемости. То же</p>
11.3	<p>Поверхностная обработка двуокиси титана.</p>	<p>11.3.1 Нарушение концентрации TiO_2 в суспензии по отношению к регламентной норме. 11.3.2 Высокие или низкие pH суспензии TiO_2 перед фильтрацией. 11.3.3 Высокая концентрация TiO_2 в суспензии. 11.3.4 Нарушение времени дозирования солей. 11.3.5 Неполное откачивание растворов солей из сборника и повторное его заполнение 11.3.6 Использование загрязнённой воды для репульпации пасты TiO_2. 11.3.7 Колебания pH воды</p>	<p>Скрытый брак готового продукта, т.к. количество осаждаемых солей цинка, алюминия не откорректировано в зависимости от концентрации TiO_2. Ухудшение атмосферостойкости готового продукта, увеличение его фотохимической активности. а) нарушение совместного осаждения реагентов, их потери с фильтратом, снижение качества готового продукта; б) ухудшение фильтрации суспензии, брак готового продукта по содержанию водорастворимых веществ, нарушение ухудшение отмывки водорастворимых веществ, нарушение соотношения солей к TiO_2. Нарушение формирования защитного слоя вокруг частицы TiO_2, ухудшение качества готового продукта. Скрытый брак по атмосферо- и светостойкости. Скрытый брак готового продукта из-за нарушения концентраций солей и соотношения их к TiO_2. Нарушение содержания, ухудшение качества готового продукта. Недостаточная отмывка водорастворимых солей, брак готового продукта по показателю pH, нарушение режима осаждения гидроокисей алюминия и цинка на поверхности пигмента</p>

Продолжение таблицы 6.3

1	2	3	4
11.4	Фильтрация суспензии TiO_2 .	<p>11.4.1 Нарушение режима контрольной фильтрации аналогично нарушениям на «белой» фильтрации.</p> <p>11.4.2 Подача пасты TiO_2 в ленточную сушилку с большим содержанием влаги.</p> <p>11.4.3 Неравномерная подача пасты TiO_2 в ленточную сушилку.</p>	<p>Все нарушения приводят к недостаточной отмывке водорастворимых солей из суспензии TiO_2. Брак готового продукта по содержанию водорастворимых солей.</p> <p>Перегруз ленточной сушилки по влаге, выдавливание пасты пресс-машинной не в виде макароны, а гелеобразной массой, слипание продукта на ленте, высокая влажность готового продукта.</p> <p>Нарушение режима сушки пасты TiO_2, завышение содержания влаги, нарушение режима струйного размола или снижение нагрузки струйной мельницы.</p>
11.5	Сушка пасты TiO_2 .	<p>11.5.1 Недостаточный контроль распределения пасты TiO_2 на ленте и нарушение работы пресс-машины.</p> <p>11.5.2 Сушка пасты TiO_2 при температуре выше $350\text{ }^\circ\text{C}$.</p> <p>11.5.3 Нарушение режима технологии сушки.</p> <p>11.5.4 Загрузка в шнек пресс-машины просыпией продукта.</p> <p>11.6.1 Низкое давление пара.</p> <p>11.6.2 Низкая температура пара.</p> <p>11.6.3 Размол без предварительного прогрева циклонов, конденсатора и др.</p> <p>11.6.4 Высокая влажность продукта, поступающего на размол после ленточной сушилки.</p> <p>11.6.5 Большие подсосы воздуха в системе.</p> <p>11.6.6 Завивка сливной барометрической трубы от разгрузки конденсатора.</p>	<p>То же</p> <p>Вероятность частичной потери кристаллизационной влаги, получение «жестких» соединений алюминия, цинка из их гидроокисей. Брак готового продукта по показателю дисперсности.</p> <p>Брак готового продукта по содержанию летучих веществ.</p> <p>Брак готового продукта по показателю дисперсности.</p>
11.6	Размол TiO_2 в пароструйных мельницах	<p>11.6.1 Низкое давление пара.</p> <p>11.6.2 Низкая температура пара.</p> <p>11.6.3 Размол без предварительного прогрева циклонов, конденсатора и др.</p> <p>11.6.4 Высокая влажность продукта, поступающего на размол после ленточной сушилки.</p> <p>11.6.5 Большие подсосы воздуха в системе.</p> <p>11.6.6 Завивка сливной барометрической трубы от разгрузки конденсатора.</p>	<p>Пневмотранспортировка продукта при давлении пара ниже $0,9\text{ МПа}$. Брак готового продукта по показателю дисперсности.</p> <p>Конденсация пара после струйных мельниц в циклонах, шнеках, брак готового продукта по содержанию летучих веществ, вероятность забивки шнеков.</p> <p>Конденсация пара в холодной системе. Брак готового продукта по содержанию летучих веществ, вероятность забивки системы влажным продуктом.</p> <p>Брак готового продукта по содержанию летучих веществ или низкая производительность пароструйной мельницы.</p> <p>Унос продукта вакуумом в конденсатор, потери готового продукта.</p> <p>Перелив конденсата через верх конденсатора и попадание в готовый продукт. Брак готового продукта по содержанию летучих веществ.</p>

Продолжение таблицы 6.3

1	2	3	4
		<p>11.6.7 Толстый слой накипи в трубках конденсатора или забивка коммуникаций отвода пара после мельницы.</p>	<p>а) нарушение размола из-за увеличения сопротивления в системе. Брак готового продукта по диспергируемости; б) нарушение конденсации пара при забитом теплообменнике, проскок пара на вакуум-насос и унос готового продукта.</p>
11.7	Упаковка готового продукта.	<p>11.7.1 Загрузка готового продукта высокой температуры в контейнеры. 11.7.2 Загрузка готового продукта в загрязненные мягкие многооборотного или разового применения контейнеры (остатки пыли, мусора и др.). 11.7.3 Упаковка в тару (контейнеры) просыпией готового продукта, пыли после уборки. 11.7.4 Завязывание полиэтиленового вкладыша контейнера без двойного заворота горловины. 11.7.5 Отсутствие запаса по длине полиэтиленового вкладыша контейнера при упаковке. 11.7.6 Отсутствие ярлыков в контейнерах 11.7.7 Неаккуратное заполнение ярлыков (размерность шрифта не соответствует ГОСТу и др.).</p>	<p>Плавление полиэтиленовых вкладышей контейнеров. Брак по упаковке. Брак готового продукта из-за засоренности.</p> <p>То же</p> <p>Попадание влаги в продукт при транспортировке. Брак готового продукта по содержанию летучих веществ. При наполнении продуктом вкладыш растягивается и рвется. Брак по упаковке, потери готового продукта. Нарушение ГОСТа на материалы лакокрасочные по упаковке Нарушение ГОСТа на материалы лакокрасочные по маркировке.</p>
11.8	Отгрузка готовой продукции.	<p>11.8.1 Повреждения контейнеров при загрузке в необорудованные полувагоны или при транспортировке. 11.8.2 Неаккуратная укладка при складировании контейнеров, пакетов и другой тары. 11.8.3 Неплотная установка контейнеров в вагон. 11.8.4 Загрузка контейнера в вагон за одну проушину вместо четырех.</p>	<p>Брак готовой продукции по упаковке, его потери. Вероятность повреждения тары, потери готовой продукции. Вероятность смещения груза при транспортировке и маневрах, повреждение контейнеров, потери готовой продукции, и, как следствие, рекламации потребителя.</p>

Продолжение таблицы 6.3

1	2	3	4
11.9	Контроль производства двуокиси титана.	<p>11.8.5 Загрузка в вагон поврежденных электрокарой или оплавленных мешков при упаковке в термоусадочную пленку.</p> <p>11.8.6 Загрузка готовой продукции в грязные вагоны</p> <p>11.8.7 Отгрузка продукции без сертификата о качестве или разных партий в одном вагоне без вышеуказанного документа.</p> <p>11.8.8 Отгрузка продукции потребителю марки двуокиси титана, не предусмотренной заявкой.</p> <p>11.8.9 Несвоевременная сдача документов об отгрузке продукции.</p> <p>11.9.1 Ошибки в определении качественного состава сырья.</p> <p>11.9.2 Ошибки в определении норм технологического режима.</p> <p>11.9.3 Ошибки в определении качества готового продукта.</p> <p>11.9.4 Не соблюдение техники выполнения анализов.</p> <p>11.9.5 Не соблюдение Правил хранения реактивов, сроков их проверки.</p> <p>11.9.6 Не соблюдение Правил отбора проб.</p>	<p>Нарушение целостности проушины, возможен ее обрыв при загрузке или при выгрузке у потребителя. Брак готовой продукции по упаковке, потери продукта, и, как следствие, рекламации потребителя.</p> <p>Потери готовой продукции, рекламации потребителя о ее недопоставке.</p> <p>Брак готовой продукции по товарному виду, и, как следствие, рекламации потребителя</p> <p>Нарушение Правил отгрузки.</p> <p>Вероятность выставления штрафа.</p> <p>Нарушение Правил отгрузки.</p> <p>Допуск в переработку сырья, не отвечающего требованиям НД, вероятен срыв ведения технологического процесса, брак готового продукта.</p> <p>Недостоверная информация, нарушение норм технологического режима, брак готового продукта или потери сырья, материалов, энергоресурсов.</p> <p>То же</p> <p>Искажение результатов анализов, недостоверная информация. Брак готового продукта или потери сырья и материалов в производстве.</p> <p>То же</p> <p>Искажение результатов анализов, недостоверная информация.</p>

6.4 ОСОБЕННОСТИ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ГОТОВОГО ПРОДУКТА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ

В различной литературе, документации размер агрегатов двуокиси титана пигментной выражается по-разному.

Так, в контрактной документации цеха двуокиси титана в ОАО «Сумыхимпром» (1960–1963 гг.), г. Сумы, показатель дисперсности назывался текстурой, в ГОСТе на двуокись титана пигментную – диспергируемостью, в книге «Методы технического анализа пигментных производств» И.Добровольского и др. – перетираемостью методом «клина» и в книге «Технология органических покрытий» Г.Ф.Пэйна – перетиром.

Во всех случаях речь идет не о размере первичных частиц, заложенных гидролизом и дальнейшим процессом, а о готовом пигменте, представляющем смесь агрегатов различных размеров, каждый из которых состоит из множества первичных частиц. Кроме того, каждый агрегат при приготовлении пасты для определения перетира на приборе, обволакивается слоем связующего, тем самым на приборе «клин» размер агрегатов увеличивается на толщину оболочки связующего.

Для того, чтобы у потребителей и поставщиков показатели перетира или диспергируемости совпадали, необходимо, чтобы метод определения был строго регламентирован нормативным документом (ГОСТ или ТУ), который определяет постоянство условий выполнения анализа: марку связующего, его вязкость, температуру и др.

Основой является угол, под которым рассматривается шкала прибора, давление на шпатель при нанесении слоя испытываемой пасты, скорость его движения и рассмотрения появившихся штрихов и др.

Наиболее важным, особенно для специалистов Украины, России является прибор, с помощью которого выполняется анализ.

Такой прибор – «клин» или еще его называют «клиндометр».

Во всех случаях «клин» представляет полосу твердой инструментальной, легированной стали, на поверхности которой сделан углубленный паз переменной высоты.

Именно в этом и проявляется различие «клина».

В мировой практике (рис. 6.1) используется «клин» Хегмана [33], который представляет шкалу выемки от 0 до 100 мкм и имеет 8 делений, от 0 до 8, т.е. каждое деление имеет углубление на 12,5 мкм меньше предыдущего.

В точке «0» глубина канавки 100 мкм, в точке «8» глубина канавки «0» мкм соответственно:

0	100
1	82,5
2	75
3	62,5
4	50
5	37,5
6	25
7	12,5
8	0

Модифицированный «клин» под названием производственного клуба «РС» имеет 10 делений, каждое из которых отвечает 10 мкм, соответственно:

0	100
1	90
2	80
3	70
4	60
5	50
6	40
7	30
8	20
9	10
10	0

Из приведенных данных видно, что в случае предложения продукции двуокиси титана пигментной с диспергируемостью «0» или до 5 единиц такая продукция отвечает сравнительно крупным агрегатам. Если же указывается диспергируемость от 5 до 8 ед. по «клину» Хегмана, то размерность агрегатов продукта – от 37,5 до 0 мкм, а по шкале «РС» – от 50 до 20 мкм. По «клину» согласно ГОСТу 9808-84 на двуокись титана пигментную для определения диспергируемости как в Украине так и в России шкала указывает равномерность агрегатов не в условных единицах, а в микронах от 0 до 50 или от 0 до 150.

Для специалистов, использующих двуокись титана пигментную, очень важно правильно оценить диспергируемость продукта по документам и при необходимости перевести в микроны.

Особое внимание необходимо уделять тому, что по «клину» Хегмана или «РС» равномерность шкалы обратна увеличению глубины канавки по сравнению со шкалой на «клине» по ГОСТу 9808-84 на двуокись титана пигментную.

При оценке качества двуокиси титана пигментной часто встречаются термины: фотохимическая активность, светостойкость, фототропия, меление, атмосферостойкость.

Однако не все специалисты производства пигментов уделяют должное внимание тому, чтобы придать пигменту устойчивость к названным явлениям, не всегда понимают смысл и взаимосвязь этих явлений. Часто при производстве пигментов допускаются отклонения в технологии поверхностной обработки пигментов, от которой зависят все вышеперечисленные свойства. Эти свойства пигментов не внесены в требования ГОСТа 9808-84 на двуокись титана пигментную, что снижает внимание к данным явлениям.

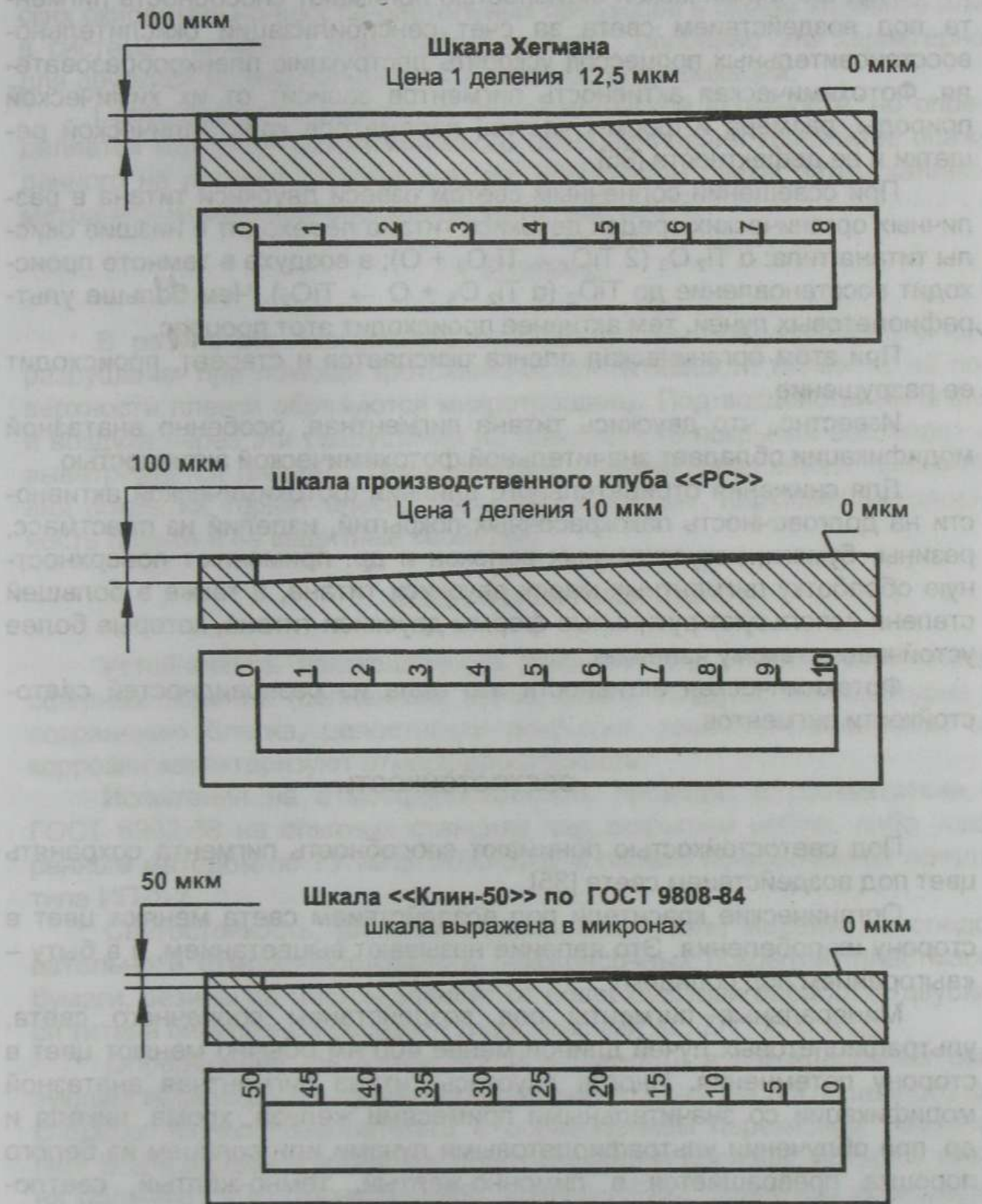


Рис. 6.1 Различия в шкалах прибора <<Клин>>

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

- Под фотохимической активностью понимают способность пигмента под воздействием света за счет сенсбилизации окислительно-восстановительных процессов ускорять деструкцию пленкообразователя. Фотохимическая активность пигментов зависит от их химической природы, размера и формы частиц, параметров кристаллической решетки и ее дефектности [35].

При освещении солнечным светом взвеси двуокиси титана в различных органических средах двуокись титана переходит в низшие окислы титана типа: $\alpha \text{Ti}_2\text{O}_3$ ($2 \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{O}$); в воздухе в темноте происходит восстановление до TiO_2 ($\alpha \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow \text{TiO}_2$). Чем больше ультрафиолетовых лучей, тем активнее происходит этот процесс.

При этом органическая пленка окисляется и стареет, происходит ее разрушение.

Известно, что двуокись титана пигментная, особенно анатазной модификации обладает значительной фотохимической активностью.

Для снижения отрицательного влияния фотохимической активности на долговечность лакокрасочных покрытий, изделий из пластмасс, резины, бумаги, искусственных волокон и др. применяют поверхностную обработку пигментных марок двуокиси титана, а также в большей степени используют рутильные формы двуокиси титана, которые более устойчивы к такому явлению.

Фотохимическая активность это одна из разновидностей светостойкости пигментов.

СВЕТСТОЙКОСТЬ

Под светостойкостью понимают способность пигмента сохранять цвет под воздействием света [35].

Органические красители под воздействием света меняют цвет в сторону их побеления. Это явление называют выцветанием, а в быту – «выгоранием под солнцем».

Минеральные пигменты под воздействием солнечного света, ультрафиолетовых лучей длиной менее 400 нм обычно меняют цвет в сторону потемнения. Иногда двуокись титана пигментная анатазной модификации со значительными примесями железа, хрома, никеля и др. при облучении ультрафиолетовыми лучами или солнцем из белого порошка превращается в лимонно-желтый, темно-желтый, светло-коричневый, темно-коричневый порошок. При помещении такого пигмента в темноту он снова превращается в белый порошок. Такое явление восстановления цвета называется фототропией.

Изменение цвета связано с изменением энергии электронных переходов, на которые влияют параметры кристаллической решетки,

примеси, дефекты кристаллов. Изменение энергии электронных переходов меняет светорассеивание.

Чаще всего изменение цвета связано с протеканием фотохимических окислительно-восстановительных процессов в самом пигменте или в системе "пигмент - пленкообразователь", особенно это характерно для двуокиси титана пигментной анатазной модификации.

Светостойкость зависит от фотохимической активности, но определяется методом фотохимического обесцвечивания красителя, осажденного на пигмент, облучением его источником света, затем калориметрическим методом определяется потеря цвета.

МЕЛЕНИЕ

В результате ускоренного окисления пленкообразующего и его разрушения при помощи фотохимической активности пигмента на поверхности пленки образуются микротрещины. Под воздействием влаги и воздуха через эти разрушения на поверхность покрытий выступает и выветривается пигмент. Такое явление называют мелением. Внешний вид покрытий теряет блеск, покрытия «мажутся», нарушается целостность пленки и ее защитные свойства.

АТМОСФЕРОСТОЙКОСТЬ

Устойчивость лакокрасочного покрытия под воздействием атмосферных явлений (солнечного света, влаги, воздуха, температуры) к сохранению блеска, целостности покрытия, защитным свойствам от коррозии характеризуют атмосферостойкость.

Испытания на атмосферостойкость проводят в соответствии с ГОСТ 6992-68 на опытных станциях под открытым небом, либо ускоренным методом по ТУ МПХ 3600-52 в аппарате искусственной погоды типа ИП-1-2.

Светостойкость, фотохимическая активность, меление, а следовательно и атмосферостойкость лакокрасочных покрытий, пластмасс, бумаги, резины во многом зависят от поверхностной обработки двуокиси титана пигментной солями и гидроокисями Al, Zn, Si, Zr и др.

Определение фотохимической активности в лакокрасочных связующих производится путем определения количества поглощенного кислорода пленкообразователем и образованием перекисных соединений. В специальной установке подготовленные образцы двуокиси титана облучаются ртутно-кварцевой лампой ПРК-2. При этом происходит поглощение кислорода, которое фиксируется микроманометрами. Подробно метод описан в литературе [38].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С развитием уровня промышленности, ростом благосостояния населения, развитием строительства - потребность в двуокиси титана пигментной все время возрастает.

Производство двуокиси титана пигментной постоянно усовершенствуется. Длительное время производство пигментного продукта хлоридным способом считалось наиболее прогрессивным и качество двуокиси титана пигментной, полученной хлоридным способом, было значительно выше, чем полученное сульфатным способом.

За последние годы уровень качества пигмента, произведенного сульфатным способом, почти сопоставим с пигментом, полученным хлоридным.

Так как для хлоридного способа требуется титаносодержащее сырье с высоким содержанием TiO_2 , такое как природный или искусственный рутил, титаносодержащий шлак, специальное оборудование для их хлорирования и др., то производство двуокиси титана сульфатным способом более доступно, а качество готового продукта все время повышается за счет улучшения исходного сырья, совершенствования технологии и аппаратурного оформления.

Производство двуокиси титана пигментной все более и более автоматизируется. Максимальная автоматизация способствует уменьшению количества ошибок, допускаемых в производстве и зависящих непосредственно от человека, и тем самым постоянно совершенствуется производство. В данном издании изложена технологическая схема сульфатного производства двуокиси титана пигментной действующая на предприятиях Украины и ряде зарубежных фирм.

За последние годы эта схема на отдельных зарубежных предприятиях претерпела некоторые изменения.

После стадии восстановления сульфата титана производится отстаивание, кристаллизация, центрифугирование железного купороса или его отфильтровывание, а затем только контрольная фильтрация перед гидролизом, что вносит значительные технологические, экономические и качественные изменения в технологию производства двуокиси титана пигментной, получаемой сульфатным способом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Пэйн Г.Ф. Технология органических покрытий, Т.2. / Пер. с англ.; Под ред. Терло Г.Я. - Л.: Издат. хим. лит., 1963. - 716 с.
- 2 Соколова И.В. Лакокрасочные материалы и их применение, 1996.-№7.
- 3 Соколова И.В. Лакокрасочные материалы и их применение, 1996.-№8.
- 4 Соколова И.В. Лакокрасочные материалы и их применение, 1996.-№9.
- 5 Горощенко Я.Г. Химия титана. - Киев: Наукова думка, 1970. - 414 с.
- 6 Питчер У.С. Флин Г.У. Природа метаморфизма / Пер. с англ.; Под ред. д-ра геол.-мин. наук Петрова В.П.-М.: Мир, 1967.-375 с.
- 7 Краткая хим. энциклопедия.Т.2.-М.: Госиздат, 1961.-1086 с.
- 8 Краткая хим. энциклопедия.Т.3.-М.: Госиздат, 1961.- 1112 с.
- 9 Краткая хим. энциклопедия.Т.4.-М.: Госиздат, 1961.- 1182 с.
- 10 Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов.- Л.: Госиздат, 1960.-756 с.
- 11 Химия и технология редких и рассеянных элементов, Т.2.; Под ред. чл.-корр. АН СССР Проф. Большакова К.А.-М.: Высшая школа, 1969.-639 с.
- 12 Краткая хим. энциклопедия. Т.5.-М.: Госиздат, 1961.- 1185 с.
- 13 Позин М.Е. Технология минеральных удобрений.- Л.: Химия, 1965.- 432 с.
- 14 Козулин Н.А., Горловский И.А. Оборудование заводов лакокрасочной промышленности. - Л.: Химия, 1959. - 477 с.
- 15 Химия и технология редких и рассеянных элементов, Т.1.; Под ред. чл. - корр. АН СССР проф. Большакова К.А. - М.: Высшая школа, 1965. - 348 с.
- 16 Справочник химика. Т.3. Гл. ред. чл.- корр. АН СССР Никольский Б.П. - М.: Химия, 1964. - 1004 с.
- 17 Бакли Г. Рост кристаллов / Пер. с англ.; Под ред. Аншелеса О.М. и Франк-Каменецкого Д.А. - М.: Химия, 1965.- С.43.
- 18 Шампетье Г., Рабатэ Г. Химия лаков, красок и пигментов. Т.2. /Пер. с франц.;Под ред. Беловицкого А.А. - М.: Госхимиздат, 1962. -576 с.
- 19 Бородина М.А., Гомозова В.Г., Михайлова Ю.В., Золотухина А.И. Лакокрасочные материалы и их применение, 1961.- №4.
- 20 Алексеевский В.В., Бардин В.В., Бойчинова Е.С. Физико-химические методы анализа.- М.: Химия, 1964. - 452 с.
- 21 Хазин Л.Г. Двуокись титана. - Л.: Химия, 1970. - 176 с.
- 22 Жужиков В.Л. Фильтрование. - М.: Химия, 1971. - 412 с.

- 23 Перри Дж.Г. Справочник инженера-химика. Т.1. / Пер. с англ.; Под общей ред. акад. Жаворонкова Н.М. и чл.-корр. АН СССР Романкова П.Г. - Л.: Химия, 1969. - 640 с.
- 24 Исламов М.Ш. Печи химической промышленности. - Л.: Химия, 1969. - 175 с.
- 25 Григоров В.Л., Зорина В.М. Теоретические основы теплотехники. - М.: Энергоатомиздат, 1988. - С. 369.
- 26 Исаченко В.П., Остапова В.А., Сухомел А.С. Теплопередача. - М.: Энергоиздат, 1981. - 416 с.
- 27 Ермаков Л.И. Лакокрасочные материалы, 1972. - №2.
- 28 Ермаков Л.И., Бобыренко Ю.Я., Шейнкман А.И. Лакокрасочные материалы, 1970. - №4.
- 29 Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии, 4-е изд. - Киев: Наукова думка, 1974. - 991 с.
- 30 Ермолаева Т.А., Бородин М.Л., Абрамсон Д.Л., Сметанкина Т.А., Ануфриева Н.С., Потапова М.П. Лакокрасочные материалы и их применение, 1962. - №1.
- 31 Перельман В.И. Краткий справочник химика. - М.: Химиздат, 1963. - 620 с.
- 32 Краткая хим. энциклопедия. Т.1 - М.: Госиздат, 1961. - 1262 с.
- 33 Акунов В.И. Струйные мельницы. - М.: Машиздат, 1962. - 264 с.
- 34 Плановский А.И., Рамм В.М., Коган Г.З. Процессы и аппараты химической технологии. - М.: Химиздат, 1962. - 847 с.
- 35 Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. - Л.: Химия, 1987. - 198 с.
- 36 Справочник по лакокрасочным покрытиям в машиностроении. Под ред. канд. техн. наук Гольдерберга М.М., инж. Владычиной Е.И., канд. техн. наук Якубовича С.В. - М.: Машиздат, 1964. - 473 с.
- 37 Декларационный патент Украины. № 37076А.
Опубл. Бюл. № 3.2001 г.
- 38 Добровольский И.П., Большакова А.Г. Методы технического анализа пигментных производств. Челябинск, Южно-уральское издательство, 1973. - 247 с.
- 39 Карпович Э.А., Степаненко М.Д. Об освоении технологии переработки гидролизной серной кислоты на сульфат аммония. Материалы научно-технической конференции «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов.» 11 – 15 июля 2001 г. Щелкино АРК. 2001. - 250 с.
- 40 ГОСТ 9808-84. Двоокись титана пигментная.
- 41 ГОСТ 6992-68. ЕСЗКС. Покрытие лакокрасочное. Метод испытаний на стойкость в атмосферных условиях.

СОДЕРЖАНИЕ

		Стр.
	Предисловие	3
	Введение	4
Глава 1	Характеристика марок двуокиси титана пигментной	5
1.1	Качественные показатели различных марок двуокиси титана пигментной	7
1.2	Некоторые марки двуокиси титана пигментной зарубежных фирм	8
1.3	Способы производства двуокиси титана пигментной	18
Глава 2	Характеристика сырья и энергоресурсов производства двуокиси титана пигментной	19
2.1	Титаносодержащее сырье	19
2.2	Серная кислота	30
2.3	Вспомогательное сырье и материалы	31
2.3.1	Восстановитель	31
2.3.2	Древесная мука	33
2.3.3	Пеногаситель	39
2.3.4	Коагулянты	39
2.3.5	Щелочи	41
2.3.6	Сода кальцинированная	42
2.3.7	Трехокись сурьмы	43
2.3.8	Соляная кислота	43
2.3.9	Фосфорная кислота	44
2.3.10	Цинковый или алюминиевый порошок	45
2.3.11	Сульфат цинка	45
2.3.12	Сульфат калия	46
2.3.13	Сульфат алюминия	46
2.3.14	Жидкое стекло натриевое	47
2.3.15	Сульфат магния	47
2.3.16	Аммиачная вода	48
2.4	Энергоресурсы	48
Глава 3	Основные стадии производства двуокиси титана пигментной сульфатным способом	52
3.1	Прием, сушка и размол титаносодержащего сырья	52
3.2	Разложение	57
3.3	Восстановление	73

3.4	Очистка «черных растворов»	76
3.5	Вакуум–кристаллизация	82
3.6	Удаление железного купороса из раствора	89
3.7	Использование железного купороса	93
3.8	Вакуум–выпарка растворов	93
3.9	Гидролиз	98
3.10	Зародыши анатаза	105
3.11	Зародыши рутила	109
3.12	«Белая» фильтрация, отбелка, солевая обработка	113
3.13	Прокалка гидратированной двуокиси титана	125
3.14	Сухой размол	131
3.15	Мокрый размол	134
3.16	Мокрая классификация	137
3.17	Поверхностная обработка	139
3.18	Сушка двуокиси титана пигментной после поверхностной обработки и контрольной фильтрации	146
3.19	Микроизмельчение	148
Глава 4	Утилизация отходов производства двуокиси титана пигментной сульфатным способом	152
4.1	Железный купорос	152
4.2	Гидролизная серная кислота	154
4.3	Шлам	155
4.4	Кислые стоки	157
Глава 5	Вспомогательные объекты	160
5.1	Установка приготовления пульпы древесной муки	160
5.2	Установка приготовления чугунной стружки	162
Глава 6	Технико–экономические показатели производства	164
6.1	Расходные нормы основных видов сырья и энергоресурсов в производствах двуокиси титана Украины и зарубежных странах	164
6.2	Анализ потерь сырья по стадиям в производстве двуокиси титана (таблица)	169
6.3	Возможные нарушения норм технологического режима, требований к сырью в производстве двуокиси титана и их последствия (таблица)	172
6.4	Особенности контроля качества готовой продукции	190
	Заключение	196
	Список литературы	197
	Содержание	199

Науково-публіцистичне видання

ВИРОБНИЦТВО ДВООКИСУ ТИТАНУ ПІГМЕНТНОГО СУЛЬФАТНИМ СПОСОБОМ

**В.М. Скомороха, В.Г. Зареченний, І.П. Воробйова,
С.В. Вакал; під. ред. В.М. Скоморохи.**

Відповідальний за випуск Вакал С. В.
Редактор Мироненко О. С.
Коректор Коваленко А. І.

Здано в набір 09.02.2002. Підписано до друку 14.07.2002
Формат 60x84/16. Папір офсетний. гарнітура «Аріал»
Умов.-друк. арк. 11,86. Тираж 360. Зам. № 4471.

Комп'ютерний набір і верстка АТЗТ «Арсенал-Пресс»

Віддруковано в Тростянецькій районній друкарні:
42600, м. Тростянець Сумської області, вул. Горького, 32