

6
А-44

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ УКРАИНСКОЙ ССР

КИЕВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМ. 50-ЛЕТИЯ ВЕЛИКОЙ ОКТЯБРЬСКОЙ СОЦИАЛИСТИЧЕСКОЙ
РЕВОЛЮЦИИ

На правах рукописи

А. А. ДВЕРНЯКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЛЬМЕНИТОВЫХ
КОНЦЕНТРАТОВ С ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ
И СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ
ТЕМПЕРАТУРАХ

Специальность № 340 —
технология неорганических веществ

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в отделе химии и технологии титана
Института общей и неорганической химии Академии наук УССР.

Научный руководитель: кандидат технических наук,
старший научный сотрудник БЕЛЯКОВА Е. П.

Официальные оппоненты: доктор технических наук
САЖИН В. С., кандидат технических наук, доцент ЖИД-
КОВ Б. А.

Ведущее предприятие — Государственный институт минераль-
ных пигментов (ГИМП), Челябинский филиал.

Защита диссертации состоится *29 марта* 1968 г. на засе-
дании Ученого совета химико-технологического факультета Киев-
ского ордена Ленина политехнического института им. 50-летия
Великой Октябрьской социалистической революции.

Просьба отзывы на автореферат направлять в двух экзempla-
рах по адресу: Киев-56, Брест-Литовский проспект, 39, КПИ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КПИ.

Автореферат разослан *28 февраля* 1968 г.

Ученый секретарь Совета КПИ

(ИЩЕНКО Г. М.)

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ УКРАИНСКОЙ ССР

КИЕВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМ. 50-ЛЕТИЯ ВЕЛИКОЙ ОКТЯБРЬСКОЙ СОЦИАЛИСТИЧЕСКОЙ
РЕВОЛЮЦИИ

На правах рукописи

А. А. ДВЕРНЯКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЛЬМЕНИТОВЫХ
КОНЦЕНТРАТОВ С ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ
И СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ
ТЕМПЕРАТУРАХ

Специальность № 340 —
технология неорганических веществ

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

КИЕВ — 1968

661
А44
Работа выполнена в отделе химии и технологии титана
Института общей и неорганической химии Академии наук УССР.

Научный руководитель: кандидат технических наук,
старший научный сотрудник БЕЛЯКОВА Е. П.

Официальные оппоненты: доктор технических наук
САЖИН В. С., кандидат технических наук, доцент ЖИД-
КОВ Б. А.

Ведущее предприятие — Государственный институт минераль-
ных пигментов (ГИМП), Челябинский филиал.

Защита диссертации состоится 1968 г. на засе-
дании Ученого совета химико-технологического факультета Киев-
ского ордена Ленина политехнического института им. 50-летия
Великой Октябрьской социалистической революции.

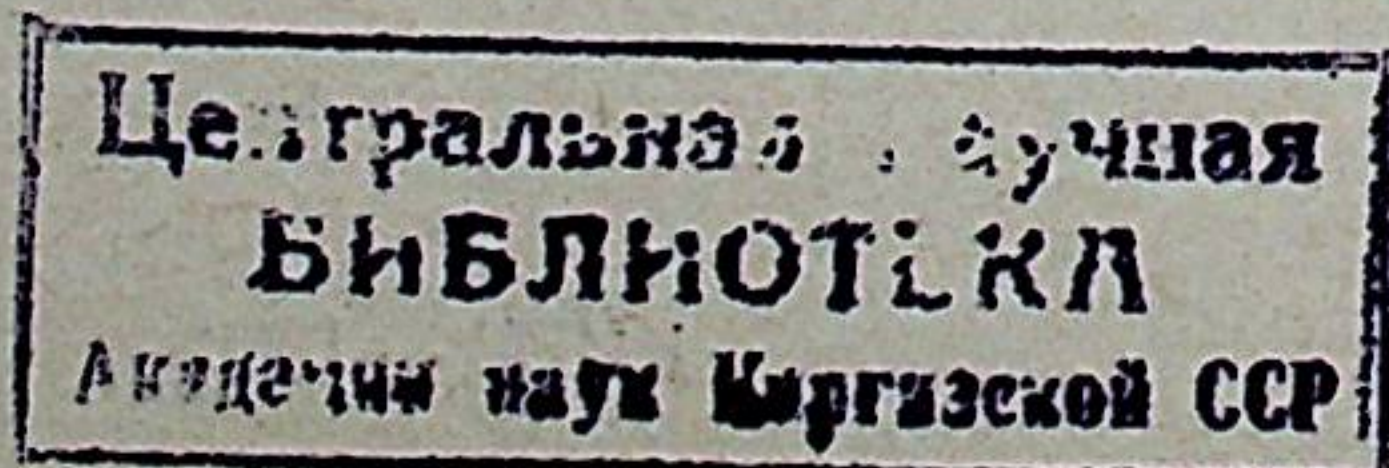
Просьба отзвы на автореферат направлять в двух экзempla-
рах по адресу: Киев-56, Брест-Литовский проспект, 39, КПИ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КПИ.

Автореферат разослан 1968 г.

Ученый секретарь Совета КПИ

(ИЩЕНКО Г. М.)



Введение

Значительные запасы титанового сырья в природе создают широкую базу для развития производства титана и его соединений. Повышенный интерес к титану объясняется тем, что химически чистый титан и его сплавы обладают пластическими свойствами и используются как отличный конструкционный материал. Антикоррозионные свойства титана и некоторых его сплавов обуславливают применение их в химическом машиностроении. Большое народнохозяйственное значение имеет и двуокись титана, которая является лучшим белым пигментом и используется в производстве пластмасс, линолиума, бумаги, резины, искусственного волокна, в качестве тугоплавкой обмазки для электродов и в ряде других производств.

Основным сырьем для производства титана и его соединений являются ильменитовые концентраты, которые, при существующей технологии, перерабатываются серноокислым методом на пигментную двуокись титана и переплавляются на высокотитановые шлаки, используемые для хлорирования.

Серноокислый метод получения двуокиси титана является сложным и дорогим, при его осуществлении предъявляются высокие требования к качеству исходного сырья по химическому и минералогическому составу. Сложный и непостоянный состав железотитановых руд не позволяет получать при обогащении устойчивых по составу концентратов.

Шлаки, содержащие 80—85% двуокиси титана, представляют низкосортное сырье для хлорирования. Поэтому эти методы вскрытия железотитанового сырья не могут обеспечить расширения производства титана и его соединений для удовлетворения потребностей народного хозяйства.

Хорошим сырьем для производства титана и его соединений может оказаться техническая двуокись титана, содержащая 97—98% TiO_2 . Такой продукт, с регламентированным устойчивым содержанием примесей, может быть получен различными методами. Настоящая работа посвящена поискам условий селек-

тивного выделения из ильменитовых концентратов железа, хрома, ванадия и некоторых других примесей хлористым водородом и соляной кислотой. С этой целью проведено исследование кинетики взаимодействия неизмененного и измененного ильменита с хлористым водородом и соляной кислотой при повышенных температурах. Изучен механизм взаимодействия и получены эмпирические уравнения зависимости скорости хлорирования и растворения железа от температуры, давления хлористого водорода, концентрации соляной кислоты, хлорного и хлористого железа в растворе. Изучен фазовый состав получаемых продуктов. Установлены оптимальные условия селективного хлорирования и растворения железа из измененных и неизмененных ильменитов. Изучено поведение примесей хрома, ванадия, алюминия, циркония в условиях, оптимальных для растворения железа. Исследованы пути регенерации растворов, содержащих соляную кислоту и хлориды железа, ванадия, хрома. Намечены пути выделения из них соляной кислоты, окиси железа, металлического чистого железа, железо-ванадиевого концентрата и гидроокиси хрома. На основании проведенных исследований предложен новый метод гидрохимической переработки измененных ильменитовых хромосодержащих концентратов, являющийся по экономическим расчетам наиболее рациональным в сравнении с выплавкой шлаков. Метод позволяет получить продукт, содержащий 97—98% двуокиси титана рутильной модификации, без примеси ванадия, марганца и хрома.

Выбор соляной кислоты в качестве реагента основан на ее высокой активности по отношению к окислам железа, ванадия, хрома и марганца, тогда как двуокись титана при нагревании с соляной кислотой определенной концентрации в раствор практически не переходит. Кроме того, быстро растущее производство органического синтеза связано с освобождением больших отходов соляной кислоты, проблема использования которых становится весьма актуальной.

Глава I

Известные в природе титансодержащие минералы отличаются большим разнообразием. Наибольший промышленный интерес представляют двуокись титана — рутил и различные титанаты. Запасы рутила ограничены, поэтому титанаты железа, как наиболее распространенные (ильменит, титаномагнетит, арizonит), являются основным сырьем для производства титана и его соединений. В главе кратко изложены существующие методы вскрытия железотитановых концентратов с получением дву-

окиси титана и высокотитановых шлаков, а также дан критический обзор известных способов получения технической двуокиси титана. Из многочисленных способов наибольший интерес, по мнению автора, представляют методы селективного выделения из комплексных железотитановых концентратов железа и некоторых других компонентов с тем, чтобы двуокись титана оставалась в остатке. Литература по селективному вскрытию ильменитовых концентратов соляной кислотой и хлористым водородом представлена в основном патентными заявками. Вопросы термодинамики, кинетики и механизма взаимодействия измененного и неизмененного ильменита с соляной кислотой и хлористым водородом при повышенных температурах до настоящего времени не рассматривались. В литературе имеется недостаточное количество данных по вскрытию и обезхромливанию измененных хромосодержащих ильменитовых концентратов, поэтому не решен вопрос о промышленном использовании ценного и распространенного сырья этого вида.

Быстро развивающаяся автоклавная технология позволяет вести исследования процессов, скорость протекания которых увеличивается с повышением температуры и давления.

Глава II

Объектами для исследования выбраны ильменитовые концентраты украинских месторождений, химический состав которых представлен в табл. 1.

Термодинамический анализ выполнен относительно окислов и некоторых минералов, составляющих ильменитовый концентрат, так как для большинства минералов, в которые входят окислы железа, кремния, кальция, магния и марганца, значения термодинамических констант в литературе отсутствуют. Предполагаемые реакции взаимодействия окислов и минералов с хлористым водородом и соляной кислотой представлены в табл. 2, 3, где также приведены вычисленные значения изменения свободной энергии этих реакций. Результаты термодинамического анализа показали, что при взаимодействии ильменитового концентрата с хлористым водородом в интервале температур 400—900°C возможно образование хлоридов железа, ванадия, кальция, магния, марганца. Образование хлоридов титана, кремния, хрома и алюминия является мало вероятным. При взаимодействии ильменитовых концентратов с 20%-ной соляной кислотой в интервале температур 100—300°C в раствор с образованием соответствующих хлоридов должны переходить окислы железа, ванадия, хрома, марганца и кальция; растворение окислов титана, алюминия и кремния в этих условиях происходить не должно.

Таблица 1

Химический состав исследованных ильменитовых концентратов

Тип концентрата	Химическая формула основного минерала	Содержание компонентов, вес. %										
		TiO ₂	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃
Неизмененный	FeTiO ₃	51,8	35,0	35,33	8,21	1,75	0,25	1,1	0,99	0,95	0,25	—
Измененный	Fe ₂ O ₃ ·3TiO ₂ ·0,5H ₂ O	63,8	19,13	4,5	23,02	1,51	0,22	0,21	1,3	0,25	0,19	2,9 0,39

Таблица 2

Изменение свободной энергии реакций взаимодействия окислов с газообразным хлористым водородом при различной температуре

Реакции	Δ Z, ккал/моль при t-ре °K									
	298	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
1 FeTiO ₃ +3HCl+1/4O ₂ =	-33,57	-23,98	-17,73	-14,80	-15,72	-14,61	-14,77	15,46	-15,51	-15,42
2 FeCl ₃ +TiO ₂ +1 1/2H ₂ O	-21,00	-15,76	-12,73	-9,95	-7,97	-4,01	-1,02	+0,94	+0,68	—
3 FeTiO ₃ +2HCl=FeCl ₂ +TiO ₂ +H ₂ O	—	+0,45	+9,65	+13,00	+9,90	+5,30	+3,20	-0,30	-3,10	-5,10
4 Fe ₂ O ₃ +6HCl=FeCl ₃ +3H ₂ O	+105,0	+114,2	+117,2	+120,2	+122,9	+125,5	+128,3	+129,8	+132,5	+136,2
5 TiO ₂ +4HCl=TiCl ₄ +2H ₂ O	-5,61	-3,73	-2,88	-2,05	-1,2	-0,40	+0,5	+1,1	+2,0	+2,95
6 HCl+1/4O ₂ =1/2H ₂ O+1/2Cl ₂	+28,75	+28,12	+26,47	+24,74	+22,14	+21,40	+19,81	+17,14	+15,71	+14,956
7 SiO ₂ +4HCl=SiCl ₄ +2H ₂ O	+46,34	—	+67,20	—	—	—	—	—	—	—
8 V ₂ O ₅ +8HCl=2VCl ₄ +4H ₂ O+1/2O ₂	+60,79	+74,75	+81,55	+86,00	+91,00	+96,50	+101,9	—	—	—
9 V ₂ O ₅ +6HCl=2VCl ₃ +3H ₂ O+O ₂	-14,27	+4,64	+18,52	+33,80	+49,45	+66,42	+83,88	103,1	+124,3	+144,8
10 V ₂ O ₅ +6HCl+1/3O ₂ =2VOCl ₃ +3H ₂ O	-32,20	-8,16	+16,91	+34,41	+57,68	+75,11	+98,13	+122,0	+146,2	+171,8
11 Cr ₂ O ₃ +6HCl=2CrCl ₃ +3H ₂ O	-12,31	+4,35	+13,45	+16,85	+32,5	+41,70	+51,25	+59,45	+68,85	+83,80
12 Al ₂ O ₃ +6HCl=2AlCl ₃ +3H ₂ O	+38,34	+51,35	+56,55	+61,00	+53,40	+57,60	+53,90	+49,40	+45,60	+42,50
13 CaO+2HCl=CaCl ₂ +H ₂ O	-46,52	-41,55	-38,85	-36,20	-33,65	-31,10	-28,50	-26,31	-24,10	-28,00
14 MgO+2HCl=MgCl ₂ +H ₂ O	-16,52	-11,15	-8,25	-5,40	-2,60	+0,10	+2,90	+5,10	+6,75	+1,50
15 MnO+2HCl=MnCl ₂ +H ₂ O	-29,57	-24,55	-21,40	-18,40	-15,45	-12,45	-9,50	-7,75	-5,80	-3,85

Таблица 3

Изменение свободной энергии реакций окислов с 20%-ной соляной кислотой

Реакции	Δ Z, ккал при t-ре, °K									
	298	373	423	473	523	573				
1 FeO·TiO ₂ +2HCl→FeCl ₂ +TiO ₂ +H ₂ O	-11,52	-12,82	-13,32	-13,90	-14,66	-15,54				
2 FeO·Cr ₂ O ₃ +8HCl→FeCl ₂ +2CrCl ₃ +4H ₂ O	+7,53	+2,44	+0,46	-1,11	-4,84	-7,62				
3 FeO+2HCl→FeCl ₂ +H ₂ O	-16,60	-16,90	-17,50	-17,90	-18,90	-19,80				
4 Fe ₂ O ₃ +6HCl→2FeCl ₃ +3H ₂ O	+13,77	+9,92	+8,03	+5,26	+3,80	+1,40				
5 Cr ₂ O ₃ +6HCl→2CrCl ₃ +3H ₂ O	+17,25	+13,19	+11,14	+10,54	+7,78	+6,03				
6 Al ₂ O ₃ +6HCl→2AlCl ₃ +3H ₂ O	+67,14	+63,01	+60,07	+56,78	+50,53	+44,95				
7 MnO+2HCl→MnCl ₂ +H ₂ O	-19,97	-20,67	-21,10	-21,44	-21,41	-22,92				
8 MgO+2HCl→MgCl ₂ +H ₂ O	-6,92	-8,32	-8,95	-9,35	-10,36	-11,22				
9 CaO+2HCl→CaCl ₂ +H ₂ O	-36,92	-38,50	-39,23	-39,97	-41,13	-42,11				
10 FeO·TiO ₂ +2HCl→FeCl ₂ ·2H ₂ O+TiO ₂ +H ₂ O	-16,26	+15,38	-14,91	-14,88	-13,77	-12,17				
11 FeO·Cr ₂ O ₃ +8HCl→FeCl ₂ ·2H ₂ O+2CrCl ₃ ·6H ₂ O+4H ₂ O	-48,02	-48,45	-39,05	-37,25	-35,62	-33,73				
12 FeO+2HCl→FeCl ₂ ·2H ₂ O+H ₂ O	-20,28	-20,33	-20,30	-20,00	-20,30	-21,33				
13 Cr ₂ O ₃ +6HCl→2Cr(H ₂ O) ₆ Cl ₃ +3H ₂ O	-33,57	-30,11	-24,94	-23,54	-21,70	-18,85				
14 MgO+2HCl→MgCl ₂ ·2H ₂ O+2H ₂ O	-38,18	-39,25	-38,54	-39,89	-40,68	-41,27				
15 CaO+2HCl→CaCl ₂ ·H ₂ O+H ₂ O	-18,32	-18,32	-18,18	-17,83	-18,12	-17,17				

Глава III

Исследование кинетики взаимодействия железа из ильменитового концентрата с хлористым водородом производилось с навеской 5 грамм во вращающейся трубчатой печи.

Результаты экспериментальных данных анализировались с помощью кинетических уравнений:

$$1 - \sqrt[3]{1-a} = kt, \quad 1$$

$$1 - \sqrt[3]{1-a} = k\sqrt{t}, \quad 2$$

где a — доля прореагировавшего компонента;

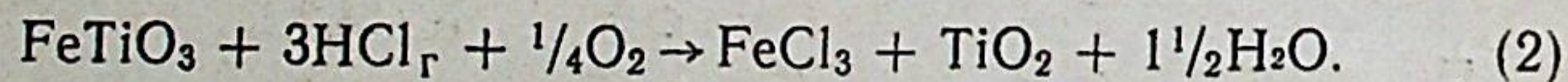
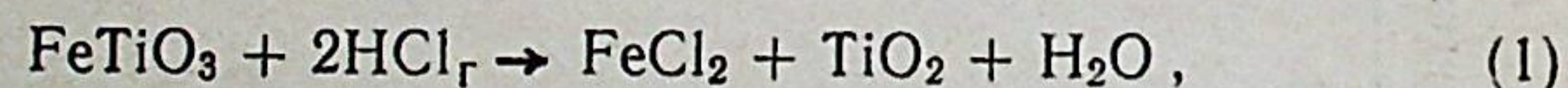
t — время;

k — условная константа скорости.

Эти уравнения широко используются для математического анализа экспериментальных данных, получаемых при изучении кинетики гетерогенных реакций, быстро протекающих в кинетической и диффузионной областях.

Изучалось влияние концентрации хлористого водорода, линейной скорости, температуры, давления газа и размера частиц на скорость хлорирования железа.

Взаимодействие неизменного ильменита с хлористым водородом протекает по реакциям:



Из термодинамического анализа, приведенного выше, следует, что вторая реакция протекает при более низких температурах, чем первая. Поэтому изучались условия хлорирования железа в присутствии кислорода воздуха. Установлен оптимальный состав газовой смеси, линейная скорость газа и крупность концентрата.

Влияние температуры. Взаимодействие железа из ильменитового концентрата по реакции (2) начинается при температуре 200°C, но протекает с небольшой скоростью. До температуры 600°C скорость образования хлоридов железа превышает скорость его возгонки из зоны реакции. При температуре выше 600°C образование хлорида железа и возгонка протекают одновременно. При температуре выше 800°C наблюдается спекание частиц концентрата. Таким образом, температура 600—750°C является оптимальной для хлорирования.

Анализ экспериментальных данных с помощью кинетических уравнений показал, что в оптимальных условиях до 60% железа

хлорируется в кинетической области. Кажущаяся энергия активации в интервале температур 600—800°C, вычисленная по наклону прямой Аррениуса, составляет 9,9 ккал/моль. Затем наступает диффузионное сопротивление, кажущаяся энергия активации этой области хлорирования составляет 2,5 ккал/моль.

При всех исследуемых температурах хлорирование начинается с максимальной скоростью, которая затухает во времени.

Влияние давления исследовалось при температуре 700°C в оптимальных условиях хлорирования. Давление газа в реакционной ампуле менялось от 350 до 760 мм рт. ст. Анализ экспериментальных данных по уравнению 1 показал, что при исследованных давлениях процесс начинается в кинетической области. Зависимость условной константы скорости хлорирования железа от давления хлористого водорода в реакционной ампуле выражается уравнением

$$K_{\text{усл}} = K_0 P_{\text{HCl}}^{2,2}$$

Показатель степени 2,2 вычислен графически из наклона прямой зависимости логарифма $K_{\text{усл}}$ от логарифма P_{HCl} . Значение показателя, близкое к двум, свидетельствует о протекании реакции в начальный момент хлорирования в кинетической области, когда с железом взаимодействуют одновременно две молекулы хлористого водорода.

Оптимальными условиями обезжелезивания неизменного ильменитового концентрата являются следующие: хлорирование смесью сухого газа из 95% объемных хлористого водорода и 5% воздуха, взятые в десятикратном избытке против необходимого по стехиометрии при линейной скорости 4 см/сек., температуре 700°C и атмосферном давлении. Полное обезжелезивание 5 г ильменитового концентрата в этих условиях наступает за 7 часов. Остаток после хлорирования содержит (в %): TiO_2 — 92,0; SiO_2 — 5,38; Al_2O_3 — 1,26; Fe_2O_3 — 0,57; MnO — 0,22; CaO — 0,43. По рентгенографическому анализу двуокись титана имеет рутильную модификацию.

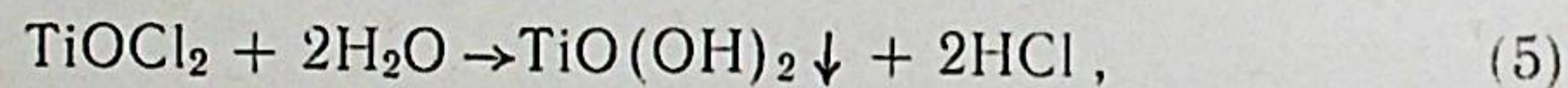
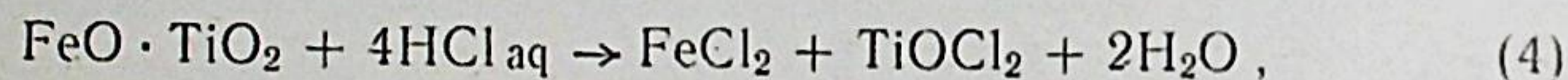
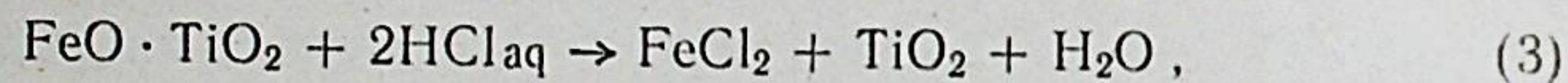
Глава IV

Исследование кинетики взаимодействия ильменитовых концентратов с соляной кислотой проводилось с навеской 4 г при температуре выше 100°C.

Навеска ильменита с кислотой заданной концентрации в избытке против необходимого по стехиометрии запаивалась в стеклянной ампуле. Ампула помещалась в герметически закрывающийся металлический футляр с водой, быстро нагревалась до заданной температуры, а затем выдерживалась в печи в

изотермических условиях при перемешивании. Через определенные отрезки времени ампула извлекалась из печи, раствор отфильтровывался от твердого остатка и анализировался на содержание в нем железа, титана и хрома. Концентрат имел удельную поверхность 15 м²/г. Режим перемешивания был постоянным и характеризовался числом Re = 1,5.

Исследовалось влияние исходной концентрации соляной кислоты, хлористого и хлорного железа и температуры на скорость растворения железа из неизменного и измененного ильменитового концентрата. Взаимодействие неизменного ильменитового концентрата с соляной кислотой протекает по реакциям:



в результате которых железо почти полностью переходит в раствор, а титан остается в твердой фазе. Влияние концентрации кислоты в пределах 2,02—7,7 моль/л, взятой в шестикратном избытке против стехиометрии, изучалось при температуре 120°C.

Анализ экспериментальных данных, проведенный с помощью кинетического уравнения 1, показал, что растворение железа начинается в кинетической области. Экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямую зависимости $1 - \sqrt[3]{1 - a}$ от t и только после того, как в раствор переходит 60—70% железа, наблюдается отклонение точек от этой зависимости в результате появления диффузионного сопротивления. Зависимость условной константы скорости растворения железа от исходной концентрации кислоты выражается уравнением $K_{\text{усл}} = K_0 C^{3,3}$. Показатель степени при концентрации вычислен из графика зависимости $\lg K_{\text{усл}}$ от $\lg C_{\text{HCl}_{\text{исх}}}$. Высокое значение показателя степени указывает на сложный характер процесса взаимодействия ильменита с соляной кислотой. Это взаимодействие протекает по реакциям (3) и (4) и значение показателя степени близкое к трем отвечает, по-видимому, суммарному порядку этих реакций по хлористому водороду.

Влияние концентрации хлористого железа в растворе в пределах 0,15—1,05 моль/л на скорость растворения железа из ильменита изучалось при температуре 120°C и исходной концентрации кислоты 5,35 моль/л.

Установлено, что хлористое железо в растворе до концентрации 0,4 моль/л не оказывает заметного влияния на растворение железа из ильменита. С увеличением концентрации хлорис-

того железа от 0,4 до 1 моль/л зависимость условной константы скорости растворения от концентрации хлористого железа в растворе выражается уравнением $K_{\text{усл}} = K_0 C_{\text{FeCl}_2}^{-0,6}$. Показатель степени при концентрации вычислен графически.

Исследовалось влияние температуры в интервале 120—160°C на скорость растворения железа в кислоте концентрации 5,4 моль/л.

Растворение при всех температурах начинается с максимальной скоростью, затухающей во времени. Скорость растворения тем больше, чем выше температура. Анализ экспериментальных данных по уравнению 1 показал, что до 70% железа из неизменного ильменитового концентрата растворяется в кинетической области. Кажущаяся энергия активации растворения в этой области составляет 11440 кал/моль.

Таблица 4

Константа скорости растворения железа из измененного ильменитового концентрата в соляной кислоте

Крупность конц-та, мм	Условия растворения			Условная константа скорости, $K_{\text{усл}}$	Константа скорости растворения железа, K_0
	Исходная конц-я кислоты, моль/л	Исходная к-я FeCl_2 в р-ре, моль/л	Температура, °C		
0,07	2,02	0,01	120	0,000425	86,72
	3,25			0,00199	85,3
	4,0			0,00416	89,1
	5,35			0,0110	89,1
	6,0			0,0213	95,5
	7,4			0,062	104,7
0,07	5,35	0,01	110	0,00333	—
			120	0,0114	98,5
			140	0,0200	92,5
			160	0,045	99,2
			120	0,0144	77,6
0,07	5,35	0,48	120	0,0130	77,6
				0,57	78,4
				0,65	76,7
				0,77	76,7
				0,87	76,7
				1,03	76,7
				0,00900	76,7
				среднее	87,7

В табл. 4 приведены экспериментальные значения константы скорости растворения железа условной — $K_{\text{усл}}$ и независимой от условий опыта — K_0 . Выведено следующее общее уравнение кинетики растворения железа из неизменного ильменитового концентрата:

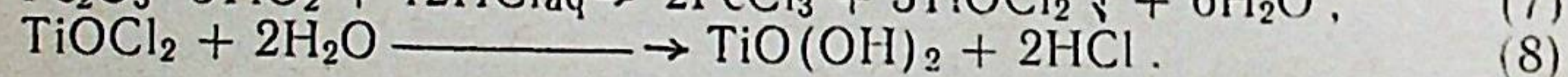
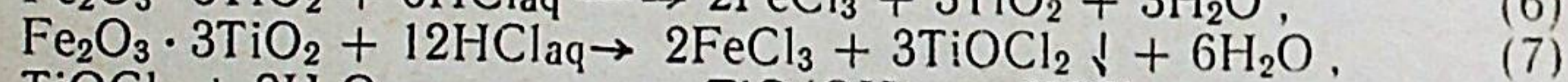
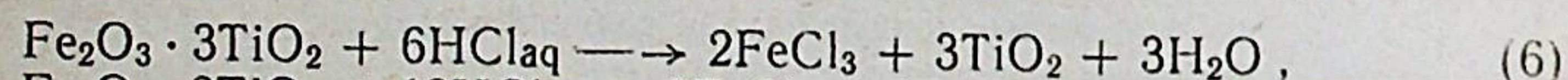
$$K_{\text{усл}} = 87,7 C_{\text{HCl}}^{3,3} \cdot C_{\text{FeCl}_2}^{-0,6} \cdot e^{-\frac{11440}{RT}}, \quad 3$$

где $K_{\text{усл}}$ — условная константа скорости;
 K_0 — среднее значение константы скорости растворения железа;

C_{HCl} C_{FeCl_2} — исходные концентрации соляной кислоты и хлористого железа в растворе.

Уравнение 3 позволяет рассчитать $K_{\text{усл}}$ в любых условиях опыта. Оптимальными условиями растворения железа из неизмененного ильменита являются следующие: температура 160—200°C, концентрация кислоты 20% вес., Т : Ж = 1 : 4, непрерывное перемешивание, размер частичек концентрата менее 0,07 мм. Время полного растворения железа неизмененного ильменита в оптимальных условиях в кинетической области составляет 6—8 мин.

Взаимодействие измененного ильменита с соляной кислотой протекает по реакциям:



Как в случае растворения неизмененного ильменитового минерала в раствор 20%-ной соляной кислоты переходит только железо, частично растворившийся по реакции (7) титан переходит в твердую фазу в результате гидролиза.

Изучалось влияние концентрации соляной кислоты в пределах 3,5—7,3 моль/л на растворение железа при температуре 170 и 250°C. Математический анализ экспериментальных данных проведен по уравнению 1. Установлено, что до 90% железа из измененного ильменита растворяется в кинетической области. Зависимость условной константы скорости растворения железа от исходной концентрации кислоты выражается уравнением

$$K_{\text{усл}} = K_0 C_{\text{HCl}}^{1,92}. \quad \text{Показатель степени вычислен графически для}$$

двух различных температур и равен 1,91 и 1,93; это говорит о том, что порядок реакций растворения железа близок к двум и не зависит от температуры.

Влияние концентрации хлорного железа в пределах 0,155—1,250 моль/л в исходном растворе 20%-ной соляной кислоты на растворение железа изучалось при температуре 160°C. Установлено, что при содержании железа в растворе до 0,940 моль/л зависимость условной константы скорости растворения железа выражается уравнением

$$K_{\text{усл}} = K_0 C_{\text{FeCl}_3}^{-0,32}.$$

С увеличением концентрации железа в растворе до 1,25 моль/л значение показателя степени при концентрации становится равным 3,57.

Изучена зависимость растворения железа в кислоте концентрации 6 моль/л от температуры. Показано, что растворение во времени происходит с увеличением скорости, которая проходит через максимум. Максимум скорости тем больше, чем выше температура.

Анализ экспериментальных данных проведен также с помощью кинетического уравнения 1. Кажущаяся энергия активации растворения железа из измененного ильменитового концентрата, вычисленная по наклону прямой зависимости $\lg K_{\text{усл}}$ от $\frac{1}{T}$, составляет 16067 кал/моль.

Таблица 5

Константа скорости растворения железа из измененного ильменитового концентрата в соляной кислоте

Условия растворения				Условная константа скорости, $K_{\text{усл}}$	Константа скорости р-ния железа, $K_0 \cdot 10^{-3}$
Крупность конц-та, мм	Исходная конц-ция кислоты, моль/л	Исходная конц-ция FeCl_3 в р-ре, моль/л	Т-ра, °С		
0,06	3,5	0,001	210	0,00777	13,43
"	4,0	"	"	0,01340	13,7
"	5,4	"	"	0,01700	14,9
"	6,0	"	"	0,01970	14,35
"	7,3	"	"	0,04160	14,00
0,06	6,0	0,001	150	0,00205	12,94
"	"	"	180	0,00680	12,62
"	"	"	200	0,0137	12,22
"	"	"	225	0,0321	12,16
"	"	"	250	0,0801	13,87
0,06	5,4	0,155	160	0,00350	13,77
"	"	0,185	"	0,0096	11,69
"	"	0,250	"	0,00275	12,76
"	"	0,310	"	0,00258	15,03
"	"	0,440	"	0,00242	12,50
"	"	0,601	"	0,00220	12,62
"	"	0,802	"	0,00201	13,15
				Среднее	13,11

В табл. 5 представлены значения константы скорости растворения железа, вычисленные в изученных условиях, как условной, так и независимой от условий опыта.

Выведено следующее уравнение кинетики растворения железа из измененного ильменита:

$$K_{\text{усл}} = 13,11 \cdot 10^3 \cdot \text{СНCl}_{\text{исх}}^{1,92} \cdot \text{СFeCl}_2^{-0,32} \cdot e^{-\frac{16067}{RT}}$$

Оптимальными условиями растворения железа из измененного ильменита являются следующие: концентрация кислоты 22—24% вес., расход кислоты трехкратный против стехиометрии, температура 200—220°C, размер частичек концентрата менее 0,07 мм, непрерывное перемешивание. Полное растворение железа в кинетической области в оптимальных условиях происходит за 15—20 мин.

Химический состав двуокиси титана, полученной из ильменитовых концентратов по солянокислому методу, представлен в табл. 6, где для сравнения дан примерный химический состав титанового шлака.

Рентгенофазовым анализом установлено, что получаемая после растворения железа двуокись титана из концентратов обоих видов находится в форме рутила.

Кинетика растворения гематита. Скорость растворения гематита представляет интерес в связи с тем, что в литературе нет единого мнения о минералогическом составе измененного ильменита. Одни считают, что в результате атмосферных явлений произошло изменение ильменита с образованием нового минерала на основе арizonита; другие представляют измененный ильменит как микросмесь рутила, анатаза и гематита. Мы полагали, что сравнение процесса растворения гематита и железа из измененного ильменита даст дополнительные сведения о его минералогическом составе.

Исследование и анализ экспериментальных данных проводили по описанной выше методике для изучения кинетики растворения железа из ильменитовых концентратов. Изучалось влияние исходной концентрации кислоты и температуры на скорость растворения гематита. Установлено, что характер изменения скорости растворения железа из измененного ильменита и гематита одинаков, однако растворение гематита протекает в основном в кинетической области при более низкой температуре.

Различие порядков реакции и величин кажущейся энергии активации растворения гематита и железа из измененного ильменита позволяет предположить, что гематит в измененном ильмените не является механической примесью, а связан с двуокисью титана.

Глава V

Ильменитовая фракция в исследуемом концентрате составляет 85%, а примеси других минералов — около 15%. Нами изучалось влияние температуры и продолжительности на растворение примесей хромита, ставролита, дистена, циркония и рутила в условиях, близких к оптимальным для растворения железа. Наиболее нежелательной примесью в ильменитовом концентрате является хром и ванадий.

При изучении кинетики растворения железа в соляной кислоте установлено, что ванадий, находящийся в концентрате в виде пятиоксида, растворяется полностью; хром также растворяется, но полное его растворение происходит при более высокой температуре и большей продолжительности.

Хром в измененном концентрате находится в виде хромита и частично изоморфно замещает трехвалентное железо в решетке железотитанового минерала.

Существующие в настоящее время методы обогащения измененных хромсодержащих ильменитовых руд связаны с большими потерями двуокиси титана и позволяют получить концентрат с содержанием хрома 1% и более, тогда как допустимое содержание хрома в концентрате, используемом для получения пигментной двуокиси или для выплавки титановых шлаков, не должно превышать 0,2—0,3%.

Из-за отсутствия эффективных методов обесхромливания полученные концентраты используются недостаточно.

Для установления возможности полного растворения хрома в соляной кислоте концентрации 6 моль/л изучалось влияние температуры в интервале 150—250°C на скорость растворения хрома из измененного ильменитового концентрата, содержащего 11% окиси хрома. Установлено, что характер изменения скорости растворения хрома не зависит от температуры. Растворение начинается с максимальной скоростью, затухающей во времени.

Математический анализ экспериментальных данных с помощью кинетического уравнения 1 показал, что до половины хром растворяется в кинетической области.

Кажущаяся энергия активации для растворения хрома в кинетической области составляет 23370 кал/моль. Далее зави-

симость $1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}$ является прямолинейной от \sqrt{t} , следовательно растворение второй половины хрома протекает в диффузионной области.

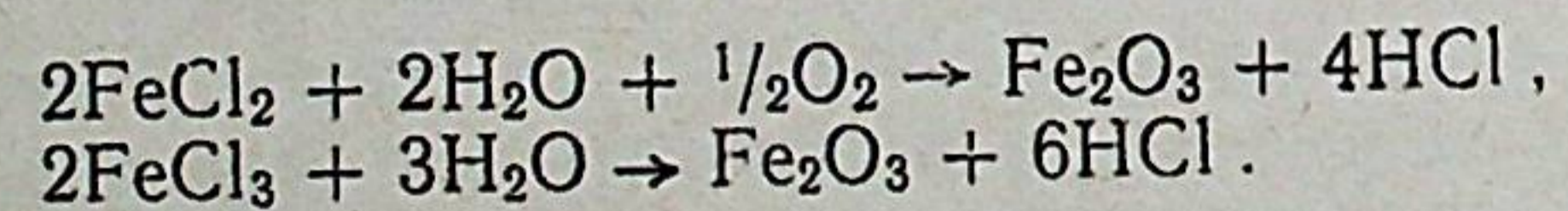
Полное растворение хрома в кислоте концентрации 6 моль/л при температуре 250°C и принятом гидродинамическом режиме перемешивания происходит за один час.

Растворение мономинеральных фракций ставролита и дистена проведено в кислоте концентрации 6 моль/л при температуре 200°C. Установлено, что 70% алюминия из ставролита и 61% из дистена переходит в раствор за 4 часа. Цирконий из циркона растворяется хуже, чем алюминий; за 4 часа в раствор переходит около 50% циркония.

Глава VI

При солянокислотном вскрытии ильменитовых концентратов получаются растворы, содержащие свободную соляную кислоту, железо, хром, ванадий и другие примеси. Регенерация соляной кислоты и извлечение из раствора железа хрома и ванадия представляет практический интерес. В результате экспериментальных исследований намечены следующие пути переработки солянокислых растворов. Свободная соляная кислота отгоняется перегонкой. Из насыщенных растворов, полученных в кубовом остатке, кристаллизуется хлорное и хлористое железо. После отделения солей железа в маточном растворе остается весь ванадий, который выделяется соосаждением с небольшой частью железа едким натром, аммиаком или углекислым кальцием. После просушки и прокалки осадка получен железованадиевый концентрат, содержащий 10—12% пятиокси ванадия. Отделение ванадия от железа в солянокислых растворах возможно осуществить с помощью катионитов, а также экстракцией вторичными спиртами.

Установлено, что кристаллы хлорного и хлористого железа легко превращаются в окись железа при температуре 600°C по реакции:



Хлористый водород после конденсации возвращается на разложение концентрата. Выход железа при этом составляет 93% и хлористого водорода — 95%.

Растворы, полученные после растворения измененных концентратов, содержат хром, который частично кристаллизуется вместе с железом, но в основном остается в маточнике. Намечены пути разделения хрома и железа из солянокислых растворов. Железо (+3) осаждается при pH=3—4 в присутствии ионов SO_4^{2-} , PO_3^{3-} или полиакриламида, являющегося коагулянтном для золя железа, при этом трехвалентный хром остается в растворе. По другому варианту при pH=5,5—5,8 хром осаждается углекислым кальцием в инертной атмосфере: железо (2) остается при этом в растворе.

Кроме того, железо из солянокислых растворов после отгонки избыточной кислоты может быть выделено электролизом. Из растворов, содержащих (в г/л): 30 FeCl_2 ; 100 NH_4Cl ; 0,4—0,5 HCl , при катодной плотности тока 10 А/дм² и температуре 40°C нами получен осадок железа с выходом по току 90—92%. По химическому и спектральному анализу в железе определены следующие примеси (в %): 0,051 марганца; 0,038 хрома и 0,011 ванадия.

Сравнение условий обезжелезивания ильменитовых концентратов показало преимущество гидрохимического метода перед методом хлорирования газообразным хлористым водородом.

Растворение железа разбавленной соляной кислотой происходит в автоклаве при более низкой температуре в течение более короткого времени. Уровень развития автоклавной технологии в настоящее время позволяет осуществлять процессы в реакторах непрерывного действия высокой производительности при полной их автоматизации.

Хлорирование концентрата в вращающейся трубчатой печи происходит при невысокой степени использования сухого хлористого водорода. Возможно, что хлорирование в псевдооживленном слое позволит интенсифицировать процесс, если же учесть, что абгазная соляная кислота как реагент в настоящее время является более доступной, то преимущество гидрохимического метода становится очевидным. Соляная кислота легко регенерируется для повторного использования, а из растворов выделяется железо, хром и ванадий. Кроме того, остаток после обработки концентрата соляной кислотой представляет продукт более богатый по двуокиси титана и содержит меньше примесей.

Гидрохимический метод представляет особый интерес для переработки хромсодержащих ильменитовых концентратов, которые не находят пока широкого использования в титановой промышленности.

Технологическая схема комплексной переработки измененных хромсодержащих ильменитовых концентратов по солянокислородному методу может быть представлена следующим образом. Ильменитовый концентрат измельчается до крупности частичек менее 0,07 мм и смешивается с 22%-ной соляной кислотой при отношении Т : Ж = 1 : 4. Суспензия подается в реактор. Процесс ведется при температуре 200°C и давлении 15—20 атм. В течение одного часа происходит растворение железа на 98—99%, хрома — на 80%, алюминия — на 50% и полное растворение ванадия. Твердый остаток после промывки и просушки представляет двуокись титана рутильной модификации, химический состав которой приведен в табл. 6. Из раствора избыточная соляная кислота отгоняется кипячением и возвращается на разложение концентрата. Железо из насыщенного раствора восстанавливается до

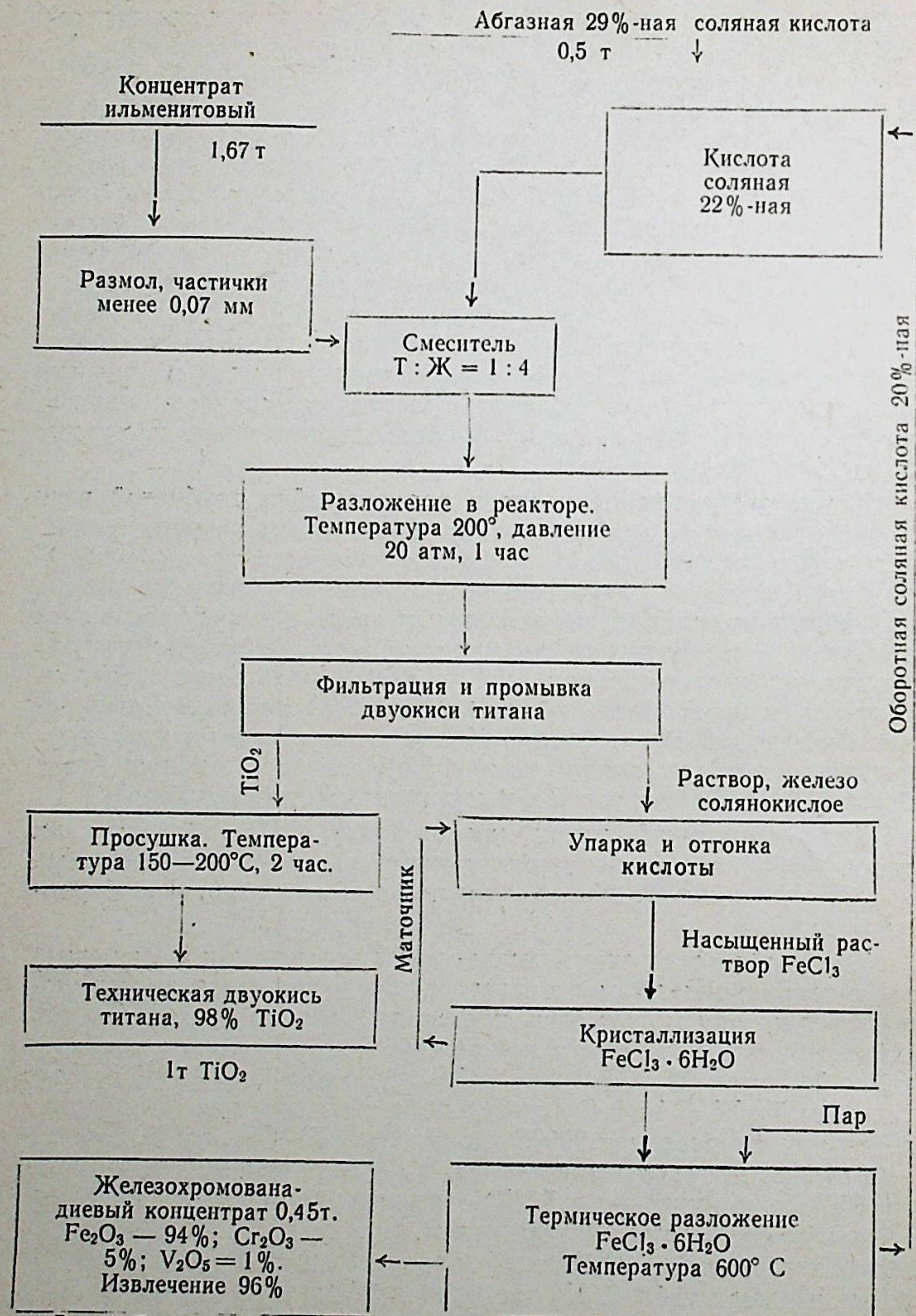


Рис. 1. Технологическая схема получения из измененного ильменитового концентрата технической двуокиси титана по солянокислотному методу.

Таблица 6

Химический состав технической двуокиси титана и титанового шлака

Исходный ильменитовый концентрат	Содержание, %										
	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	S
Неизмененный	96,1	2,6	0,6	0,4	—	0,2	0,2	0,3	—	0,0	—
Измененный	97,0	1,3	0,6	0,7	—	0,0	0,2	0,2	0,03	0,0	—
Измененный (шлак)	85,5	2,79	5,11	—	3,18	1,15	0,29	2,16	1,68	0,16	0,008

двухвалентного железной стружкой и при температуре 0—5°C кристаллизуется в виде $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Хлористое железо после отделения от маточника подвергается термическому разложению в атмосфере водяного пара и воздуха. Получается чистая окись железа, которая после дополнительной обработки может быть использована как железистый пигмент. Из маточника, обогащенного хромом, ванадием, при $\text{pH} = 4,5$ осаждаются железо и ванадий. Осадок отделяется от раствора и после прокалки представляет железованадиевый концентрат, содержащий до 15% пятиоксида ванадия. После отделения железа и ванадия из раствора электролизом выделяется хром. На рис. 1 представлен упрощенный вариант схемы.

По специальному поручению Госплана СССР в Украинском государственном проекте институте цветной металлургии Укрпроцветмете была выполнена предварительная технико-экономическая оценка предлагаемой технологической схемы получения технической двуокиси титана из измененного ильменитового хромсодержащего концентрата по солянокислотному методу без учета операций выделения хрома и регенерации соляной кислоты. Ориентировочный экономический анализ метода показал, что стоимость технической двуокиси титана составляет 166 руб. на тонну. Учитывая, что 50% соляной кислоты может быть регенерировано и из растворов выделен хром, эксплуатационные затраты на 1 тонну технической двуокиси титана уменьшаются до 85,2 руб. Это вдвое меньше существующей стоимости 1 тонны титанового шлака, содержащего до 85% двуокиси титана. Значительное снижение стоимости технической двуокиси титана, полученной по солянокислотному методу, происходит за счет комплексного использования исходного сырья и регенерации соляной кислоты. Целесообразность использования технической двуокиси титана для хлорирования экономически будет еще более эффективной, если учесть сокращение операций по очистке получаемого четыреххлористого титана.

Аппаратурное оформление процесса. Осуществление автоклавных процессов в широких масштабах стало возможным в последние пятнадцать лет благодаря быстрому развитию техники высоких давлений. Наиболее совершенно разработана аппаратура Байеровского процесса, получившего широкое распространение в мировой глиноземной промышленности. В глиноземной промышленности СССР применяются автоклавы без мешалок с подогревом и перемешиванием пульпы острым паром. Автоклавная технология успешно внедряется и в других отраслях химической и металлургической промышленности. Так известно применение реакторов емкостью до 40 м³, изготовленных из стали, плакированной свинцом и кислотоупор-

ным камнем. Реакторы работают непрерывно с агрессивными средами при повышенных температурах и давлении. Экономические расчеты на основании опыта работы некоторых заводов по автоклавной технологии показывают целесообразность строительства гидрометаллургических цехов несмотря на высокую стоимость аппаратов.

Соляная кислота, как известно, является агрессивным реагентом, но в настоящее время имеется уже достаточное количество способов защиты металла от кислотной коррозии. К таким способам относится эмалирование кислотостойкими эмалями, плакирование благородными металлами и защита керамическим или графитовым материалами. Все более доступным в качестве конструкционного металла становится использование титана. Установлено, что в 20%-ной соляной кислоте, содержащей 30 г/л и более трехвалентного железа, титан является устойчивым при нагревании до 160°C.

Из сказанного следует, что аппаратурное оформление солянокислотного метода переработки ильменитовых концентратов не должно встретить затруднений.

ВЫВОДЫ

1. Выполнен термодинамический анализ реакций взаимодействия минералов и окислов, составляющих ильменитовые концентраты с хлористым водородом и соляной кислотой. Расчеты изменения свободной энергии реакций показали, что образование летучих или растворимых хлоридов железа и некоторых других примесей концентрата происходит при хлорировании газообразным хлористым водородом в интервале 400—900°C и при растворении в 20% соляной кислоте в области 100—300°C.

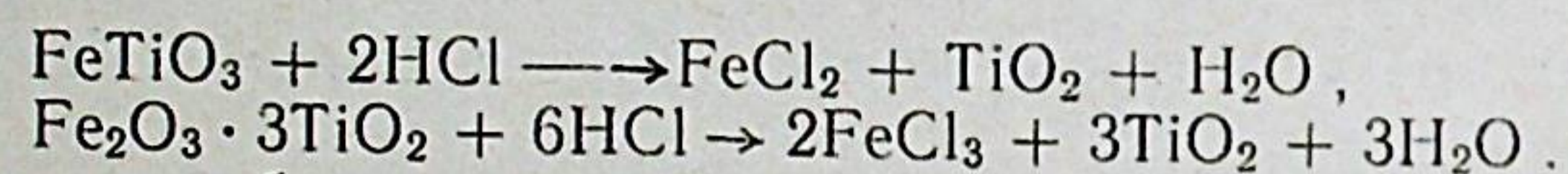
2. Изучена кинетика взаимодействия неизмененного ильменитового концентрата с хлористым водородом в зависимости от содержания хлористого водорода, давления избытка и линейной скорости газа, температуры и величины реакционной поверхности концентрата.

3. Установлено, что взаимодействие происходит в основном по реакции $2\text{FeTiO}_3 + 6\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3 + 2\text{TiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ и что хлорирование половины железа при 650—700°C протекает в кинетической области, окончание процесса в диффузионной; кажущаяся энергия активации составляет 9,9 и 2,5 ккал/моль. Соответственно зависимость условной константы скорости хлорирования железа от давления хлористого водорода определяется уравнением

$$K_{\text{усл}} = K_0 P_{\text{HCl}}^{2,2}$$

4. Оптимальными условиями селективного хлорирования железа являются: крупность концентрата 0,25—1,0 мм, сухой хлористый водород, содержащий 5—7 объемных % воздуха, протекающий с линейной скоростью 3—4 см/сек. Температура 700—750°C и давление 760 мм. При этих условиях за 6—7 часов происходит практически полное удаление железа, ванадия и частичное удаление марганца, магния, алюминия. Остаток содержит (в %): 92,0 TiO₂; 5,4 SiO₂ и 0,57 Fe₂O₃.

5. Изучена кинетика взаимодействия измененного и неизменного ильменитового концентрата с соляной кислотой в зависимости от исходной концентрации кислоты хлористого и хлорного железа в растворе и от температуры. Установлено, что взаимодействие основных минералов концентрата протекает по реакциям:



6. Выведены общие уравнения кинетики растворения железа из ильменитовых концентратов одного и другого вида:

$$K_{\text{усл}} = 87,7 \cdot \text{СНCl}_{\text{исх}}^{3,3} \cdot \text{СFeCl}_2^{-0,6} \cdot e^{-\frac{11440}{RT}}$$

$$K_{\text{усл}} = 13,11 \cdot 10^3 \cdot \text{СНCl}_{\text{исх}}^{1,92} \cdot \text{СFeCl}_3^{-0,32} \cdot e^{-\frac{16067}{RT}}$$

7. Определены оптимальные условия селективного растворения железа из ильменитовых концентратов двух видов. Получена техническая двуокись титана рутильной модификации, содержащая в %: 96—97 TiO₂; 2,6 SiO₂; 0,4—0,7 Fe₂O₃.

8. Изучены условия растворения примесей из ильменитового концентрата. Установлено, что в условиях, оптимальных для растворения железа, полностью растворится ванадий, марганец, более половины хрома, кальция, магния. Для растворения алюминия и циркония необходимы более высокая температура или продолжительность растворения.

9. Разработаны способы регенерации соляной кислоты из получаемых после выщелачивания концентрата растворов с выделением окиси железа, чистого железа, хрома и железованадиевого концентрата.

10. На основании проведенных исследований рекомендуется новый гидрохимический метод переработки измененных ильменитовых хромсодержащих концентратов на техническую двуокись титана, предусматривающий комплексное использование природного сырья. Показано экономическое преимущество предлагаемого метода перед существующим способом получения металлургической двуокиси титана и выплавкой титановых шлаков.

Основное содержание диссертации опубликовано
в следующих изданиях

1. Е. П. Белякова, А. А. Двернякова. Разложение ильменитового концентрата газообразным хлористым водородом. Титан и его сплавы. Вып. VIII, АН СССР, М., 1962.

2. Е. П. Белякова, А. А. Двернякова. Разложение ильменитового концентрата соляной кислотой. Сообщение I. Украинский химический журнал, т. XXIX, вып. 2, 1963, 220.

3. Е. П. Белякова, А. А. Двернякова. То же. Сообщение II. Украинский химический журнал, т. XXIX, вып. 6, 1963, 633.

4. Е. П. Белякова, А. А. Двернякова. Извлечение железа и хрома из ильменитового концентрата. Сообщение III. Украинский химический журнал, т. XXX, вып. 8, 1964, 880.

5. Е. П. Белякова, А. А. Двернякова. Специальный сборник Гиредмет, М., 1962.

6. Е. П. Белякова, А. А. Двернякова. Извлечение ванадия из солянокислого раствора железа. Сообщение IV. Украинский химический журнал, № 6, 1965, 626.

7. Е. П. Белякова, А. А. Двернякова. Получение технической двуокиси титана по солянокислотному методу. Информационное сообщение. Украинский химический журнал, № 2, 1966.

8. Д. П. Зосимович, К. Б. Кладницкая, А. А. Двернякова. Ж.П.Х., 1962, т. XXXV, № 7, 1479.

9. Д. П. Зосимович, К. Б. Кладницкая, А. А. Двернякова, Н. Е. Нечаева, ЦИИИ Чер. Мет., 1959, бюл. № 4, 562.

10. Д. П. Зосимович, К. В. Кладницкая, А. А. Двернякова. Ж.П.Х., 1962, XXXV, № 7, 1485.

Отдельные главы диссертации докладывались на VII совещании по проблеме титана, ИМет им. А. А. Байкова, Москва, 1960; IV Украинском республиканском совещании по неорганической химии, Киев, 1961; научно-техническом совещании по новым способам получения технической двуокиси титана, Запорожье, 1963; отраслевом совещании по проблеме двуокиси титана, Челябинск, 1964; совещании по технологии производства технической двуокиси титана, Киев, 1965; пятой Украинской конференции по неорганической химии, Киев, 1966; а также на технических советах институтов: ГИПИ-4, Москва, 1963; ГИМП, Ленинград, 1963, 1964; Гиредмет, Москва, 1962; Укрпроцветмет, Запорожье, 1964; Днепровского титаномагниевого завода, Запорожье, 1961; Верхнеднепровского горнометаллургического комбината, Вольногорск, 1963.

Технологическая схема получения технической двуокиси титана по солянокислотному методу экспонировалась на выставке передового опыта в народном хозяйстве Украинской ССР в 1966 году.

БФ 04481. Подпис. к печати 21. II. 1968 г. Печ. л. 1,5. Тираж 180. Заказ № 35.

Типография МООП УССР, г. Киев.