

УДК 661.21

В.Т. Яворський, А.Б. Гелеш, Я.А. Калимон

**МОНІТОРИНГ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ ІЗ РЕАКТОРІВ РОЗКЛАДУ ІЛЬМЕНІТУ У ВИРОБНИЦТВІ ПІГМЕНТНОГО ТИТАНУ (IV) ОКСИДУ****Вступ**

Забруднення довкілля – одна з глобальних проблем людства. Зростаючий антропогенний тиск на природу істотно порушив кругообіг речовин, природні обмінно-енергетичні процеси в біосфері. Протиріччя між людством і природою сягнули таких меж, що виникла реальна загроза здоров'ю і життю сучасного та майбутнього покоління. Тому вирішення екологічних проблем є, безумовно, надзвичайно актуальним і життєво необхідним.

Титану (IV) оксид широко застосовується в багатьох виробництвах завдяки його цінним властивостям: нетоксичності, високій стійкості до дії ультрафіолету і тому, що композиції на його основі не жовтіють і практично не старіють. Основними споживачами цього продукту є лако-фарбові (50–70 %), пластмасові (14–20 %), паперово-целюлозні (15–18 %), гумово-технічні (2–4 %) виробництва. Титану (IV) оксид чистоти 99,9998 % застосовується у виробництві оптоволонних виробів, медичного обладнання, в радіоелектронній промисловості; у виробництві надчистого скла він служить еталоном [1, 2].

У промисловості застосовується два методи виробництва  $TiO_2$ : сульфатний і хлоридний. В Україні у виробництві пігментного  $TiO_2$  використовується сульфатний метод. Тому докладніше розглянемо цей метод виробництва в контексті газових і рідинних викидів.

У літературі [1–5] описано сульфатнокислотний метод виробництва пігментного титану (IV) оксиду, процеси, що відбуваються під час розкладу титановмісної сировини та наведено приблизні склади газів, які викидаються з реакторів розкладу. Зіставлення результатів різних дослідників показує, що ці результати дуже різняться. Крім того, в деяких дослідженнях використовувались методики, які не давали змоги одержати коректні результати. Тому наявні відомості про газові викиди з реакторів розкладу є недостатніми для розроблення технології очищення цих викидів.

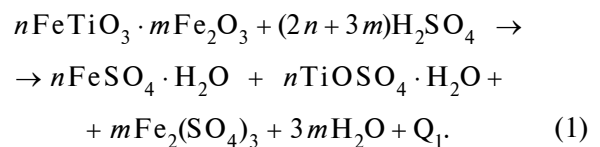
**Постановка задачі**

Мета статті полягає в проведенні детального моніторингу газових викидів реакторів розкладу ільменіту та розробки технологічної концепції організації очищення цих газів.

**Результати теоретичних і експериментальних досліджень***Аналіз стадії кислотного розкладу ільменіту.*

Технологічний процес виробництва пігментного  $TiO_2$  за фізико-хімічною і функціональною сутністю можна розділити на дві частини: виробництво  $TiO_2$ ; переробка напівпродукту виробництва  $TiO_2$  в пігментний  $TiO_2$  із заданими фізико-технічними властивостями обробкою його поверхні відповідними реагентами, сушінням, подрібненням тощо. Основні викиди шкідливих компонентів утворюються в результаті перебігу процесів виробництва  $TiO_2$ .

Першим етапом сульфатної технології виробництва  $TiO_2$  є розклад ільменітового концентрату концентрованою сульфатною кислотою. В результаті одержується суміш титанілу, заліза (II) і заліза (III) сульфатів. Принципово процес можна описати таким рівнянням:



У результаті кислотного розкладу ільменітового концентрату в атмосферу викидається парогазова суміш, в якій міститься значна кількість шкідливих компонентів. Процес розкладу ільменіту відбувається періодично, а основні викиди мають залповий характер і змінний склад. Тому організація очищення цих парогазових викидів є надзвичайно складною технічною та технологічною задачею і, отже, вона не утилізується.

Отже, процес сульфатнокислотного розкладу ільменіту є недосконалим в екологічному плані, потребує детального аналізу і пошуку можливих способів його вдосконалення. З цією метою нами було проведено детальний моніторинг газових викидів на даній стадії виробництва.

Відомо, що парогазові викиди за об'ємом і складом дуже нерівномірні і мають "піковий" характер. Разом з тим, недостатньо вивчено їх динаміку і склад та температуру як в момент максимальної інтенсивності, так і протягом пе-

ребігу процесу кислотного розкладу титановмісної сировини. Ці ж дані є абсолютно необхідними для вирішення даної проблеми:

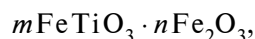
- чи взагалі можлива з технічної і технологічної точки зору організація очищення газових викидів такого специфічного складу і з такою динамікою їх утворення?

- у випадку позитивної відповіді на перше питання, визначити, яку концепцію слід покласти в основу технології;

- яка масо- і теплообмінна апаратура буде відповідати фізико-хімічній сутності процесу очищення, оскільки лише така відповідність може забезпечити високу ефективність і відносно невелику вартість очищення.

Розбіжність результатів, наведених у літературі, можна пояснити змінним складом сировини та деякими відмінностями в здійсненні процесу. Вміст титану (IV) оксиду в титановмісних рудах залежно від походження може коливатись у широких межах: в рутильних рудах – 93–96%, в ільменітових – 38–70%, а в концентратах з лейкоксенових руд може міститись до 90%  $\text{TiO}_2$ .

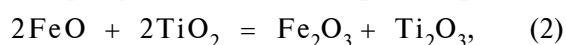
Склад ільменіту описують принциповою формулою



де  $m$  і  $n$  – змінні величини (рівняння (1)). Сполуки  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$  є розчинними у воді, тому вилуговуються з плаву;  $\text{TiOSO}_4$  є важко-розчинною сполукою і утворюється при високих температурах (вище 453 К). Тому оптимальна швидкість розкладу ільменітовмісних руд коливається в широких межах температур (381–473 К) і залежить від складу сировини.

Отже, кількість водяної пари, що виділяється під час сульфатнокислотного розкладу, залежить від мінералогічного складу титановмісної сировини, температурного режиму розкладу і кількості води, що надійшла з реагентами. Тому теоретично обчислити кількість водяної пари, що виділяється з реактора, можна лише з певним наближенням.

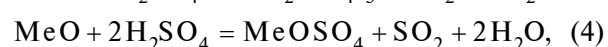
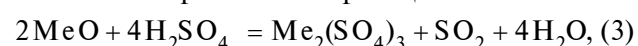
Титан у природних сполуках перебуває в ступені окиснення +4. Разом з тим, у мінералах, що утворились при високих температурах, можуть міститись сполуки титану, в яких ступінь окиснення +3 [3, 4]. Пов'язано це з перебігом реакції



рівновага якої з підвищенням температури зсувається праворуч.

Отже, в титановмісній сировині містяться оксиди металів у змінних ступенях окиснення:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}$  (+4, +3, +2);  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  (+3, +2). Внаслідок цього і окисних властивостей концентрованої сульфатної кислоти відбуваються окисно-відновні реакції, в результаті яких утворюються сполуки сірки в проміжному ступені окиснення.

Взаємодію концентрованої сульфатної кислоти із вказаними вище оксидами можна виразити такими рівняннями реакцій:



Вміст  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  у вихідній сировині не контролюється. Тому визначити теоретично кількість  $\text{SO}_2$ , яка утворюється в реакторі, неможливо.

Сульфатна кислота, як відомо, досить стійка сполука і характеризується низьким парціальним тиском пари  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . І все ж при температурах 453–473 К в газову фазу потоком буде виноситись певна частина пари і крапель  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Отже, у викидних газах буде міститись, крім  $\text{SO}_2$ , ще й певна кількість крапель і туману сульфатної кислоти.

Масовий вміст сірки в ільменіті коливається залежно від родовища від 0,03 до 0,3%. Враховуючи, що титановмісні мінерали магматичного походження, можна стверджувати, що сірка в них перебуває переважно в сульфідній формі. Ці мінерали будуть вступати в обмінні реакції з  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з утворенням сірководню згідно з реакцією



На основі викладеного вище можна підсумувати, що в парогазових викидах реакторів розкладу титановмісної сировини містяться сірки (IV) оксид, краплі і туман сульфатної кислоти та сірководень. Розрахувати вміст окремих шкідливих компонентів, їх кількість і співвідношення теоретично неможливо. Крім того, ці дані не є постійними, вони змінюються залежно від складу сировини, який коливається в певних межах, технологічного режиму, зокрема максимальної температури розкладу сировини, тощо. Тому наведені дані можна одержати лише на основі експериментального вивчення роботи реакторів кислотного розкладу ільменіту.

**Актуальність поставленої задачі.** Україна входить у трійку країн – головних виробників титанової руди, які забезпечують близько 70 % світового виробництва (Австралія – 45, Норвегія – 13 і Україна – 12 %) [1, 2]. Отже, у нашій країні ця галузь є досить конкурентоспроможною і має значні перспективи розвитку.

Найбільші світові виробники титанових пігментів – це США, Франція, Німеччина, Японія, на них припадає близько 2/3 всього випуску продукту. У країнах СНД єдиним виробником  $TiO_2$  є Україна. Вона має два підприємства з виробництва  $TiO_2$  сульфатним методом: “Суміхімпром” і “Кримський титан”. Сумарна потужність їх становить 160 тис. т. Але вони недосконалі в екологічному плані. Так, згідно з даними [1], фактичні викиди забруднюючих речовин на ЗАТ “Кримський титан” становили: в 2008 р. – 9,2 тис. т, 2007 р. – 10 тис. т, 2006 р. – 9,7 тис. т. Тому із врахуванням сказаного актуальність питання знешкодження і утилізації викидів сульфатнокислотного виробництва пігментного титану (IV) оксиду не викликає сумнівів. Таким чином, для вибору технології та апаратурного оформлення процесу знешкодження викидів необхідно провести їх моніторинг.

**Методики проведення експерименту.** Ми провели дослідження відхідних газів стадії кислотного розкладу ільменіту на ЗАТ “Кримський титан”. Вимірювання параметрів газового потоку здійснювалось протягом усього циклу роботи реактора. Визначались параметри стану газового потоку: температура, витрати, вміст  $SO_2$ ,  $H_2S$  і  $H_2SO_4$ . Крім того, порівнювались результати вимірювань з температурою плаву в реакторі (параметр, який є пріоритетним для визначення стану процесу розкладу ільменіту).

Температура плаву визначалась за допомогою самописного багатоканального потенціометра КСП-4, комутованого з термопарами, розташованими в робочих зонах реакторів. Температура газу визначалась термопарою ХК із вторинним приладом мілівольтметром типу М1105, ртутним термометром (шкала 0–250 °С, ГОСТ 215–73), а також термоанемометром Testo-350. Зіставлення даних вимірювання різними методами показало задовільну збіжність результатів.

Обсяг газових викидів визначався на основі вимірювання швидкості газового потоку з подальшими аналітичними розрахунками та із врахуванням температури газів на момент проведення замірів. Вимірювання швидкості газів

здійснювалось термоанемометром Testo-350 і трубкою Піто з числовим дифманометром.

Вимірювання вмісту  $SO_2$  і  $H_2S$  здійснювалось за стандартними методиками із застосуванням індикаторних трубок та аспірагора МГ-5, а вимірювання вмісту  $H_2SO_4$  – методом фільтрації за відомою методикою [7]. Вміст туману сульфатної кислоти вимірювався лише в момент залпового викиду, а відбирання проб – багаторазово з різних реакторів технологічних ліній “Титан-1” і “Титан-2”. Отримані дані, відображені на наведених нижче графіках, є усередненими.

**Аналіз результатів експерименту.** Аналіз даних моніторингу і спостереження за перебігом процесу дає підстави стверджувати, що, як і слід було очікувати, параметри газового потоку тісно пов'язані із загальним перебігом процесу розкладу ільменіту в реакторі. Як видно з рис. 1 (криві 1, 2), зміни температури плаву і газового потоку зв'язані між собою, а незначне зміщення в часі (відставання) зумовлено тільки інерційністю системи.

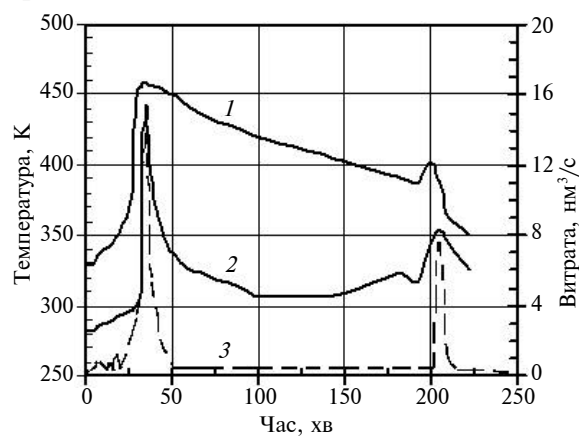


Рис. 1. Динаміка зміни температури плаву (1) та газової фази (2), витрати газового потоку (3)

На всіх графіках є два піки, що пов'язано з особливостями перебігу технологічного процесу. Перший пік зумовлений стрімким вибухоподібним розвитком реакції розкладу завантаженої маси ільменіту після “поштовху” – подавання води в реакційну масу “ільменіт–сульфатна кислота”. Внаслідок цього температура плаву різко зростає до 463 К (крива 1), температура газового потоку – до 443 К (крива 2), а витрата газоповітряної суміші – до 15,5 м³/с (крива 3). Одночасно підвищується вміст у газовому потоці  $H_2S$  (рис. 2). Тривалість пікового викиду дуже мала (7–10 хв), після чого обсяг газового потоку різко зменшується – практично до нуля (незначний рух газового сере-

довища відбувається внаслідок постійного подавання з незначною витратою (від 200 до 2000 м<sup>3</sup>/год) повітря на перемішування реакційної суміші та за рахунок природної тяги. По завершенню стрибкоподібного розкладу температура плаву і газового потоку монотонно зменшується.

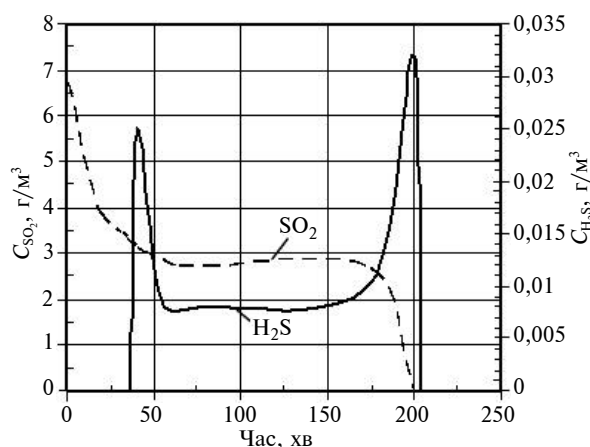
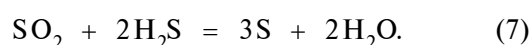


Рис. 2. Динаміка зміни вмісту SO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>S протягом процесу розкладу ільменіту

Концентрація сполук сірки в газовій фазі (див. рис. 2) змінюється нелінійно. На початку процесу концентрація SO<sub>2</sub> є максимальною, що можна пояснити сильними окисними властивостями концентрованої сульфатної кислоти та перебігом окисно-відновних процесів, які виражені рівняннями (3)–(5). Внаслідок монотонного зростання витрати газового потоку від 0,4 до 4 нм<sup>3</sup>/с в часовому проміжку 20–30 хв (див. рис. 1, крива 3) відбувається пряmlinійне зниження концентрації сірки (IV) оксиду (див. рис. 2). В цьому інтервалі часу сірководню в газовій фазі не виявлено, що можна пояснити “закапсульованістю” зерен сульфідів металів. Надалі в результаті стрімкого зростання температури плаву відбувається розкриття зерен ільменіту і вміст H<sub>2</sub>S в газовій фазі різко зростає до 0,025 г/м<sup>3</sup>.

Далі концентрація сірковмісних компонентів зменшується з подальшою стабілізацією. Такий перебіг процесу ймовірно пояснюється взаємодією H<sub>2</sub>S і SO<sub>2</sub> при наявності водяної пари (процес “мокрого Клауса”):



Наявність сірки було виявлено візуально в конденсаті, який утворювався на вимірювальних приладах, і підтверджено титриметричним аналізом (сульфитним методом).

Ще один пік зміни параметрів газового потоку (менш значний за інтенсивністю) пов’язаний із подачею в реактор гідролізної сульфатної кислоти і води для вилуговування плаву та збільшенням подачі повітря для перемішування реакційної маси. У цей час зростає температура плаву і газового потоку та витрата газу, значно зростає вміст сірководню, а вміст SO<sub>2</sub> знижується. Зростання концентрації H<sub>2</sub>S і зниження вмісту SO<sub>2</sub> можна пояснити зменшенням концентрації сульфатної кислоти. Як відомо, розведена H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> не проявляє окисних властивостей, а тому процеси, що описуються окисно-відновними реакціями (3)–(5), відбуватись не будуть, ймовірно є перебіг процесів за кислотним механізмом (рівняння (6)). Пік триває 4–5 хв, після чого витрата газового потоку знову встановлюється на рівні, близькому до нуля. Концентрації шкідливих компонентів у газових викидах різко зменшуються, а решта параметрів газового потоку стабілізується.

Відбір проб для визначення вмісту крапель і туману сульфатної кислоти проводився лише в момент залпового викиду. Максимальний масовий вміст H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в газах залпового викиду становить 0,21–0,26 %.

Слід зауважити, що наведені графіки є деякою мірою узагальненням численних вимірювань, які в жодному випадку не відтворюються повністю. Аналіз зміни температури реакційного середовища в реакторах у різні періоди перебігу процесу, температури і швидкості газових викидів, а також візуальні спостереження за станом плаву під час його визрівання дають підстави стверджувати, що процес кислотного розкладу ільменіту істотно залежить від інтенсивності перемішування реакційної суміші, яке є нерівномірним у реакційному об’ємі.

На основі аналізу результатів детального обстеження динаміки і складу газових викидів реакторів розкладу ільменіту сульфатною кислотою можна зробити ряд висновків.

## Висновки

У газових викидах реакторів розкладу ільменітового концентрату сульфатною кислотою містяться сірковмісні сполуки (краплі і туман сульфатної кислоти, сірки (IV) оксид, сірководень), шкідливі для довкілля і життя людей. Тому очищення газових викидів від них є вкрай необхідним.

Організація очищення даних газових викидів від шкідливих компонентів являє собою досить складну технічну і технологічну задачу, оскільки ці викиди за об'ємом є дуже нерівномірними в часі, особливо у зв'язку з тим, що відбувається залпове (пікове) викидання газів протягом 7–10 хв. Тому система знешкодження шкідливих компонентів повинна бути розрахована не на середній об'єм, а на максимальну “пікову” їх кількість.

Основний апарат для даного процесу повинен мати малий гідравлічний опір і забезпечувати велику поверхню контакту парової фази з водою. Це сприятиме малому часу перебування викидів в апараті, що дуже важливо, оскільки об'ємна швидкість викидів у момент

інтенсивної реакції дуже велика (до 16 м<sup>3</sup>/с).

Апаратом, який найбільше відповідає вимогам, тобто фізико-хімічній сутності процесу, є горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами [8].

Інтенсивні за об'ємом газові викиди цехів пігментного TiO<sub>2</sub> № 1 і № 2 повторюються в середньому через 1,5–2 год. Тому, з точки зору зменшення затрат на очищення, установка повинна бути такою, яка б давала змогу переходити в часі від максимальної потужності за об'ємом газів до меншої залежно від їх кількості і складу. Це також непроста технічна задача, але її розв'язання абсолютно необхідне для зменшення енергетичних та інших затрат, тобто здешевлення процесу очищення.

В.Т. Яворский, А.Б. Гелеш, Я.А. Калымон

МОНИТОРИНГ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ С РЕАКТОРОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ИЛЬМЕНИТА В ПРОИЗВОДСТВЕ ПИГМЕНТНОЙ ДВУОКИСИ ТИТАНА (IV)

Исследованы характеристики газовых выбросов производства пигментной двуокиси титана. Установлено, что газы реакторов разложения ильменита концентрированной серной кислотой представляют собой парогазовую смесь, содержащую значительные количества вредных компонентов. Предложены концепция очистки и эффективный основной аппарат.

V.T. Yavorsky, A.B. Gelesh, Ya.A. Kalymon

MONITORING OF GAS EXTRASS FROM REACTORS OF ILMENITE DECOMPOSITION AT THE PIGMENTAL TITANIUM DIOXIDE PRODUCTION

The paper studies characteristics of gas releases of pigment titanium dioxide production. Crucially, we determine that the gases of decomposition reactors of ilmenite by concentrated sulfuric acid consist of vapor mixture containing a great deal of harmful components. Finally, we elaborate the concept of its cleaning up, as well as develop the efficient basic reactor.

1. <http://www.e-crimea.info>.
2. <http://www.newchemistry.ru>.
3. Скомороха В.Н., Зареченный В.Г., Воробьева И.П., Вакал С.В. Производство двуокиси титана пигментной сульфатным способом / Под ред. В.Н. Скоморохи. – Сумы: АТЗТ “Арсенал-Пресс”, 2002. – 200 с.
4. Добровольский И.П. Химия и технология оксидных соединений титана. – Свердловск: Изд-во УрО АН СССР, 1988. – 172 с.
5. Мотов Д.Л. Физико-химия и сульфатная технология титано-редкометального сырья. – Апатиты: Изд-во

- Кольского научного центра РАН, 2002. – Ч. 1. – С. 101–170.
6. Блаженова А.Н., Ильинская А.А., Рапопорт Ф.М. Анализ газов в химической промышленности. – М.: ГХИ, 1954. – 330 с.
7. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений / Под ред. Н.К. Скворцова. – СПб.: АНО НПО “Мир и семья”, 2002. – 1276 с.
8. Калымон Я.А. Теоретичні основи і технології очищення газів і рідин від сульфідної сірки: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. – Львів, 1999. – 237 с.