

В.Т. Яворський*, Е.О. Курмачов**, Я.А. Калимон*

*Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра хімії і технології неорганічних речовин,

** ЗАТ “Кримський ТИТАН”

ЕНЕРГОТЕХНОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ ВИРОБНИЦТВА ПІГМЕНТНОГО ТИТАНУ (IV) ОКСИДУ СУЛЬФАТНИМ СПОСОБОМ І РОЗРОБЛЕННЯ КОНЦЕПЦІЇ ПІДВИЩЕННЯ ЙОГО ЕФЕКТИВНОСТІ

© Яворський В.Т., Курмачов Е.О., Калимон Я.А., 2007

Здійснено ексергетичний аналіз виробництва пігментного титану (IV) оксиду. Запропоновано нову концепцію використання теплоти відхідних газів печей прожарювання пасти метатитанової кислоти для концентрування гідролісної сульфатної кислоти і виділення із неї розчинних солей заліза.

It is carried out the exergy analysis of pigment titanium (IV) oxide production process. The new concept of heat of the waste gases usage from stoves for calcination of metatitanium acid paste with purpose of hydrolytic sulfate acid concentration and debarment of iron dissoluble salts is proposed.

Постановка проблеми. Титану (IV) оксид (TiO_2) є найбільшим, найяскравішим і найпокривальним серед існуючих пігментів, має високі товарні показники. Зазначене забезпечило широкий спектр його застосування і великі обсяги виробництва, які прогресивно нарощуються.

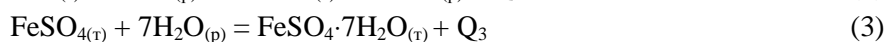
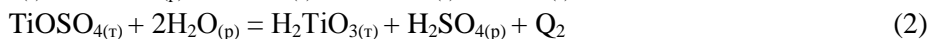
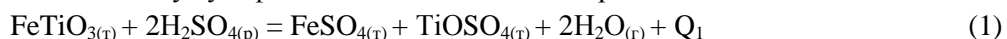
Світове річне виробництво цього пігменту в 2005 р. досягло 5,4 млн. т. Основними його споживачами є: виробництво різноманітних фарб (58%), пластичних мас (20%), паперу (13%), широкий діапазон інших споживачів (9%). Світове споживання TiO_2 в окремих регіонах світу становить, %: Тихоокеанський (Азія) – 32,8; Європа – 29,3; Північна Америка – 25,4; Південна Америка – 6,3; Близький Схід – 2,4; Африка – 1,9; країни СНД – 1,9. Виробничі потужності TiO_2 розміщені так, %: Північна Америка – 33; Близький Схід, Європа, Африка – 32; Китай – 13; Азія – 7; Японія – 6, Південна Америка – 3; Україна – 2.

Аналіз досліджень і публікацій. Вміст титану в земній корі сягає 0,6% мас; за масою він займає 9-те місце серед найрозповсюдженіших елементів і четверте серед найпоширеніших конструктивних металів (після алюмінію, заліза, магнію). За характером знаходження, розміщення в земній корі, що визначає технологічність сировини і економічні показники, титан необхідно зарахувати до розсіяних елементів, оскільки промислові скупчення титанових сполук трапляються порівняно рідко. Найпоширенішими є такі мінерали титану: ільменіт (FeTiO_2), гейкилит (MgTiO_3), рутил (TiO_2), перовскит (CaTiO_3), сфен або титанит ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$).

Сировиною для виробництва титану та його сполук є здебільшого ільменіт, вміст TiO_2 в якому знаходиться в межах 57,5–38,5% мас; $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 - 29...52$; інших (CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3) ~ 3...18. Домішки забарвлюють руди в кольори від жовтуватого-коричневого до чорного, що різко ускладнює одержання чисто білого TiO_2 .

Технологічний процес виробництва пігментного TiO_2 за фізико-хімічною та функціональною сутністю можна розділити на дві частини: виробництво грубих частинок TiO_2 ; перероблення продукту першої частини в пігментний TiO_2 з заданими фізико-технічними властивостями за допомогою оброблення його поверхні відповідними реагентами, сушіння, помелення тощо.

Процеси першої частини передбачають різнопланові екзо- і ендотермічні реакції (основні та побічні) між твердими, рідкими і газоподібними речовинами, фазові переходи тощо. Принципово процес одержання TiO_2 із ільменіту сульфатним способом можна виразити так:



Реакцію (1) здійснюють періодично обробленням подрібненого ільменіту в реакторах концентрованою сульфатною кислотою, гострою водяною парою, частково повітрям. Вона починається за температури $90\text{--}95^\circ\text{C}$, є дуже екзотермічною, відбувається досить інтенсивно (7–10 хв). Температуру початку реакції створюють подаванням у реактор гострої водяної пари і розбавлення концентрованої сульфатної кислоти. За рахунок теплоти водяної пари і теплового ефекту гідратації сульфатної кислоти система нагрівається до 170°C , внаслідок чого практично вся вода випаровується і утворюється суха, зелено-коричнева маса сульфатів титаніла, заліза та інших металів. Оскільки ільменіт частково містить залізо у ступені окиснення +3, то в реакційну систему добавляють залізну стружку для відновлення цього заліза до Fe^{2+} . Газова фаза, яка виділяється із реактора, являє собою парогазову суміш (82% мас. H_2O , 18 – повітря) з домішками SO_2 ($3,5 \text{ г/м}^3$), парів сульфатної кислоти (до 10 г/м^3), сірководню ($0,05 \text{ г/м}^3$), частинок ільменіту, має температуру $90\text{--}170^\circ\text{C}$. Залповий характер утворення газової фази, її величезні об'єми, які є змінними в часі ($4\text{--}21 \text{ м}^3/\text{с}$) наявність шкідливих компонентів дуже ускладнюють організацію процесу утилізації теплоти. Відзначене є причиною того, що ці гази викидаються в атмосферу, чим наноситься величезна шкода довкіллю і втрачаються значні обсяги теплоти. Так, обсяг одного залпового викиду $10\text{--}12$ тис. м^3 , а тепловміст $18\text{--}20$ млн. кДж.

Гідроліз титанілу сульфату (реакція 2) здійснюють у тому самому реакторі, що і розклад ільменіту, подаванням в нього води. Метатитанову кислоту, яка при цьому утворюється, відділяють від розчину на вакуум-фільтрах, ретельно промивають. Одержану пасту цієї кислоти з вологістю (60–65% мас) режимно прожарюють в обертових печах. При цьому волога випаровується, а кислота розкладається з утворенням TiO_2 (реакція 4). Викидні гази печей прожарювання мають температуру $350\text{--}400^\circ\text{C}$, містять: 18% парів води; SO_2 (2 г/м^3); пари H_2SO_4 (2 г/м^3), HCl ($0,2 \text{ г/м}^3$) і пил TiO_2 (2 г/м^3). Ці гази частково очищаються від шкідливих компонентів (на 50–60%), а їх теплота не утилізується. Так, наприклад, тепловміст газів, що викидаються з однієї обертової печі, становить ≈ 20 млн. кДж/год.

Рідка фаза після відділення від неї пасти метатитанової кислоти містить сульфатну кислоту, сульфати заліза (II) та інших металів. Під час охолодження із неї випадає осад залізного купоросу ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), який також відділяють на вакуум-фільтрах. Фільтрат під назвою гідролізна сульфатна кислота містить 22–24% мас H_2SO_4 , 2,0–2,4% мас іонів Заліза (II). Низький вміст H_2SO_4 і наявність розчинних солей заліза та інших металів є перешкодою для її використання. Тому вона є відходом виробництва, який не утилізується.

Отже, ексергія виробництва титану (IV) оксиду знаходиться в таких потоках: парогазова суміш сульфатнокислотного розкладу ільменіту; викидні гази печей прожарювання пасти метатитанової кислоти; гідролізна сульфатна кислота. Перші два потоки є ентропійними джерелами енергії, мають температуру вище 100°C , містять значні кількості водяної пари. Так, тепловміст 1 м^3 парогазової суміші сягає ≈ 1800 кДж, а викидних газів печей прожарювання ≈ 900 . Третій викид містить сульфатну кислоту, а відтак є ексергетичним джерелом речовини (H_2SO_4).

Мета роботи полягала в обґрунтуванні доцільності використання теплоти відхідних газів печей прожарювання пасти метатитанової кислоти для утилізації гідролізної сульфатної кислоти та розроблення концепцій технологічного здійснення цього процесу.

Експериментальна частина. У цій статті містяться: інтерпретація узагальнених результатів лабораторних досліджень, виконаних авторами, процесу утилізації гідролізної сульфатної кислоти методом виморожування і випарення води; енерготехнологічні розрахунки вказаного процесу; ексергетичний аналіз другого і третього викидів з позицій використання енергії викидних газів печей прожарювання пасти метатитанової кислоти для утилізації гідролізної сульфатної кислоти.

Враховуючи виробничу структуру ЗАТ „Кримський ТИТАН”, який є основним виробником пігментного TiO_2 в Україні, можемо відзначити, що найдоцільніше вказану гідролізну сульфатну кислоту використовувати у виробництві амофосу. Згідно з вимогами цього виробництва кислота повинна містити не менше 54–55% мас. H_2SO_4 і не більше 0,5% мас. заліза (Fe^{2+} і Fe^{3+}). Доведення концентрації гідролізної сульфатної кислоти і вмісту солей до необхідної норми може бути здійснене використанням процесів випаровування води і охолодження системи. Зменшення вмісту води і охолодження призведе до кристалізації солей (кристалогідратів, наприклад, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Обидва процеси є високоенергозатратними. Так, скрита теплота пароутворення води за 100°C найбільша серед усіх речовин і дорівнює 2256 кДж/моль.

У наявній літературі вказується, що доведення параметрів гідролізної сульфатної кислоти до вимог виробництва амофосу можна досягти її охолодженням до -15°C і подальшого випарення води у вакуум-випарній установці за температури 110°C .

З метою техніко-економічної оцінки цієї технології нами проведені узагальнені лабораторні дослідження і виконані енерготехнологічні розрахунки. Встановлено, що для одержання 1 т H_2SO_4 (в перерахунку на 100-у) енергозатрати будуть такими:

- охолодження кислоти до -15°C – 1410 тис. кДж;
- нагрівання кислоти від -15°C до 110°C – 1782 тис. кДж;
- теплота гідратації сульфатної кислоти – 213 тис. кДж;
- випаровування води – 4620 тис. кДж.

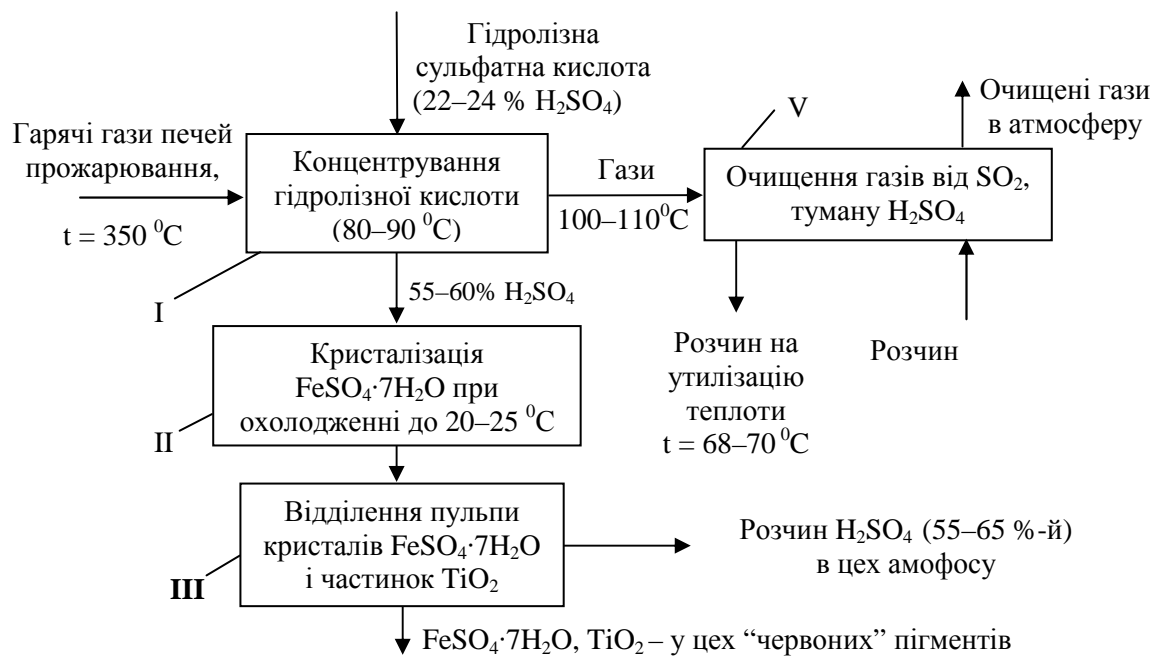
Сумарно 8025 тис. кДж, що еквівалентно енергії спалення $\approx 200 \text{ м}^3$ природного газу. При цьому затрати енергії на охолодження становлять 18, а на нагрівання кислоти і випаровування води – 82% від загальних енергозатрат. Наведене однозначно свідчить, що такий метод утилізації гідролізної сульфатної кислоти є високоенергозатратний. Одержана кислота за собівартістю може бути дорожчою від такої, яку виробляють на базі елементної сірки, оскільки вартість кислоти не перевищує 700 грн/т.

Результати та обговорення. У пошуках раціональних, низькоенергозатратних шляхів утилізації гідролізної сульфатної кислоти здійснили енерготехнологічний (ексергетичний) аналіз виробництва пігментного TiO_2 . Обґрунтовано, що значний теоретичний і практичний інтерес становить концентрування вказаної кислоти за допомогою теплоти викидних газів печей прожарювання пасти метатитанової кислоти. Це зумовлено таким.

Тепловміст вказаних викидних газів $850\text{--}900 \text{ кДж/м}^3$, температура $350\text{--}400^\circ\text{C}$, вміст водяних парів – 18% об. Загальний обсяг газів на цьому підприємстві – 180 тис. $\text{м}^3/\text{год}$. Отже, загальний тепловміст цих газів 160 млн. кДж/год, зокрема 63,2 млн. – це теплота охолодження газів від 350 до 100°C . За рахунок цієї теплоти можна одержати 10,2 т/год 100-ї H_2SO_4 . З врахуванням втрат теплоти в довкілля (10%) цей обсяг дорівнюватиме 9,2 т/год або 73500 т/рік.

Необхідно особливо наголосити, що використання теплоти викидних газів для концентрування гідролізної кислоти не призводить до зменшення їх тепловмісту, оскільки водяні пари, які утворюються, переходять в газову фазу (крім втрат у довкілля). Надалі ця теплота може бути вторинно використана, наприклад, для побутових та інших цілей.

Принципово цей процес можна зобразити такою схемою:



Принципова технологічна схема використання теплоти викидних газів печей прожарювання пасти метатитанової кислоти для утилізації гідролізної сульфатної кислоти I–IV стадії процесу

Висновки. На основі аналізу відповідної літератури, теоретичних положень, фізико-хімічних властивостей теплоносія і кислоти, пошукових лабораторних досліджень тощо розроблені технологічні засади використання теплоти викидних газів печей прожарювання пасти метатитанової кислоти для концентрування (утилізації) гідролізної сульфатної кислоти, які зводяться до таких:

- випаровування води із гідролізної сульфатної кислоти здійснювати за прямого контакту гарячих викидних газів з кислотою, що забезпечить високі коефіцієнти теплопередачі і інтенсивність реакційного об’єму;
- процес здійснювати протитечійно, що забезпечить достатню рушійну силу теплопередачі;
- оптимальним апаратом для здійснення цього процесу є такий, в якому створюється велика поверхня контакту – абсорбер розпилюючого типу;
- концентруванню піддавати гідролізну сульфатну кислоту концентрацією 45–55% мас., доводити її до 55–60%-ї. Частина упареної кислоти, що дорівнює продуктивності системи, виводити із циклу, спрямовувати на кристалізацію солей заліза;
- викидні гази печей охолоджувати до температури не нижче 100–110 °C і подавати на очищення від шкідливих компонентів за відомою технологією.