

ISSN 2518-170X (Online),
ISSN 2224-5278 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ГЕОЛОГИЯ ЖӘНЕ ТЕХНИКАЛЫҚ ҒЫЛЫМДАР
СЕРИЯСЫ



СЕРИЯ
ГЕОЛОГИИ И ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК



SERIES
OF GEOLOGY AND TECHNICAL SCIENCES

4 (424)

ШІЛДЕ – ТАМЫЗ 2017 ж.
ИЮЛЬ – АВГУСТ 2017 г.
JULY – AUGUST 2017

ЖУРНАЛ 1940 ЖЫЛДАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ С 1940 г.
THE JOURNAL WAS FOUNDED IN 1940.

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р ы

э. ғ. д., профессор, ҚР ҰҒА академигі

И.К. Бейсембетов

Бас редакторының орынбасары

Жолтаев Г.Ж. проф., геол.-мин. ғ. докторы

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

Абаканов Т.Д. проф. (Қазақстан)
Абишева З.С. проф., академик (Қазақстан)
Алиев Т. проф., академик (Әзірбайжан)
Бакиров А.Б. проф., (Қырғыстан)
Беспәев Х.А. проф. (Қазақстан)
Бишимбаев В.К. проф., академик (Қазақстан)
Буктуков Н.С. проф., академик (Қазақстан)
Булат А.Ф. проф., академик (Украина)
Ганиев И.Н. проф., академик (Тәжікстан)
Грэвис Р.М. проф. (АҚШ)
Ерғалиев Г.Х. проф., академик (Қазақстан)
Жуков Н.М. проф. (Қазақстан)
Кенжалиев Б.К. проф. (Қазақстан)
Қожахметов С.М. проф., академик (Қазақстан)
Конторович А.Э. проф., академик (Ресей)
Курскеев А.К. проф., академик (Қазақстан)
Курчавов А.М. проф., (Ресей)
Медеу А.Р. проф., академик (Қазақстан)
Мұхамеджанов М.А. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Нигматова С.А. проф. (Қазақстан)
Оздоев С.М. проф., академик (Қазақстан)
Постолатий В. проф., академик (Молдова)
Ракишев Б.Р. проф., академик (Қазақстан)
Сейтов Н.С. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Сейтмуратова Э.Ю. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Степанец В.Г. проф., (Германия)
Хамфери Дж.Д. проф. (АҚШ)
Штейнер М. проф. (Германия)

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Геология мен техникалық ғылымдар сериясы».

ISSN 2518-170X (Online),

ISSN 2224-5278 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» РҚБ (Алматы қ.).

Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде 30.04.2010 ж. берілген №10892-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік.

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 300 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28, 219 бөл., 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18, <http://nauka-nanrk.kz/geology-technical.kz>

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2017

Редакцияның Қазақстан, 050010, Алматы қ., Қабанбай батыра көш., 69а.

мекенжайы: Қ. И. Сәтбаев атындағы геология ғылымдар институты, 334 бөлме. Тел.: 291-59-38.

Типографияның мекенжайы: «Аруна» ЖК, Алматы қ., Муратбаева көш., 75.

Г л а в н ы й р е д а к т о р
д. э. н., профессор, академик НАН РК

И. К. Бейсембетов

Заместитель главного редактора

Жолтаев Г.Ж. проф., доктор геол.-мин. наук

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я:

Абаканов Т.Д. проф. (Казахстан)
Абишева З.С. проф., академик (Казахстан)
Алиев Т. проф., академик (Азербайджан)
Бакиров А.Б. проф., (Кыргызстан)
Беспаяев Х.А. проф. (Казахстан)
Бишимбаев В.К. проф., академик (Казахстан)
Буктуков Н.С. проф., академик (Казахстан)
Булат А.Ф. проф., академик (Украина)
Ганиев И.Н. проф., академик (Таджикистан)
Грэвис Р.М. проф. (США)
Ергалиев Г.Х. проф., академик (Казахстан)
Жуков Н.М. проф. (Казахстан)
Кенжалиев Б.К. проф. (Казахстан)
Кожаметов С.М. проф., академик (Казахстан)
Конторович А.Э. проф., академик (Россия)
Курскеев А.К. проф., академик (Казахстан)
Курчавов А.М. проф., (Россия)
Медеу А.Р. проф., академик (Казахстан)
Мухамеджанов М.А. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Нигматова С.А. проф. (Казахстан)
Оздоев С.М. проф., академик (Казахстан)
Постолатий В. проф., академик (Молдова)
Ракишев Б.Р. проф., академик (Казахстан)
Сейтов Н.С. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Сейтмуратова Э.Ю. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Степанец В.Г. проф., (Германия)
Хамфери Дж.Д. проф. (США)
Штейнер М. проф. (Германия)

«Известия НАН РК. Серия геологии и технических наук».

ISSN 2518-170X (Online),

ISSN 2224-5278 (Print)

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10892-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18,

<http://наука-нанрк.kz/geology-technical.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2017

Адрес редакции: Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Кабанбай батыра, 69а.

Институт геологических наук им. К. И. Сатпаева, комната 334. Тел.: 291-59-38.

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

E d i t o r i n c h i e f

doctor of Economics, professor, academician of NAS RK

I. K. Beisembetov

Deputy editor in chief

Zholtayev G.Zh. prof., dr. geol-min. sc.

E d i t o r i a l b o a r d:

Abakanov T.D. prof. (Kazakhstan)
Abisheva Z.S. prof., academician (Kazakhstan)
Aliyev T. prof., academician (Azerbaijan)
Bakirov A.B. prof., (Kyrgyzstan)
Bespayev Kh.A. prof. (Kazakhstan)
Bishimbayev V.K. prof., academician (Kazakhstan)
Buktukov N.S. prof., academician (Kazakhstan)
Bulat A.F. prof., academician (Ukraine)
Ganiyev I.N. prof., academician (Tadjikistan)
Gravis R.M. prof. (USA)
Yergaliev G.Kh. prof., academician (Kazakhstan)
Zhukov N.M. prof. (Kazakhstan)
Kenzhaliyev B.K. prof. (Kazakhstan)
Kozhakhmetov S.M. prof., academician (Kazakhstan)
Kontorovich A.Ye. prof., academician (Russia)
Kurskeyev A.K. prof., academician (Kazakhstan)
Kurchavov A.M. prof., (Russia)
Medeu A.R. prof., academician (Kazakhstan)
Muhamedzhanov M.A. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Nigmatova S.A. prof. (Kazakhstan)
Ozdoyev S.M. prof., academician (Kazakhstan)
Postolatii V. prof., academician (Moldova)
Rakishev B.R. prof., academician (Kazakhstan)
Seitov N.S. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Seitmuratova Ye.U. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Stepanets V.G. prof., (Germany)
Humphery G.D. prof. (USA)
Steiner M. prof. (Germany)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of geology and technology sciences.

ISSN 2518-170X (Online),

ISSN 2224-5278 (Print)

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of information and archives of the Ministry of culture and information of the Republic of Kazakhstan N 10892-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/geology-technical.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2017

Editorial address: Institute of Geological Sciences named after K.I. Satpayev
69a, Kabanbai batyr str., of. 334, Almaty, 050010, Kazakhstan, tel.: 291-59-38.

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES OF GEOLOGY AND TECHNICAL SCIENCES

ISSN 2224-5278

Volume 4, Number 424 (2017), 200 – 207

M. A. Naimanbayev, N. G. Lokhova, M. N. Kviatkovskaia, Zh. A. Baltabekova, A. E. Barkytova

Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: madali@inbox.ru

**PHASE TRANSFORMATIONS OF HYDRATED TITANIUM DIOXIDE
AT THERMAL PROCESSING**

Abstract. The primary method of the titanium dioxide production is the thermal hydrolysis of solutions of titanium sulphate or titanium hydrochloride and calcination of the derived hydrated titanium dioxide.

Not only the conditions of thermohydrolysis, but also the conditions for opening the feedstock, the separation of titanium from the impurities, have a significant affect to the temperature regime of the calcination of hydrated titanium oxide, and therefore the phase transformations in the dehydration of hydrated titanium oxide were studied. The work contains the results of thermal and X-ray diffraction analysis of the hydrated titanium oxide dewatering product obtained by processing low-titanium slags in an acidiferous manner.

Thermal analysis showed that while calcining of the hydrated product in an rare gas atmosphere, the elimination of crystallization water occurs in the temperature range of 235-264 °C at the first stage, anatase appears at 475.9 °C, which react to form of rutile at 797 °C. It is noted that the transformation of brookite into rutile occurs at 1012.5 °C.

The presence of titanium oxides of lower valence was found during the thermal analysis. A dark-purple oxide Ti_2O_3 occurred at 181 °C, and yellow titanium oxide TiO at 981.9 °C, which significantly reduces the quality of the pigment. Visual examination of the cinder showed that the surface layer is painted in lilaceous color, then a strip of yellow color is observed. The main color is white which is specific to rutile. Undoubtedly, variously colored impurities reduce the quality of pigmentary titanium dioxide.

The hydrated titanium oxide dewatering product study in an oxidizing atmosphere by X-ray diffraction analysis method showed that at 500 °C a partial dehydration of the initial slightly crystallized product occurs. The increase of calcination temperature up to 900 °C leads to the formation of crystalline rutile.

Keywords: hydrated titanium dioxide, dehydration, thermal analysis, X-ray diffraction analysis, calcination, rutil

УДК 661.882.22

М. А. Найманбаев, Н. Г. Лохова, М. Н. Квятковская, Ж. А. Балтабекова, А. Е. Баркытова

Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан

**ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРАТИРОВАННОГО
ДИОКСИДА ТИТАНА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ**

Аннотация. Основным способом производства диоксида титана является термогидролиз растворов серно- или солянокислого титана и прокаливание полученного гидратированного диоксида титана. На температурный режим прокаливания гидратированного оксида титана в значительной степени влияют не только условия термогидролиза, но и условия вскрытия исходного сырья, отделения титана от примесных компонентов, поэтому проведено исследование фазовых превращений в процессе дегидратации гидратированного оксида титана.

В работе представлены результаты термического и рентгенофазового анализа продуктов обезвоживания гидратированного оксида титана, полученного при переработке низкотитановых шлаков кислотным способом. Термическим анализом установлено, что при прокаливании гидратированного продукта в атмосфере инертного газа на первом этапе в интервале температур 235-264 °C происходит удаление кристаллизационной

воды, при 475,9 °С проявляется анатаз, который переходит в рутил при 797 °С. Отмечено превращение брукита в рутил при 1012,5 °С. В ходе термического анализа установлено присутствие оксидов титана низшей валентности. При температуре 181 °С проявился темно-фиолетовый оксид Ti_2O_3 , а при 981,9 °С желтый оксид TiO , что значительно снижает качество пигмента. Визуальный осмотр огарка показал, что поверхностный слой окрашен в бледно-фиолетовый цвет, потом наблюдается полоска желтого цвета. Основным цветом является белый характерный для рутила. Несомненно, примеси различных цветов снижает качество пигментного диоксида титана.

Исследование продуктов обезвоживания гидратированного оксида титана в окислительной атмосфере методом рентгенофазового анализа показало, что при 500 °С происходит частичное дегидратация исходного слабораскристаллизованного продукта. Увеличение температуры прокалики до 900 °С приводит к образованию кристаллического рутила.

Ключевые слова: гидратированный диоксид титана, дегидратация, термический анализ, рентгенофазовый анализ, прокалика, рутил.

Введение. В соединениях титан проявляет степени окисления +4, +3, реже +2. Известны оксид двухвалентного титана TiO_2 золотисто-желтого [1] или черного цвета [2] и темно-фиолетовый оксид трехвалентного титана Ti_2O_3 [1].

Диоксид титана существует в виде трех модификаций [3]: брукит белого цвета ромбической сингонии, бесцветный или синий рутил и анатаз коричнево-черного цвета. Надо отметить, что оксиды титана, как правило, получают при прокалике гидратированного диоксида титана.

Гидратированный диоксид титана $TiO_2 \cdot 2H_2O$ – ортотитановая кислота – образуется на холоду при действии на раствор, содержащий катионы Ti (IV), какой-либо солью слабой кислоты или едкими щелочами и аммиаком.

Свежеосажденная ортотитановая кислота хорошо растворяется в разбавленных минеральных и сильных органических кислотах. Практически не растворяется в растворах щелочей. Легко пептизируется с образованием устойчивых коллоидных растворов. При длительном кипячении переходит в метатитановую кислоту $TiO_2 \cdot H_2O$, малорастворимую в разбавленных кислотах [4].

По сведениям [5] структура образующегося при старении диоксида титана определяется условиями осаждения. При осаждении аммиаком из солянокислых растворов при $pH < 2$ диоксид титана имеет структуру рутила, при $pH 2-5$ – структуру анатаза. При $pH > 7$ осадки диоксида титана рентгеноаморфные.

Известно [6], что температурный режим воздействия на твердые тела влияет на их кристаллическую структуру. В связи с этим представляет практический интерес исследование влияния термической обработки гидратированного оксида титана на свойства образующегося оксида титана.

В работе [7] термографическим методом анализа исследовали процесс обезвоживания ортотитановой кислоты $TiO_2 \cdot 2H_2O$. На кривой ДТА зафиксировано два экзотермических эффекта – при 500 и 690 °С. Рентгенофазовым методом анализа установлено, что при 500 °С образуется неустойчивая, менее выраженная модификация анатаза, образец после прокалики при 700 °С содержит смесь анатаза и рутила, а при прокалике при 900 °С образец содержит монофазу рутила.

По данным [8] при переработке титановых шлаков аммиачным способом образуется титанат аммония, при прокалике которого при 350 °С в течение 4 ч образуется пигментный диоксид титана в форме анатаза с размером частиц <44-37 мкм.

Экспериментальные результаты [9] по разложению титанового шлака растворами гидроксида натрия с последующей трансформацией титаната натрия в ортотитановую кислоту H_4TiO_4 воздействием раствором серной кислоты при $pH 0,3$, температуре 105 °С в течение 5 ч показали, что прокалика полученного продукта при 450 °С обусловила образование анатаза с размером частиц 0,5-1,0 мкм.

Другой способ получения пигментного диоксида титана из богатого титанового шлака [10] включает разложение шлака в плаве гидроксида натрия. Образующийся титанат натрия растворяют в серной кислоте. После очистки из раствора термогидролизом выделяют осадок метатитановой кислоты H_3TiO_3 , который прокаливают при 800 °С с получением хорошо раскристаллизованного анатаза со средним размером частиц около 0,2 мкм.

По новой технологии для промышленного получения качественного пигментного диоксида титана [11] спек титанового шлака с гидроксидом натрия после водного выщелачивания растворяли

в соляной кислоте, подвергали гидролизу при низкой температуре для выделения ортотитановой кислоты $TiO_2 \cdot 2H_2O$. Полученный осадок растворяли в 5M соляной кислоте. После экстракционного удаления железа с применением аминного экстрагента рафинат подвергали высокотемпературному гидролизу с получением метатитановой кислоты, которую прокаливали при 650 °С в течение 2 ч с получением пигментного диоксида титана в форме анатаза с размером сферических частиц 0,3-0,5 мкм.

Известен гидрометаллургический способ получения пигментного диоксида титана из ильменита [12], включающий выщелачивание руды раствором соляной кислоты, разделение титана и железа методом двухстадийной экстракции. На первой стадии с использованием фосфорорганического экстрагента, на второй – аминсодержащего экстрагента. Проводят гидролиз второго рафината, содержащего титан. После прокаливания продукта гидролиза в муфельной печи при 920 °С в течение 90 мин образуется кристаллический рутил. После размола получается пигментный диоксид титана с размером частиц около 250 нм.

Анализ научно-технической и патентной литературы показал, что на температурный режим прокали гидратированного оксида титана в значительной степени влияют не только условия термогидролиза, но и условия вскрытия исходного сырья, отделения титана от примесных компонентов (природа реагентов, температура ведения процессов и т.д.). Так, в приведенных выше исследованиях температура образования анатаза из продукта термогидролиза варьируется от 450 до 800 °С.

Цель работы – исследование фазовых превращений в процессе дегидратации гидратированного оксида титана.

Экспериментальная часть.

Материал. Гидратированный оксид титана получен при переработке некондиционного титанового шлака путем сплавления с содой, с последующим водным выщелачиванием хрома и других водорастворимых примесей, солянокислотным выщелачиванием железа и марганца, очисткой от кремния. Химический состав продукта приведен в таблице.

Содержание основных компонентов в гидратированном оксиде титана, мас. %

The content of the main components in the hydrated titanium oxide, % of weight

TiO ₂	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Fe	Zn	H ₂ O
91,31	0,014	0,167	0,005	0,005	1,622	0,008	0,008	0,004	5,45

Согласно расчетам, основанных на данных рентгенофлуоресцентного метода анализа, содержание кристаллизационной воды в образце составляет 5,45 мас. %. Гидрат диоксида титана можно представить формулой $TiO_2 \cdot 0,35H_2O$.

Методы анализа. Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляли на спектрометре с волновой дисперсией Venus 200 PANalytical B.V. (PANalytical B.V., Голландия). Термический анализ выполняли с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter. Обработка результатов производилась посредством программного обеспечения NETZSCH Proteus.

Методика эксперимента. При проведении термического анализа из печного пространства откачивался воздух (уровень достигаемого вакуума 92 %) с последующей продувкой инертного газа со скоростью 10 и 15 °С/мин в атмосфере высокоочищенного аргона. Объем поступающего газа – 60 см³/мин.

При проведении экспериментов основное внимание уделено определению температур эффектов, а также фазовому анализу исследуемого образца.

Термическое исследование образца проводили в нескольких режимах:

- режим ТГ с использованием ТГ-держателя проб, со скоростью нагрева 10 °С/мин. Масса навески пробы 0,741 г. В этом режиме основным параметром является изменение массы навески. Кривая ДТА получается математическим путем. Такой подход позволил увеличить массу навески, что, в свою очередь, помогло выявлению дополнительных проявлений на термических кривых;

- режим ДТА/ТГ с использованием ДТА/ТГ-держателя проб, со скоростью нагрева 15 °С/мин. Величина массы навески составила 0,123 г;

- режим ДТА/ТГ с использованием ДТА/ТГ-держателя проб, со скоростью нагрева 15 °С/мин. С целью получения большого объема информации навеску образца массой 0,307 г уплотняли в тигле и нагревали.

Высокотемпературную дегидратацию проводили в муфельной печи «SNOL-1300» (Литва) с автоматическим контролем температуры. Точность измерения температуры составляла 5 °С.

Результаты и обсуждение. На рисунке 1 представлена дериватограмма, полученная в условиях первого режима измерений.

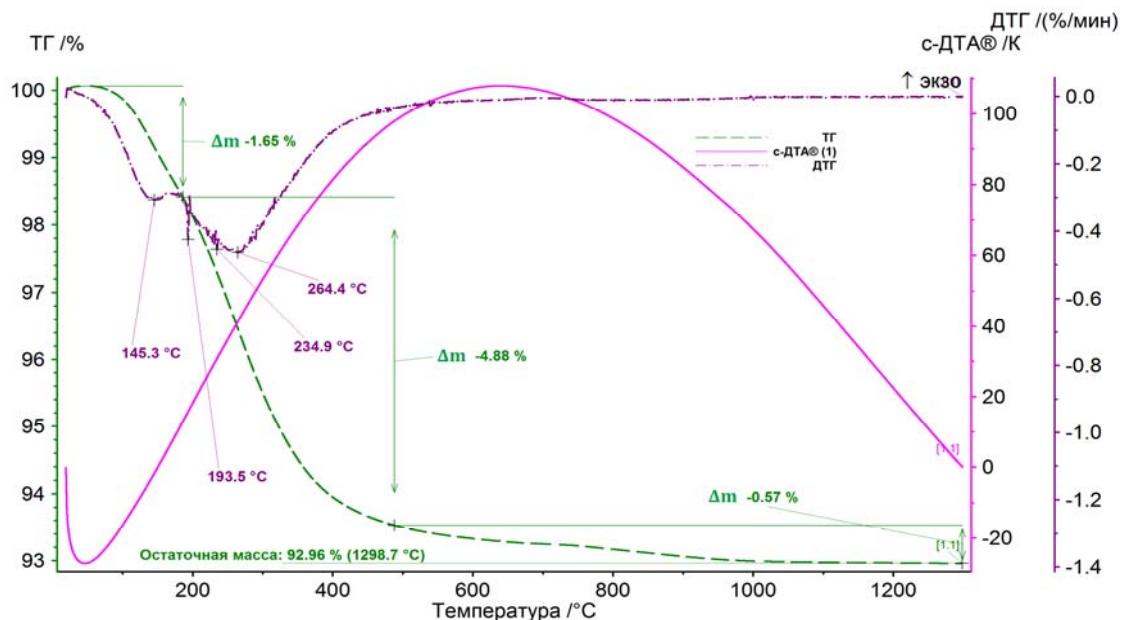


Рисунок 1 – Дериватограмма гидратированного диоксида титана, полученная в режиме ТГ

Figure 1 – Thermogram of hydrated titanium dioxide obtained in thermogravimetric mode

На кривой ДТГ зафиксированы интенсивные минимумы при 145,3 °С и при 264,4 °С. Дополнительно, на ниспадающей ветви последнего минимума наблюдаются слабые минимумы при 193,5 и 234,9 °С. В области развития минимума 145,3 °С происходит удаление хлороводорода HCl, сопровождающееся потерей 1,65 % массы образца, а при 264,4 °С – интенсивное выделение кристаллизационной воды.

На рисунке 2 приведена дериватограмма образца гидратированного оксида титана, полученная в режиме ДТА/ТГ.

На кривой ДТА (рисунок 2) проявился эндотермический эффект с максимальным развитием при 149,3 °С, а также экзотермические эффекты с пиками при 475,9 и 797 °С. На кривой ДТГ зафиксированы два минимума при 140,8 и 262,9 °С. На кривой dDTA наблюдаются слабые эндотермические эффекты с максимальным развитием при 181, 219,4 и 643,2 °С.

Эндоэффект при 149,3 °С характеризует выделение хлороводорода в газовую фазу, на кривой ДТГ данному процессу соответствует минимум при 140,8 °С.

Дегидратация образца отражена минимумом на кривой ДТГ при 262,9 °С. При этом имеет место перестройка кристаллической решетки и экзотермический эффект при 475,9 °С отражает кристаллизацию анатаза, который претерпевает полиморфное превращение α -формы в β -форму (эндотермический эффект при 643,2 °С).

Дальнейшее нагревание пробы способствует переходу структуры продукта в рутил, кристаллизация которого характеризуется экзоэффектом при 797 °С.

Известно [9], что в титановом шлаке основное количество титана присутствует в четырехвалентном состоянии, значительно меньше в двух- и трехвалентном.

Наличие оксидов титана низшей валентности в исследуемом образце подтверждают эндотермические эффекты на кривой dDTA. Так, максимум при 181 °С связан с полиморфным превращением α -Ti₂O₃ в β -Ti₂O₃ [1].

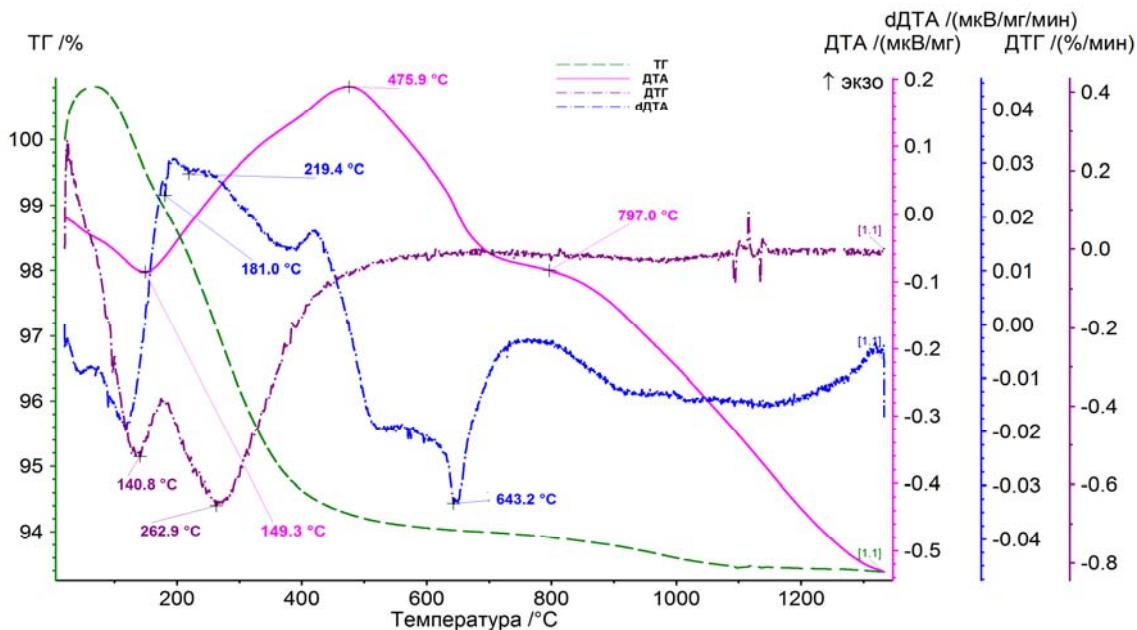


Рисунок 2 – Дериватограмма гидратированного диоксида титана, полученная в режиме ДТА/ТГ

Figure 2 – Thermogram of hydrated titanium dioxide obtained in differential thermal analysis/thermogravimetric mode

На рисунке 3 приведена дериватограмма гидратированного оксида титана, полученная в режиме ДТА/ТГ с уплотнением в тигле навески образца.

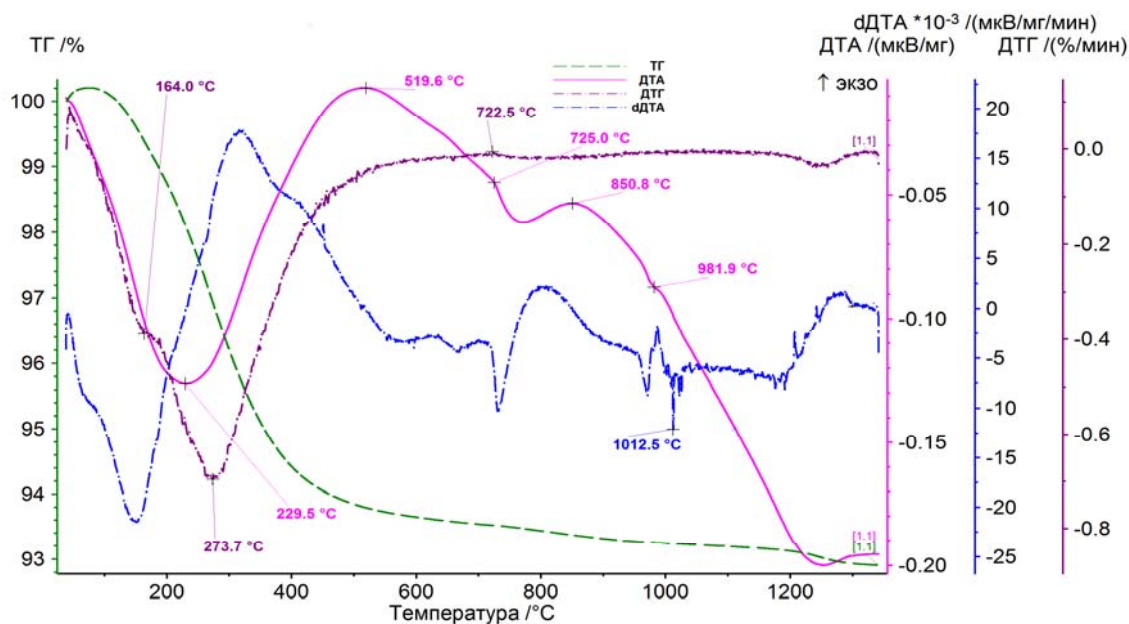


Рисунок 3 – Дериватограмма образца гидратированного диоксида титана

Figure 3 – Thermogram of hydrated titanium dioxide sample

На полученных термических кривых выявлены дополнительные эффекты. Так, помимо экзотермических эффектов на кривой ДТА, отражающих кристаллизацию анатаза и рутила (519,6 °С, 850,8 °С), наблюдается экзотермический эффект с пиком при 725 °С, сопровождающийся небольшим увеличением массы навески, о чем свидетельствует слабый максимум при 722,5 °С на кривой ДТГ, что характеризует процесс окисления низковалентного титана. Также на кривой ДТА зафик-

сирован эндотермический эффект с экстремумом при 981,9 °С. Это значение близко к значению температуры полиморфного превращения для TiO ($\alpha \rightarrow \beta$) и дает основание предполагать наличие упомянутой фазы в исследуемой пробе. На кривой dDTA присутствует эндотермический эффект с экстремумом при 1012,5 °С, относящийся к переходу брукита в рутил [1]. Согласно [2] это превращение относится к медленным превращениям, но при температурах выше 800 °С, используя флюсы, можно добиться высоких скоростей превращения. Показано, что присутствие в атмосфере в процессе нагрева хлороводорода приводит к быстрому переходу брукита в рутил.

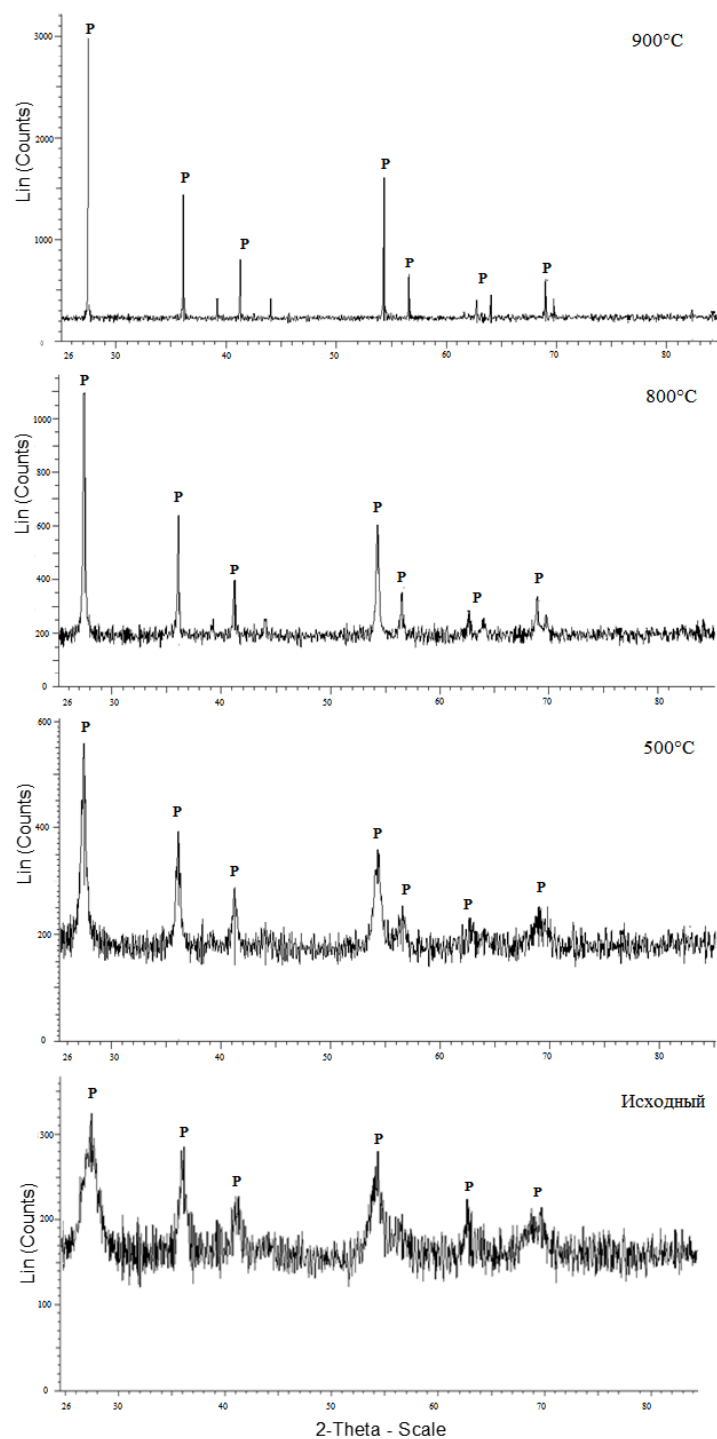


Рисунок 4 – Дифрактограммы исходного гидратированного оксида титана и продуктов дегидратации

Figure 4 – Thermograms of initial hydrated titanium oxide and dehydration product

Надо отметить, что в пробе испытуемого образца присутствует соляная кислота, которая выделяется в газовую фазу при нагревании и ускоряет превращение брукита в рутил при температуре 1012,5 °С.

Анализ полученных результатов показал, что в исследуемом образце присутствуют гидраты оксидов титана в различной степени окисления. Такой вывод подтверждается видом продукта дегидратации после нагрева до 1300 °С в среде аргона, поверхностный слой которого окрашен в бледно-фиолетовый цвет, характерный для Ti_2O_3 [1]. Затем наблюдается полоска желтого цвета. Основная масса огарка – белого цвета. По данным [1,3] желтый цвет характерен для TiO , а белый – для рутила TiO_2 .

Таким образом, при прокатке гидратированного продукта в атмосфере инертного газа образуется рутил с примесью смеси оксидов титана низшей валентности окрашенных в различные цвета, что значительно снижает качество пигмента.

Следовательно, для получения монофазного диоксида титана, например рутила, прокатку гидратированного оксида титана необходимо проводить в окислительной атмосфере.

С целью исследования влияния температуры прокатки на получение кристаллического рутила проведена серия экспериментов в интервале температур 500-1250 °С.

Результаты рентгенофазового анализа показали (рисунок 4), что исходный продукт представлен слабо раскристаллизованным, почти аморфным гидратированным рутилом.

Прокаливание исходного продукта при 500 °С в течение 2 ч привело к более значительному обезвоживанию. Сокращение площади пиков на дифрактограмме продукта прокатки при 800 °С характеризует возрастание степени кристаллизации рутила.

Дегидратация, проведенная при 900 °С, позволяет получать хорошо раскристаллизованный рутил.

Дифрактограмма продукта прокатки при 1250 °С полностью совпадает с дифрактограммой продукта прокатки при 900 °С.

Выводы. Исследования показали, что структура продукта, полученного в результате прокатки гидратированного оксида титана, зависит не только от температуры, но и от того в какой атмосфере проводится процесс дегидратации. Для получения хорошо раскристаллизованного монофазного рутила необходимо проводить прокатку в окислительной атмосфере при температуре 900 °С.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Физико-химические свойства окислов. Справочник. – М.: Metallurgiya. 1978. – 472 с.
- [2] Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Шахов А.С. Химическая термодинамика в цветной металлургии. – М.: Metallurgizdat, 1963. – Т. 3. – 283 с.
- [3] Справочник химика. – М.: Химия, 1964. – Т. 2. – 1168 с.
- [4] Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1973. – 584 с.
- [5] <http://chem.eurohim.ru>
- [6] Кауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. – М.: ИЛ, 1962. – Ч. 1. – 423 с.
- [7] Ивашенцев Я.И., Корытцева Л.Н., Черепанова В.Я. Исследование влияния термической обработки на реакционную способность оксидов титана, циркония и гафния // Журнал прикладной химии. – 1979. – № 6. – С. 1399-1401.
- [8] Nayl A.A., Ismail I.M., Aly H.F. Ammonium hydroxide decomposition of ilmenite slag // Hydrometallurgy 98. – 2009. – P. 196-200
- [9] Tianyan Xue., Lina Wang, Tao Qi, Jinglong Chu, Jingkui Qu, Changhou Liu. Decomposition kinetic of titanium slag in sodium hydroxide system // Hydrometallurgy 95. – 2009. – P. 22-27.
- [10] Desheng Chen, Longsheng Zhao, Yahui Liu, Tao Qi, Jianchong Wang, Lina Wang. A novel process for recovery of iron, titanium, and vanadium from titanomagnetite concentrates: NaOH molten salt roasting and water leaching processes // Journal of Hazardous Materials. – 2013. – № 244-245. – P. 588– 595
- [11] Scott Middlemas, Z. Zak Fang, Peng Fan. A new method for production of titanium dioxide pigment // Hydrometallurgy. – 2013. – № 131-132. – P. 107-113
- [12] Pat. US6375923 B1 Processing titaniferous ore to titanium dioxide pigment // Duyvesteyn W., Sabachy B., Verhulst D., P West-Sells P.G., Spittler T.M., Vince A., Burkholder J.R., Paulus B.J., Huls M. publ. 23.04.2002.

REFERENCES

- [1] Fiziko-khimicheskie svoystva okislov. Spravochnik. M.: Metallurgiya. 1978. 472 p. (in Russ.).
- [2] Gerasimov Ya.I., Krestovnikov A.N., Shahov A.S. Khimicheskaya termodinamika v tsvetnoy metallurgii. M.: Metallurgizdat, 1963. Vol. 3. 283 p.

- [3] Spravochnik khimika. M.: Khimiya, **1964**. Vol. 2. 1168 p. (in Russ.).
- [4] Alekseev V.N. Kurs kachestvennogo khimicheskogo polumikroanaliza. M.: Khimiya, **1973**. 584 p. (in Russ.).
- [5] <http://chem.eurohim.ru>
- [6] Kauffe K. Reakcii v tverdykh telakh i na ikh poverkhnosti. M.: IL, **1962**. Ch. 1. 423 p. (in Russ.).
- [7] Ivashentsev Ja.I., Koryttseva L.N., Cherepanova V.Ya. Issledovanie vliyaniya termicheskoy obrabotki na reakcionnyuyu sposobnost' oksidov titana, tsirkoniya i gafniya // Zhurnal prikladnoj khimii. **1979**. N 6. P. 1399-1401 (in Russ.).
- [8] Nayl A.A., Ismail I.M., Aly H.F. Ammonium hydroxide decomposition of ilmenite slag // Hydrometallurgy **98**. **2009**. P. 196-200.
- [9] Tianyan Xue., Lina Wang, Tao Qi, Jinglong Chu, Jingkui Qu, Changhou Liu. Decomposition kinetic of titanium slag in sodium hydroxide system // Hydrometallurgy **95**. **2009**. P. 22-27.
- [10] Desheng Chen, Longsheng Zhao, Yahui Liu, Tao Qi, Jianchong Wang, Lina Wang. A novel process for recovery of iron, titanium, and vanadium from titanomagnetite concentrates: NaOH molten salt roasting and water leaching processes // Journal of Hazardous Materials. **2013**. N 244-245. P. 588-595.
- [11] Scott Middlemas, Z. Zak Fang, Peng Fan. A new method for production of titanium dioxide pigment // Hydrometallurgy. **2013**. N 131-132. P. 107-113
- [12] Pat. US 6375923 B1 Processing titaniferous ore to titanium dioxide pigment. Duyvesteyn W., Sabachy B., Verhulst D., P West-Sells P.G., Spitler T.M., Vince A., Burkholder J.R., Paulus B.J., Huls M. publ. **23.04.2002**.

М. А. Найманбаев, Н. Г. Лохова, М. Н. Квятковская, Ж. А. Балтабекова, А. Е. Баркытова

Металлургия және кен байыту институты, Алматы, Қазақстан

ГИДРАТТЫ ДИОКСИД ТИТАНЫНЫҢ ТЕРМОӨНДЕУ ПРОЦЕССИ КЕЗІНДЕГІ ФАЗАЛЫҚ ӨЗГЕРІСІ

Аннотация. Диоксид титан өедірісінде басты әдістерінің бірі болып күкірт және тұз қышқылы ерітінділерінің термогидролизі және гидраттық диоксид титанын күйдіру болып табылады. Гидратты титан оксидін күйдіру барысында температуралық режиміне тек термогидролиз процесі ғана емес, сонымен қатар бастапқы шикізатты алу, титанды қосалқы компоненттерден бөліп алу шарттары әсер етеді, сондықтан гидраттық титан оксидін дегидраттау процесінде фазалық өзгерістерін зерттеу жұмыстары жүргізілді. Зерттелген жұмыста төмен сапалы титан шлагы қышқылдық әдіспен алынып, сусыздандырылған титан оксид гидратының термиялық және рентгенофазалық анализдері көрсетілген. Термиялық анализбен анықталғаны: бірінші этапта гидратты өнімді 235-264 °C температурада инертті газ атмосферасында жүргізген кезде кристалдық судың жойылуы, ал 475,9 °C-та анатаздың пайда болуы байқалып, 797 °C-та рутилге айналады. 1012,9 °C-та брукиттің рутилге айналғаны байқалған. Термиялы анализ барысында оксидінің төменгі валенттілігі анықталды. 181 °C аралығында Ti₂O₃ байқалғаны анықталды, ал 981,9 °C аралығында пигменттің сапасын төмендететін TiO оксиді байқалды. Күйіндінің сырттай көрінісімен жоғарғы қабаты күлгін түске боялып, сары түсті сызығы көрінді. Рутилдің түсі өзіне лайық ақ түс болып табылады. Күмәнсіз, әртүрлі түсті қоспалар пигментті титан диоксидінің сапасын түсіреді. Гидратталған титан оксидін оттекті атмосферада сусыздандыру процессін жүргізе отырып, рентгенофазалы анализ көрсеткіші бойынша 500 °C-та әлсіз кристаллдардың ыдырау өнімінің бөлшекті дегидратациясы бақалды. Күйдіру процесінің температурасын 900 °C-қа дейін көтеру кристаллды рутилдің пайда болуына алып келеді.

Түйін сөздер: гидратталған титан оксиді, дегидратация, термиялы анализ, рентгенофазалы анализ, күйдіру, рутил.

**Publication Ethics and Publication Malpractice
in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan**

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

ISSN 2518-170X (Online), ISSN 2224-5278 (Print)

<http://geolog-technical.kz/index.php/kz/>

Верстка Д. Н. Калкабековой

Подписано в печать 11.07.2017.

Формат 70x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.

18,2 п.л. Тираж 300. Заказ 4.