



исследовательская группа

Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов,
металлургии и химической промышленности

Обзор рынка диоксида титана в СНГ и прогноз его развития в условиях финансового кризиса

*Издание 4-ое
дополненное и переработанное*

Демонстрационная версия

**Москва
июль, 2009**

СОДЕРЖАНИЕ

АННОТАЦИЯ.....	9
ВВЕДЕНИЕ.....	10
I. Технология производства диоксида титана и используемое в промышленности сырье	13
I.1. Способы получения диоксида титана	13
I.1.1. Сульфатный способ.....	13
I.1.2. Хлорный (хлоридный) способ.....	17
I.2. Основные виды сырья для получения диоксида титана.....	21
I.3. Направления и объемы поставок сырья для производства диоксида титана в СНГ	27
II. Производство диоксида титана	29
II.1. Мировое производство диоксида титана.....	29
II.1.1. Мировые мощности по выпуску диоксида титана	29
II.1.2. Производство диоксида титана в мире.....	34
II.2. Качество выпускаемого в СНГ диоксида титана.....	35
II.3. Объемы производства диоксида титана в странах СНГ	38
II.4. Основные предприятия-производители диоксида титана в СНГ	41
II.5. Текущее состояние крупнейших производителей диоксида титана в СНГ.....	42
II.5.1. ЗАО "Крымский Титан" (Армянск, Автономная Респ. Крым, Украина)	42
II.5.2. ОАО "Сумыхимпром" (Сумы, Украина).....	54
II.5.3. ОАО "Соликамский магниевый завод" (Соликамск, Пермский край, РФ).....	62
II.5.4. Прочие предприятия, располагающие мощностями по производству диоксида титана	65
II.6. Проекты по созданию мощностей для производства диоксида титана в России.....	67
III. Экспорт и импорт диоксида титана в СНГ	69
III.1. Экспорт и импорт диоксида титана в России	69
III.1.1. Объемы экспорта-импорта диоксида титана РФ.....	69
III.1.2. Основные направления, тенденции и особенности экспортно-импортных поставок в России	71
III.2. Экспорт и импорт диоксида титана на Украине.....	80
III.2.1. Объемы экспорта-импорта диоксида титана Украиной, тенденции и особенности поставок.....	80
III.2.2. Направления экспорта-импорта диоксида титана Украиной	82
IV. Обзор цен на диоксид титана	86
IV.1. Мировые цены на диоксид титана	86
IV.2. Внутренние цены на диоксид титана в России	88
IV.3. Российские среднегодовые импортные цены на диоксид титана	90

IV.4. Внутренние цены на диоксид титана на Украине	92
IV.5. Украинские экспортно-импортные цены на диоксид титана	93
V. Потребление диоксида титана	94
V.1. Мировое потребление диоксида титана	94
V.2. Потребление диоксида титана в России	96
V.2.1. <i>Баланс потребления диоксида титана в России</i>	96
V.2.2. <i>Структура потребления диоксида титана в России</i>	98
V.3. Потребление диоксида титана на Украине	100
V.4. Основные отрасли-потребители диоксида титана в России и предприятия-потребители	103
V.4.1. <i>Лакокрасочная промышленность</i>	103
V.4.2. <i>Производство пластиков и полимеров</i>	110
V.4.3. <i>Прочие направления применения диоксида титана</i>	112
VI. Прогноз производства и потребления диоксида титана	114
VI.1. Прогноз производства диоксида титана в СНГ	114
VI.2. Прогноз потребления диоксида титана в России	115
Приложение 1. Адресная книга основных предприятий-производителей диоксида титана в СНГ	117
Приложение 2. Адресная книга основных российских потребителей диоксида титана.....	117

СПИСОК ТАБЛИЦ

- Таблица 1: Основные месторождения титановых минералов в СНГ
- Таблица 2: Состав ильменитового концентрата коренных месторождений титансодержащих руд Амурской обл. в РФ, % масс.
- Таблица 3: Поставки титансодержащего сырья предприятиям СНГ в 2002-2008 гг., тыс. т
- Таблица 4: Производственные мощности мировых лидеров по выпуску диоксида титана в 2008 г., тыс. т, %
- Таблица 5: Требования к качеству пигментного диоксида титана (ГОСТ 9808-84)
- Таблица 6: Марки выпускаемого предприятиями СНГ диоксида титана
- Таблица 7: Требования к качеству непигментного диоксида титана
- Таблица 8: Производство диоксида титана предприятиями СНГ в 1999-2008 гг., тыс. т
- Таблица 9: Производители диоксида титана в СНГ и их мощности
- Таблица 10: Основные технические показатели и области применения марок диоксида титана, выпускаемых ЗАО "Крымский Титан"
- Таблица 11: Крупнейшие поставщики сырья для производства диоксида титана в ЗАО "Крымский Титан"
- Таблица 12: Экспорт диоксида титана ЗАО "Крымский Титан" в 2004-2008 гг., т, %
- Таблица 13: Основные финансовые показатели ЗАО "Крымский Титан" в 2005-2008 гг., млн \$
- Таблица 14: Основные технические показатели и области применения марок диоксида титана, выпускаемых ОАО "Сумыхимпром"
- Таблица 15: Экспорт диоксида титана ОАО "Сумыхимпром" в 2004-2008 гг., т, %
- Таблица 16: Основные финансовые показатели ОАО "Сумыхимпром" в 2005-2008 гг. и 1 кв. 2009 г., млн \$
- Таблица 17: Физико-химические показатели диоксида титана производства ОАО "Соликамский магниевый завод"
- Таблица 18: Российский импорт по позиции "диоксид титана" (код 2823) в 1998-2008 гг. и 5 мес. 2009 г., т
- Таблица 19: Российский импорт по позиции "пигменты и препараты, содержащие диоксид титана" (код 32061) в 1998-2008 гг. и 5 мес. 2009 г., т
- Таблица 20: Основные зарубежные компании-поставщики диоксида титана в Россию в 2003-2008 гг., тыс. т, %
- Таблица 21: Основные российские компании-импортеры диоксида титана в 2005-2008 гг., т, %
- Таблица 22: Внешняя торговля диоксидом титана на Украине, доля экспорта в производстве в 2000-2008 гг., тыс. т, %
- Таблица 23: Экспорт диоксида титана украинскими предприятиями в 2004-2008 гг., тыс. т, %

- Таблица 24: Экспорт Украины по позиции "пигменты и препараты, содержащие диоксид титана" (код 32061) по направлениям поставок в 2002-2008 гг., т
- Таблица 25: Поставки украинского диоксида титана в страны СНГ в 2002-2008 гг., т
- Таблица 26: Основные предприятия-потребители украинского диоксида титана в СНГ* в 2005-2008 гг., т
- Таблица 27: Цены на диоксид титана в РФ, устанавливаемые его производителями в СНГ в 2004-2008 гг., тыс. руб./т (с учетом НДС)
- Таблица 28: Цены на диоксид титана, поставляемый на российский рынок ОАО "Радиян", в мае 2008г. и июле 2009 г., руб./т с НДС
- Таблица 29: Основные финансовые показатели импорта диоксида титана (код 32061) РФ в 2004-2008 гг., \$, \$/т
- Таблица 30: Цены на диоксид титана на Украине, устанавливаемые его производителями в 2004-2008 гг., грн/т (с учетом НДС)
- Таблица 31: Объем потребления диоксида титана в России в 1999-2008 гг., тыс. т
- Таблица 32: Структура потребления импортного диоксида титана в России в 2006-2008 гг., т, %
- Таблица 33: Основные показатели рынка диоксида титана на Украине в 1999-2008 гг., тыс. т
- Таблица 34: Производство ЛКМ по предприятиям России в 2004-2008 гг., тыс. т

СПИСОК РИСУНКОВ

- Рисунок 1: Принципиальная схема получения диоксида титана из ильменитового концентрата сульфатным способом
- Рисунок 2: Принципиальная схема получения диоксида титана в процессе переработки сфенового концентрата
- Рисунок 3: Структура сырьевой базы мирового производства диоксида титана в 2007-2008 гг., %
- Рисунок 4: Региональная структура распределения мировых производственных мощностей по выпуску диоксида титана в 2008 г., %
- Рисунок 5: Производство диоксида титана на Украине в 1992-2008 гг., тыс. т
- Рисунок 6: Доли стран-производителей диоксида титана в общем его производстве в СНГ в 1999-2008 гг., %
- Рисунок 7: Схема производственных процессов ЗАО "Крымский Титан"
- Рисунок 8: Технологическая схема производства диоксида титана сульфатным способом в ЗАО "Крымский Титан"
- Рисунок 9: Динамика производства диоксида титана в ЗАО "Крымский Титан" в 1998-2008 гг., тыс. т
- Рисунок 10: Поквартальная динамика экспорта диоксид титана ЗАО "Крымский Титан" в 2007-2008 гг., тыс. т
- Рисунок 11: Географическая структура экспорта диоксида титана производства ЗАО "Крымский Титан" в 2008 г., %
- Рисунок 12: Марочная структура экспорта диоксида титана производства ЗАО "Крымский Титан" в 2008 г., %
- Рисунок 13: Динамика производства диоксида титана в ОАО "Сумыхимпром" в 1998-2008 гг., тыс. т
- Рисунок 14: Поквартальная динамика экспорта диоксид титана ОАО "Сумыхимпром" в 2007-2008 гг., тыс. т
- Рисунок 15: Географическая структура экспорта диоксида титана производства ОАО "Сумыхимпром" в 2008 г., %
- Рисунок 16: Марочная структура экспорта диоксида титана производства ОАО "Сумыхимпром" в 2008 г., %
- Рисунок 17: Динамика производства диоксида титана в ОАО "Соликамский магниевый завод" в 1998-2008 гг., тыс. т
- Рисунок 18: Динамика импорта диоксида титана Россией в 1995-2008 гг., тыс. т
- Рисунок 19: Поквартальная динамика российского импорта по позиции "пигменты и препараты, содержащие диоксид титана" (код 32061) в 2007-2009 гг., тыс. т
- Рисунок 20: Доля Украины в импорте диоксида титана Россией в 1995-2008 гг. и за 5 мес. 2009 г., %
- Рисунок 21: Географическая структура российского импорта диоксида титана и пигментов на его основе в 2006-2008 гг., %
- Рисунок 22: Доли иностранных компаний-поставщиков диоксида титана в общем объеме импорта РФ в 2008 г., %

- Рисунок 23: Динамика производства, экспорта-импорта диоксида титана на Украине в 1995-2008 гг., тыс. т
- Рисунок 24: Географическая структура экспорта Украины в 2006-2008 гг., %
- Рисунок 25: Динамика среднеимпортных цен России по позиции "пигменты и препараты, содержащие диоксид титана" (код 32061) в 1998-2008 гг., \$/т
- Рисунок 26: Динамика среднеэкспортных и среднеимпортных цен на диоксид титана (код 32061) на Украине в 2004-2008 гг., \$/т
- Рисунок 27: Потребление диоксида титана на душу населения в мире в 2007-2008 гг., кг
- Рисунок 28: Динамика производства, "кажущегося" потребления, импорта диоксида титана в России в 1997-2008 гг., тыс. т
- Рисунок 29: Структура потребления диоксида титана в РФ по областям применения в 2008 г., %
- Рисунок 30: Динамика производства, "кажущегося" потребления, экспорта-импорта диоксида титана на Украине в 2000-2008 гг., тыс. т
- Рисунок 31: Динамика производства лакокрасочных материалов в России в 1995-2008 гг., тыс. т
- Рисунок 32: Структура производства ЛКМ по предприятиям в РФ в 2008 г., %
- Рисунок 33: Региональная структура производства ЛКМ в РФ в 2008 г., %
- Рисунок 34: Динамика российского производства изделий из пластмасс в 2005-2008 гг. и 1 пол. 2009 г., тыс. т
- Рисунок 35: Прогноз производства диоксида титана в СНГ и потребления в России на период до 2015 г., тыс. т

АННОТАЦИЯ

Настоящий отчет посвящен исследованию текущего состояния рынка диоксида титана в СНГ и прогнозу его развития. Отчет состоит из 6 частей, содержит 117 страниц, в том числе 34 таблицы, 35 рисунков и 2 приложения.

В первой главе отчета приведены сведения о методах получения диоксида титана и используемом в промышленности сырье, рассмотрены направления и объемы поставок сырья его производителям.

Вторая глава отчета посвящена анализу производства диоксида титана за период с 1998 по 2008 гг. в СНГ. В разделе приведены данные об объемах производства, прослежена динамика выпуска этой продукции по предприятиям Украины и России, рассмотрено текущее состояние производителей диоксида титана в СНГ. Приведены данные об имеющейся сырьевой базе, объемах производства, планах по развитию предприятий, а также данные об объемах и направлениях поставок продукции за последние годы.

В третьей главе рассмотрены внешнеторговые операции с диоксидом титана в РФ и на Украине с анализом объемов и направлений экспортно-импортных поставок.

Четвертая глава посвящена рассмотрению динамики цен на диоксид титана на внутреннем и внешнем рынках.

Пятая часть описывает рынок потребления диоксида титана в РФ и на Украине. Здесь подробно анализируется структура потребления продукта, баланс "производство-потребление". Дан обзор основных отраслей, потребляющих диоксид титана.

В шестой главе отчета приводится прогноз развития рынка диоксида титана на период до 2015 г. в условиях экономического кризиса.

В приложениях приведены адреса и контактная информация основных предприятий-производителей диоксида титана в СНГ и российских предприятий-потребителей диоксида титана.

Эта работа является "кабинетным" исследованием, для ее написания были проанализированы многочисленные источники информации, прежде всего данные государственных органов – Федеральной службы государственной статистики РФ, Госкомстата Украины (показатели производства продукции), ОАО "РЖД" (статистика железнодорожных перевозок), Федеральной таможенной службы РФ и ГТК Украины (данные по внешнеторговым операциям). Также были привлечены данные предприятий, использована база данных "Инфолайн".

Все это позволило авторам выявить картину состояния рынка диоксида титана в СНГ/России и его перспективы.

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана (двуокись титана, оксид титана (IV), титановые белила, пищевой краситель E171. Англоязычные названия: titanium dioxide и, менее правильное, хотя тоже используемое – titanium oxide) по химическому составу соответствует формуле TiO_2 .

Чистый диоксид титана – это бесцветное твердое кристаллическое вещество, в тонкораздробленном состоянии – белый порошок. Несмотря на бесцветность, в больших количествах хорошо очищенный TiO_2 – самый стабильный (нелетучий, нерастворимый в кислотах, щелочах и растворах при нормальных условиях) из всех известных белых пигментов (практически не поглощает никакого падающего света в видимой области спектра).

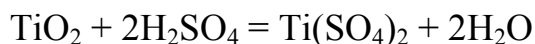
К **физическим свойствам** TiO_2 также относится появление желтизны после нагревания и обесцвечивание после охлаждения. Диоксид титана полиморфен и существует в виде нескольких кристаллических модификаций. В зависимости от специфики строения кристаллической решетки в природе встречается анатаз или октаэдрит (тетрагональная сингония), рутил (кубическая сингония) и брукит (ромбическая сингония). Следует отметить, что брукит в природе встречается редко и почти не производится промышленно. Анатазная форма существенно уступает по производству рутильной, так как хуже рассеивает свет (примерно на 30%) и менее атмосферостойка (хуже защищает от УФ лучей).

Основой структур этих модификаций являются октаэдры TiO_6 , причем каждый ион Ti^{4+} окружен шестью ионами O^{2-} . В свою очередь каждый ион кислорода принадлежит трём октаэдрам. Однако кристаллы рутила имеют более плотную упаковку ионов по сравнению с анатазом.

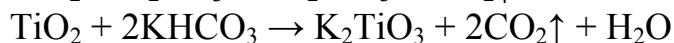
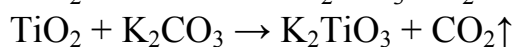
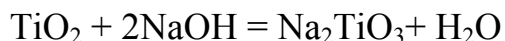
В результате более сильного взаимного притяжения ионов в молекулах рутила данная модификация обладает большей твердостью (абразивностью), более высокими показателем преломления (2,55 – у анатаза и 2,7 – у рутила) и диэлектрической постоянной. Плотность при 20°C для рутила – 4,235 г/см³, для анатаза – 4,05 г/см³, для брукита – 4,1 г/см³.

$T_{пл.}$ рутила – 1870°C; $T_{кип.}$ рутила – 2500°C; $T_{разл.}$ рутила – 2900°C. Температуры плавления, кипения и разложения для других модификаций не указаны, т.к. при нагревании и анатаз, и брукит необратимо превращаются в рутил (температуры перехода соответственно 400-1000°C и около 750 C).

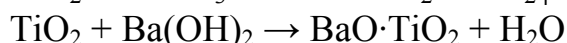
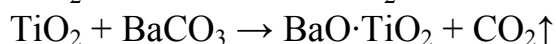
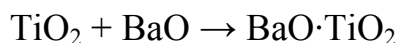
По своим **химическим свойствам** TiO_2 относится к *амфотерным оксидам*, то есть проявляет как кислотные, так и основные свойства. TiO_2 практически не растворяется в воде, разбавленных растворах щелочей и минеральных кислотах, кроме плавиковой и концентрированной серной, в которой он медленно растворяется с образованием соответствующего сульфата:



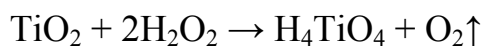
В концентрированных растворах щелочей, карбонатов или гидрокарбонатов образуются *титанаты* – соли титановой кислоты (амфотерного гидроксида титана $\text{TiO}(\text{OH})_2$):



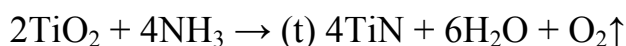
При сплавлении TiO_2 с оксидами, гидроксидами и карбонатами образуются двойные оксиды:



Реагируя с перекисью водорода, диоксид титана дает *ортотитановую кислоту*:



При нагревании TiO_2 с аммиаком образуется *нитрид титана*:



Сильными восстановителями, например, активными металлами (Ca, Mg, Na), углеродом или водородом при высокой температуре диоксид титана восстанавливается до низших оксидов. При нагревании с углеродом в атмосфере хлора образуется тетрахлорид титана TiCl_4 , что используется в промышленности для очистки титана от различных примесей.

Нагревание TiO_2 до 2200°C приводит сначала к отщеплению кислорода с образованием синего Ti_3O_5 (то есть $\text{TiO}_2 \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$), а затем и тёмно-фиолетового Ti_2O_3 .

Гидроксид $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от условий его осаждения может содержать переменное число связанных с титаном OH-групп. Полученный при невысоких температурах $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (альфа-форма) хорошо растворяется в разбавленных минеральных и сильных органических кислотах, но практически не растворяется в растворах щелочей, легко пептизируется с образованием устойчивых коллоидных растворов. После сушки на воздухе образует белый порошок плотностью $2,6 \text{ г/см}^3$, приближающийся по составу к формуле $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (метатитановая кислота).

Итак, диоксид титана отличается высокой реакционной устойчивостью к различным соединениям, в том числе и к токсичным, содержащимся в воздушной среде. Из-за своей инертности TiO_2 не токсичен и считается безопасным веществом. В составе упаковки он может контактировать с продуктами, а в определенных концентрациях его можно использовать и как пищевой краситель. В организм диоксид титана может поступать в виде

аэрозоля при вдыхании или при приеме внутрь. ПДК в воздухе рабочей зоны – 10 мг/м³.

Благодаря своим исключительно высоким техническим свойствам – разбеливающей способности, термо- и светостойкости – диоксид титана, как уже отмечалось, является наиболее широко распространенным белым пигментом. Поэтому **области применения** продукта в целом крайне разнообразны, однако подавляющая его часть традиционно используется при выпуске лакокрасочных материалов. При этом основной функцией диоксида титана в красках является придание им белого цвета, яркости, а также улучшение укрывистости (способности лакокрасочного материала перекрывать цвет окрашиваемой поверхности), защита покрытий от вредных ультрафиолетовых лучей, предотвращение старения плёнки и пожелтения покрашенных поверхностей. Для повышения стойкости покрытий к атмосферным воздействиям TiO₂ добавляется также в печатную краску.

Кроме того, диоксид титана применяется в целлюлозно-бумажной промышленности для отбеливания и улучшения укрывистости бумажной пульпы, при производстве покрывающих бумагу средств. В производстве синтетических волокон и тканей соединение используется для матирования скрученного волокна, в косметике – для защиты от ультрафиолетовой радиации в солнцезащитных кремах, для придания высокого отбеливающего и укрывистостного заглушающего эффекта зубной пасте, мылу и т.д.

Диоксид титана может быть использован как катализатор, фотокатализатор и как инертный базовый керамический материал для активных компонентов. Еще одна область применения – аналитическая и опытная хроматография жидкостей.

Другие сферы использования TiO₂ включают предохранение древесины (повышение атмосферостойкости с помощью оптической фильтрации вредной для древесины солнечной радиации), наполнение резины, стеклянных эмалей, стекла и стеклянной керамики, электрокерамики, а также производство сварочных флюсов, твердых сплавов, химических промежуточных соединений, материалов, используемых при высоких температурах (например, противопожарная защита печей с форсированной тягой), декоративного бетона (придание белизны цементной краске) и т.д.

Отдельно следует отметить диоксид титана высокой химической чистоты (99,999%) марки ОСЧ 7-5 (ТУ-6-09-01-640-84), который получают методом термического гидролиза и применяют в качестве эталона чистоты, в производстве оптически прозрачных стекол, в волоконной оптике, радиоэлектронике, для пьезокерамики, в медицинской и пищевой промышленности. Пищевая и фармацевтическая промышленность используют диоксид титана для придания отбеливающего и укрывистостного эффекта, для защиты цвета и упаковки (пластик) продукции от ультрафиолетового излучения.

I. Технология производства диоксида титана и используемое в промышленности сырье

I.1. Способы получения диоксида титана

Исходным сырьем для производства диоксида титана является продукция горно-обогатительных предприятий (титаносодержащий, чаще всего ильменитовый (FeTiO_3) концентрат). Существуют два промышленных способа получения TiO_2 :

1. Сульфатный или сернокислотный (из титаносодержащего концентрата);
2. Хлорный или хлоридный (из тетрахлорида титана);

Следует отметить, что обе формы пигмента диоксида титана – рутильная и анатазная – могут быть получены любым из этих способов.

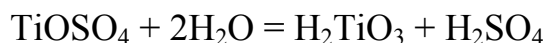
I.1.1. Сульфатный способ

Сульфатный способ был внедрен в промышленность в 1931 г. для производства анатазной формы диоксида титана, а в 1941 г. – рутильной формы. Технология производства диоксида титана этим методом основана на обработке ильменита (природная смесь различных оксидов, в основном четырехвалентного Ti и трехвалентного Fe) серной кислотой.

На первой стадии процесса ильменит измельчают, высушивают, а затем разлагают концентрированной серной кислотой. При этом степень разложения концентрата составляет 96-97%.

В результате получают смесь сульфата титана и сульфатов железа (II) и (III), которую охлаждают и разбавляют водой до определённой концентрации. Затем металлическим железом восстанавливают в растворе титанилсульфата трёхвалентное железо до двухвалентного. Полученный раствор отстаивают и подают на черную фильтрацию. В отфильтрованном растворе при охлаждении выкристаллизовывают железный купорос и отделяют его от маточного раствора на центрифугах. Побочный продукт производства (семиводный железный купорос) прокачивают до получения одноводного ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и измельчают, а раствор титанилсульфата упаривают до стандартной концентрации и отправляют на следующую стадию процесса – гидролиз.

Гидролиз раствора сульфатных солей титана проводят методом введения зародышей (их готовят, осаждая $\text{Ti}(\text{OH})_4$ из растворов сульфата титана гидроксидом натрия). В процессе гидролиза выделяются аморфные хлопья гидрата диоксида титана, обладающие высокой адсорбционной способностью, особенно по отношению к солям Fe^{3+} , именно по этой причине на предыдущей стадии трёхвалентное железо восстанавливается до двухвалентного. Процесс протекает по суммарному уравнению:



При этом образуется большое количество (в пересчете на моногидрат ~2 т на 1 т TiO_2) разбавленной 20-22%-ной гидролизной серной кислоты,

загрязненной сульфатом железа, 1-2% титанилсульфата и несколькими процентами других сульфатов. Эта кислота также является отходом производства. Возможное направление утилизации гидролизной кислоты – упаривание до концентрации 55% с последующим ее использованием для производства суперфосфата.

Варьируя условия проведения гидролиза (концентрацию, длительность стадий, количество зародышей, кислотность и т. п.) можно добиться выхода частиц гидролизата с заданными свойствами, в зависимости от предполагаемого применения. При гидролизе в осадок выделяется до 95-96% титана, причем образующаяся метатитановая кислота сорбирует значительное количество SO_3 .

На завершающей стадии процесса метатитановую кислоту подвергают фильтрации в две стадии, на которых осуществляется ее отмывка от хромофорных примесей и отбеливание. После добавления необходимых компонентов пасту гидрата диоксида титана прокалывают во вращающихся барабанных прокалочных печах длиной 40-60 м, в результате чего из нее удаляется вначале вода (при 200-300°C), затем SO_3 (при 500-800°C) и при 850-900°C получается нейтральный (pH=7) продукт – диоксид титана.

На этом этапе, варьируя температуру сушки и используя добавки (такие, как оксид цинка, хлорид титана) и другие методы можно провести рутилизацию (то есть перестройку оксида титана в рутильную модификацию).

Прокаленный продукт измельчается в две стадии и передается на поверхностную обработку, которую ведут определенными химическими веществами для придания пигменту диоксида титана определённых потребительских свойств. Обработанный пигмент диоксида титана сушат и передают на микроизмельчение, после чего упаковывают и отправляют на склад.

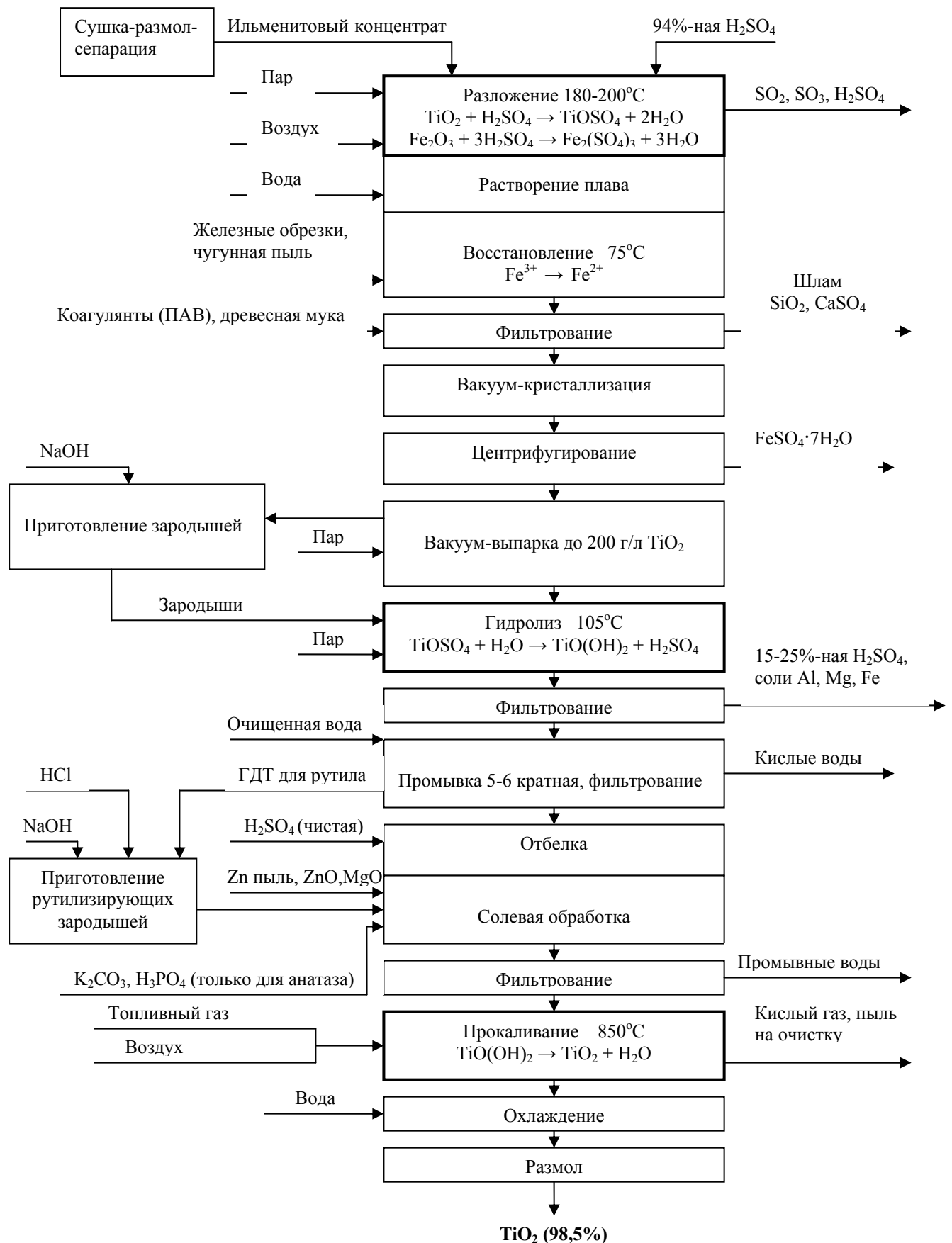
Примерный расход основных материалов на производство 1 т диоксида титана из ильменитовых концентратов сернокислотным методом составляет: ильменитового концентрата, содержащего 42% TiO_2 – 3,1 т; серной кислоты (моногидрат) – 4-4,5 т; железной стружки – 0,24 т.

Принципиальная схема получения TiO_2 сульфатным способом представлена на рисунке 1.

Следует отметить, что источником получения TiO_2 сульфатным методом могут служить также получаемые при рудовосстановительной плавке ильменитовых концентратов титановые шлаки. На шлаках (70% TiO_2), в частности, работает завод в Канаде (провинция Квебек, близ Сореля).

При получении диоксида титана из шлаков сернокислотным методом растворы после выщелачивания сульфата титана, содержащие 190 г/л TiO_2 и малое количество железа, гидролизуются легче, чем при переработке ильменитовых концентратов. Получаемая гидролизная кислота содержит ~9 г/л железа, что облегчает ее регенерацию.

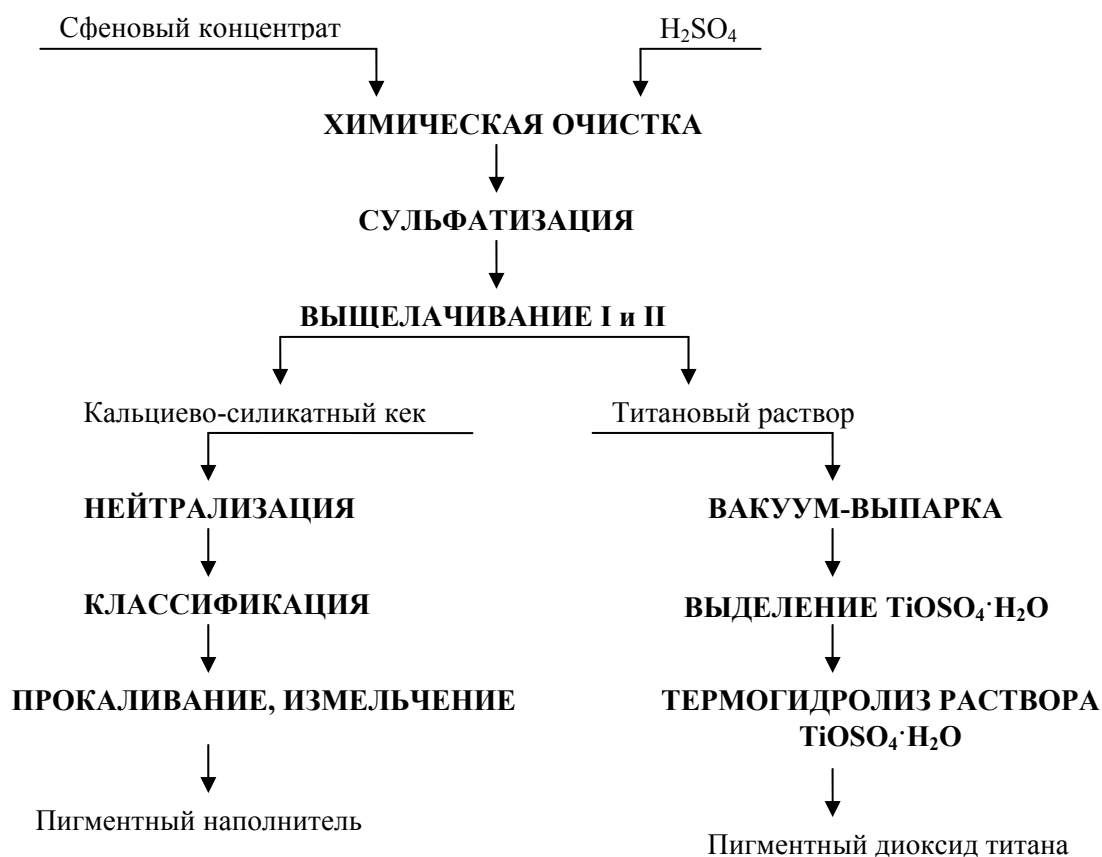
Рисунок 1: Принципиальная схема получения диоксида титана из ильменитового концентрата сульфатным способом



Источник: обзор научно-технической литературы

В последнее время разработан и опробован ряд новых вариантов технологии, предусматривающих получение пигментных продуктов из сфена ($\text{CaTi}[\text{SiO}_4](\text{O},\text{OH},\text{F})$). Наиболее компактное решение для такого производства путем сульфатизации сфенового концентрата приведено на рисунке 2.

Рисунок 2: Принципиальная схема получения диоксида титана в процессе переработки сфенового концентрата



Источник: обзор научно-технической литературы

В данном варианте твердую фазу суспензии отделяют от жидкой до наступления момента осаждения из нее соли титана. При этом в осадке остаются сульфат кальция, кремнезем (SiO_2) и неразложившиеся минералы, а жидкая фаза представляет собой титансодержащий раствор, пригодный для прямого выделения титановой соли – $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которую можно перерабатывать на месте ее получения или транспортировать для переработки в другие районы.

При термогидролизе раствора $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получается пигментный диоксид титана рутильной модификации высших марок. Маточный раствор после выделения соли полностью возвращается на сульфатизацию, вследствие чего существенно снижается расход серной кислоты (до 3,5-4,5 т на 1 т диоксида титана).

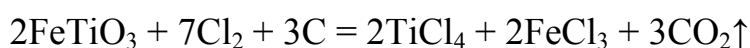
Серноокислотный метод производства диоксида титана из ильменита и титановых шлаков имеет ряд существенных недостатков – сложная

многостадийная схема, невысокий выход готового продукта, высокий расход серной кислоты, значительное количество которой непроизводительно расходуется на образование больших объемов отходов – сульфата железа (>3 т семиводного продукта на 1 т TiO_2), а также разбавленной 20-22%-ной и загрязненной примесями гидролизной серной кислоты. Кроме того данный метод неприменим к рутилизованным видам концентратов, а также к ильменитовому концентрату с повышенным содержанием V, Cr, Mn, P. Поэтому в настоящее время все большее значение приобретает другой – хлорный метод получения диоксида титана.

1.1.2. Хлорный (хлоридный) способ

Хлорный способ промышленного получения рутильной формы диоксида титана был изобретен компанией DuPont (США) в 1950 г. и стал доминирующим по причине возможности получения высококачественного пигмента с низким уровнем отходов.

При получении TiO_2 хлорным способом титаносодержащая руда вступает в реакцию с газообразным хлором при пониженном давлении, в результате чего образуется тетрахлоридтитан $TiCl_4$ и примеси хлоридов металлов, которые затем удаляются.

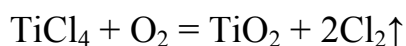


Затем из тетрахлорида титана можно получить TiO_2 одним из следующих способов:

- гидролиз водных растворов тетрахлорида титана (с последующей термообработкой осадка);
- парофазный гидролиз тетрахлорида титана (основан на взаимодействии паров тетрахлорида титана с парами воды). Процесс обычно ведётся при температуре 900-1000°C;
- термообработка тетрахлорида (сжигание в токе кислорода).

Промышленные методы производства титановых пигментов гидролизом еще не разработаны. Общий их недостаток – неудовлетворительное решение проблемы использования образующихся при гидролизе соляной кислоты или хлористого водорода, которые не удается вернуть для повторного использования в производстве диоксида титана.

Сжигание тетрахлорида титана кислородом протекает по реакции:



Выделяющийся хлор может быть возвращен в производство для получения тетрахлорида титана, поэтому именно метод сжигания применяют в промышленности.

Этап окисления в хлорном способе позволяет лучше контролировать кривую распределения частиц и кристаллическое строение. В результате

получается диоксид титана с высокой укывистостью и разбеливающей способностью.

При сжигании необходимо поддерживать температуру на постоянном уровне с целью получения частиц одинакового размера, а также регулировать период времени, на протяжении которого образовавшиеся частицы пребывают под термическим воздействием. Именно условия сгорания и определяют структурную модификацию получаемого диоксида титана. Часто таким методом получают продукт, непригодный для производства лакокрасочных товаров, поскольку он содержит больше, чем 0,5% хлора. Поэтому процесс проводят на горелках специальной конструкции, обеспечивающих поддержание температуры реакции в заданных пределах и выдерживание продуктов сгорания в течение определенного времени.

Для получения монодисперсного продукта пребывание диоксида титана в зоне высоких температур не должно превышать 0,01-5 с. В зависимости от условий сжигания $TiCl_4$ диоксид титана имеет структуру рутила или анатаза. Смешение исходных реагентов при 400°C приводит к образованию анатаза с размером частиц 0,5-1 мкм. Предварительное нагревание их до 1000°C при сжигании дает продукт, содержащий до 60% рутила.

Сжигание тетрахлорида титана с примесью тетрахлорида кремния (0,5-4%) приводит к уменьшению размеров частиц диоксида титана. Тетрахлорид кремния способствует также снижению так называемой фотоактивности диоксида титана. Добавка к продуктам сжигания еще и хлорида алюминия (1-5%) ускоряет переход анатаза в рутил. Доля рутила в готовом продукте зависит от концентрации зародышевых кристаллов, возникающих на первой стадии реакции.

Титановые пигменты, получаемые при сжигании тетрахлорида титана, содержат до 0,6% адсорбированного хлора. Водная суспензия такого продукта имеет $pH > 7$, и он не пригоден для приготовления красок. Десорбцию хлора из пигмента осуществляют прокаливанием его при 300-900°C, содержание примеси хлора при этом понижается до 0,1%. Такой продукт имеет pH водной вытяжки 5-6,8 и пригоден для изготовления красок и эмалей, но нуждается в поверхностной обработке соединениями кремния и алюминия, которая при различных комбинациях компонентов позволяет достичь оптимальных свойств для каждого конкретного применения готового продукта.

По сравнению с сульфатным хлорный способ является более экологически чистым и совершенным благодаря возможности осуществлять процесс в непрерывном режиме, что предполагает полную автоматизацию производства. Однако он избирателен к сырью, а в связи с использованием хлора и высоких температур требует применения коррозионностойкого оборудования. В обоих способах промежуточный продукт представляет собой кластеры кристаллов диоксида титана, которые затем должны быть разделены для придания оптимальных оптических свойств. Для модификации диоксида титана существует несколько методов, включающих поверхностную обработку оксидами кремния и алюминия.

Проблемы экологического характера, такие как: нерешенный вопрос использования соединения хлора и водорода при выработке диоксида хлоридным способом, большое количество твердых отходов при переработке руд с низким содержанием титана, загрязнение сточных вод и необходимость их очистки, являются важным фактором, который несколько тормозит развитие рынка диоксида титана. Охрана окружающей среды в развитых странах является доминирующим фактором развития производства диоксида титана тем или иным методом. Для более щадящего влияния на природу необходимо большее количество горных пород, что, в свою очередь, провоцирует высокие затраты на добычу сырья и, как следствие, повышение цены на конечный продукт производства.

По оценке экспертов, в себестоимости производства диоксида титана с использованием сырья с высоким содержанием TiO_2 стоимость этого сырья составляет: в хлоридном способе – 43%, в сульфатном – 28%. При использовании сырья с низким содержанием TiO_2 , аналогичные показатели составляют, соответственно, 20 и 14%.

В начале 2009 г. исследователи из университета Leeds (Великобритания) разработали новый экологически чистый, менее продолжительный и более дешевый процесс получения пигментного TiO_2 .

Новый процесс состоит из трёх основных стадий:

1. Обжиг комплексной руды минералов на воздухе при температуре 800-900°C в присутствии щелочи с целью изменения их химической структуры.
2. Обработка потоком тёплой воды с последующим выщелачиванием примесей кислотой и получением побочных продуктов промышленного применения.
3. Остаток после прокаливания подвергается действию хлора, которого требуется в 20 раз меньше по сравнению с объемами, необходимыми обычно в промышленных условиях.

Процесс Leeds обеспечивает выход пигментного TiO_2 порядка 97% (сейчас в среднем по отрасли этот показатель составляет 85%). Увеличение выхода готового продукта позволит компаниям существенно сократить производственные расходы, а также затраты на утилизацию отходов. В ходе процесса также утилизируются избыточное тепло и диоксид углерода. Диоксид углерода используется для регенерации щелочи. По словам разработчиков данного метода, технология может быть усовершенствована с доведением выхода TiO_2 до 99%. При этом процесс может использоваться для выделения TiO_2 из руд с различной степенью обогащения.

Теперь специалисты Leeds в промышленном партнерстве с компанией Millennium Inorganic Chemicals дорабатывают технологию до коммерческого использования.

В настоящее время мировые мощности по производству диоксида титана хлорным способом превышают мощности сульфатного способа и продолжают расти. В СНГ около 97% всего объема диоксида титана выпускается

сульфатным способом с последующим гидролизом и прокалкой (ОАО "Сумыхимпром" и ЗАО "Крымский Титан", Украина).

Парофазный гидролиз тетрахлорида титана используется на ОАО "Соликамский магниевый завод" (Россия, Соликамск, Пермский край), и применялся до недавнего времени на "АВИСМА" (филиал ОАО "Корпорация ВСМПО-АВИСМА", Березники, Пермский край). В ОАО "Химпром" (Волгоград) использовался способ переработки (сжигания) тетрахлорида титана плазмохимическим способом.