

Способ получения ультрамелкодисперсного диоксида титана при резонансном взаимодействии в электромагнитных полях

†Колесник В.Г. , Урусова Е.В. , Басова Е.С. , Инсабаев А.А.

Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан, г. Ташкент

†kolesnik@inp.uz

Method of obtaining ultra-grain dispersion titanium dioxide during resonant interaction in electromagnetic fields

V.G. Kolesnik, E.V. Urusova, E.S. Basov, A.A. Insabaev

Institute of Nuclear Physics, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent

Описан способ резонансного взаимодействия электромагнитных волн и частиц ильменитового концентрата $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$ в микроволновых полях плазмы. Разработаны способ, технология и установка, в которой получен спек модифицированного ильменита с коагулированными сростками титана и железа. Спек модифицированного ильменита был разделен на магнитную и немагнитную фракции. Из немагнитной фракции простыми операциями был получен ультрамелкодисперсный порошок диоксида титана. По данным SEM исходный образец ильменита имел крупность зерна (2÷3) мм; модифицированный (200÷400) нм.

Ключевые слова: диоксид титана; модифицированный ильменит; резонансное взаимодействие; микроволновая плазма; петля тока; коагулированный сросток; нейтронно-активационный анализ; рентгеновская дифрактометрия; SEM.

1. Введение

Природный минерал ильменит или титанистый железняк $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$, относящийся к кристаллическим твердым растворам, исследовался в электромагнитных (ЭМ) микроволновых полях в плазме, с целью получения мелкодисперсного диоксида титана.

Облучение микроволновым ЭМ полем можно проводить установками магнетронного типа или плазменными установками без магнетрона. На сегодняшний день использование микроволновой обработки в промышленных масштабах не рентабельно, так как стоимость генераторов высока и их мощность, надежность, производительность не соответствуют промышленным условиям. В то же время в плазме, получаемой без магнетрона в резонансных условиях с помощью трансформатора Тесла, достигается состояние с высокой производительностью.

Нами созданы плазменное микроволновое устройство «магнитный V-диполь» (MVD) [1] для облучения и технология обработки ильменита в микроволновой

Methods of resonant interaction of electromagnetic waves and particles of ilmenite concentrate $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$ in microwave plasma fields are described. Method, technology and setup, while cake of modified ilmenite with coagulated titanium and iron splices were elaborated. Modified ilmenite splice was separated on magnetic and non-magnetic fractions. Ultra-grain dispersion powder of pigment titanium dioxide was produced from non-magnetic fraction by simple operations. According to SEM data initial sample had fineness of grain (2÷3) mm, while modified sample (200÷400) nm.

Key words: titanium dioxide; modified ilmenite; resonant interaction; microwave plasma; current loop; coagulated splice; neutron-activation analyses; X-ray diffractometry; SEM.

плазме. Установка позволяет производить модифицированный ильменит, который затем без применения опасных реагентов (хлора, концентрированной серной кислоты) разделяется на титан- и железосодержащие фракции. Из первой можно производить диоксид титана или титан металлический; из второй магнитной фракции - железный купорос или металлическое железо.

2. Теоретические представления

В установке MVD в специально сформированной системе вложенных контуров образуется вращающийся плазменный вихрь, динамически удерживающийся в центре камеры реактора, – петля тока. Формирование петли тока из частиц и ЭМ волн с круговой поляризацией позволяет осуществлять накачку энергии в минеральное сырье. Петля тока представляет замкнутый поток ЭМ волн и вихрей положительно и отрицательно заряженных частиц, с магнитно-электрически-инерционным удержанием. Движение энергии в ней происходит в соответствии с вектором Умова-Пойнтинга, где

наблюдается вращение энергии по спирали к центру масс (в лабораторной системе координат) или от центра масс. При этом имеет место магнитное или электрическое сжатие или расширение энергии, которое может быть получено как порознь, так и в комбинациях, в автономных инерциальных системах отсчета в соответствии с теорией относительности.

Главными процессами в минералах, облученных в MVD, можно считать избирательное воздействие электрической E и магнитной H компонент микроволнового поля. Поле E активно поглощается диэлектрическими структурами (например, SiO_2 и TiO_2), H - магнитными структурами (α -Fe, Fe_3O_4). Переход энергии магнитной и электрической составляющих ЭМ волны в кинетическую энергию заряженных частиц сырья осуществляется при ускорении. При торможении заряженных частиц сырья осуществляется переход кинетической энергии ускоренных частиц сырья в электрическую энергию.

ЭМ система волн и частиц может аккумулировать магнитную энергию поля при $H \gg E$, для чего предусмотрена магнитная задержка. Частицы ильменита разогреваются замкнутым током петли тока до 600-1000°C. Они становятся вторичным источником энергии. Осуществляются прямые преобразования энергии источника питания MVD в энергию излучения электронов и ионов на резонансных частотах в диапазоне (10^9 - 10^{15}) Гц. Затем магнитным полем специального соленоида осуществляется модуляция вращающейся петли тока на более низкой циклической частоте в диапазоне (200-1000) Гц, что делает накачку энергии более интенсивной. Энергия тока накачки значительно превышает энергию кристаллической структуры $Fe^{2+}TiO_3$, что вызывает аморфизацию образца. Аналогично осуществляется накачка электрической энергии при $E \gg H$ при включении конденсаторной батареи. Магнитная и электрическая накачки энергии осуществляются в автономных системах [1,2] и могут быть осуществлены с другими веществами, целями и задачами.

Ильменит является прочным минералом с высокой энергией кристаллической структуры и ионной поляризацией, которая усиливается с ростом температуры и поглощением излучения. Поэтому для разрушения ильменита необходимо применить ряд технологических операций, которые позволят разделить оксиды титана и оксиды железа, например микроволновое облучение. Преимущества использования микроволновой энергии исходят из эффективности резонансного микроволнового нагрева, который приводит к селективной экстракции полезных компонентов многофазной смеси минеральной структуры.

Титан в процессе модификации переходит в смешанные фазы рутила, анатаза и брукита, являющиеся

тремя полиморфными монотропными модификациями диоксида титана. Последние, как и ильменит, относятся к кристаллам с ионной связью, имеют высокую энергию кристаллической структуры.

Энергия кристаллической структуры является мерой устойчивости соединений и определяется теплотой образования данного вещества. Энергия кристаллической структуры ильменита $Fe^{2+}Ti^{4+}(O^{2-})_3$ (по Ферсману А.В.) - $U_{ильм} = 16\,256,87$ кДж. Энергия кристаллической структуры диоксида титана $Ti^{4+}(O^{2-})_2$ - $U_{TiO_2} = 3\,323,94$ кДж. Отношение энергий составляет $U_{ильм}/U_{TiO_2} = 4,9$. То есть, энергия для разрушения кристаллической структуры ильменита в 5 раз больше энергии кристаллической структуры диоксида титана, что учитывалось в экспериментах.

Железо может переходить под воздействием микроволнового излучения в несколько минеральных фаз: α -Fe, FeO - закись железа, Fe_2O_3 - гематит и $FeFe_2O_4$ - магнетит. Переход в определенную фазу железа зависит от количества энергии, длительности облучения, наличия восстановителя и доступа кислорода при облучении. Спиновая структура электронных оболочек ионов железа претерпевает изменения в процессе поглощения микроволновой энергии, происходят фазовые переходы 2-го рода: изменение валентности железа и магнитных свойств. В присутствии восстановителя может образовываться металлический α -Fe. При доступе кислорода и отсутствии восстановителя образуются соединения железа с большим содержанием кислорода Fe_2O_3 и $FeFe_2O_4$. Фазы α -Fe и $FeFe_2O_4$ обладают высокой магнитной восприимчивостью и могут быть выделены магнитной сепарацией. Фазы FeO, Fe_2O_3 - диамагнетики.

3. Методика эксперимента

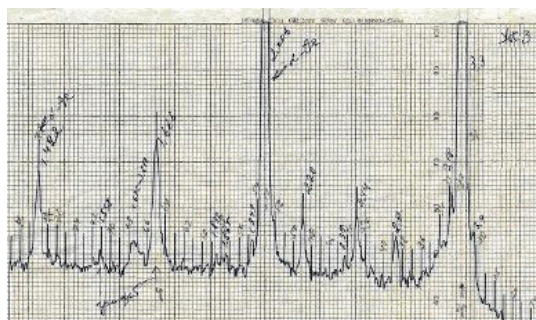
Образцы ильменита были обработаны по экспериментальной методике в поле MVD. Ильменитовый концентрат облучался в поле с добавлением угля (30%) в качестве восстановителя железа при разных режимах. Возможна реакция: $FeTiO_3 \rightarrow TiO_2 + FeO$ (в реальности процесс носит сложный многофазный характер). Оба продукта ценные.

Тестирование облученного образца модифицированного ильменита с помощью постоянного магнитного поля (магнитная пластина 1 Тл) показывает, что образец стал магнитным. При мокрой магнитной сепарации он разделяется на магнитную - α -Fe и немагнитную - TiO_2 фракции.

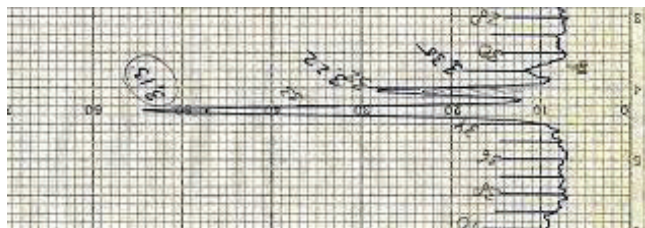
В MVD осуществлялся переход энергии ЭМ поля в кинетическую энергию минеральных фаз железа и титана. В режиме облучения при накачке энергии магнитно-

Таблица 1.

№, название фракции	Описание	Результат анализа
1. рутил	ильменит модифицированный, золь; железо и осадок удалены	соотношение Ti/Fe = 43,3; Ti = (53,56 ± 1,0)%; Fe~1,2%.
2. железо	ильменит модифицированный, железо выделено из раствора магнитом; осадок и золь удалены	Fe = (98,3 ± 1,0)%; Cu~1,7%; Ti - содержание мало.



(a)



(б)

Рис.1 Образец «железо α-Fe», Образец «рутил».

го поля получали модифицированный ильменит. Затем магнитной сепарацией отделяли магнитную фракцию. Немагнитную фракцию модифицированного ильменита облучали в режиме накачки энергии электрического поля. Процесс удержания ионизованного вещества заменялся ускорением заряженных частиц с разными массами. В результате осуществляли окончательное разрушение энергетических связей и сепарацию частиц по массам.

4. Экспериментальные результаты

Исходные и модифицированные пробы ильменита изучены несколькими методами анализа: рентгено-радиометрическим и рентгено-структурным анализом; методом сканирующей электронной микроскопии (SEM).

Для определения относительного содержания железа в полученных образцах модифицированного ильменита был произведен рентгенорадиометрический (рентгенофлуоресцентный) анализ на базе реактора ВВР-СМ. Для возбуждения флуоресценции использовался источник Am-241.

Для регистрации и анализа рентгеновских спектров использовались Si (Li)-детектор (разрешение 150 эВ при 5.89 кэВ), низко-шумящий зарядово-чувствительный предусилитель, анализатор InSpector 2000 с программным пакетом Genie 2000 для РФА (Canberra). Результаты анализа показывают высокую чистоту в отделенных фракциях (табл. 1).

Был проведен рентгеноструктурный анализ рентгеновским дифрактометром ДРОН 2 «Буревестник»; мягкое $Co K$ -излучение $\lambda=1,79\text{\AA}$, скорость вращения детектора $2^\circ/\text{мин}$. На рис. 1 (а) образец «железо α -Fe» представляет магнитную фракцию из модифицированного с использованием графита ильменита: железо α -Fe

40-45%, графит преобладает - около 45-50%, большая аморфная составляющая; рутил, анатаз, брукит вместе составляют - не более 5%. Рис. 1 (б) показывает спектр образца «рутил», полученного выщелачиванием спека в 5% растворе H_2SO_4 , выделением нерастворимого осадка промыванием в воде и магнитным удалением железа: рутила - более 95%, брукита - менее 5%, кварц в малом количестве.

Линии рутила смещены по сравнению с эталонными, что можно объяснить образованием напряжений в кристаллической решетке минерала в результате воздействия ЭМ излучения. Сравнительный анализ спектрограмм исходного ильменита и модифицированного MVD ильменита с добавлением угля показывает, что в исходном образце присутствуют фазы железа и титана. В модифицированном образце в коагулированных сростках диоксида титана железо практически отсутствует; аналогично, в сростках железа практически отсутствуют спектральные линии титана.

Модифицированный MVD ильменит с углем и с содой был изучен методом SEM на микроаналитическом комплексе, состоящем из волнового спектрометра Jeol JXA-8800R electron probe, микроанализатора «Superprob-98», микросонда и энергодисперсионной приставки Link ISIS (OXFORD). Анализы выполнены на энергодисперсионном спектрометре; условия съемки $V=20\text{kV}$, $I=10\text{A}$; стандарты - Fe, сфен $CaTi[SiO_4]O$. По данным SEM исходный образец имел размер зерна $(2\div 3)$ мм; модифицированный (рис. 3) - $(200\div 400)$ нм. В модифицированном образце наблюдались отдельные коагулированные сростки металлических железа, титана, отличавшиеся по цвету и магнитным свойствам.

В образце с содой при одинаковой напряженности магнитного поля железо коагулирует более эффективно; размеры сростков железа имеют больший размер: 30-50



Рис. 2. Образец крупный (с содой 20%).

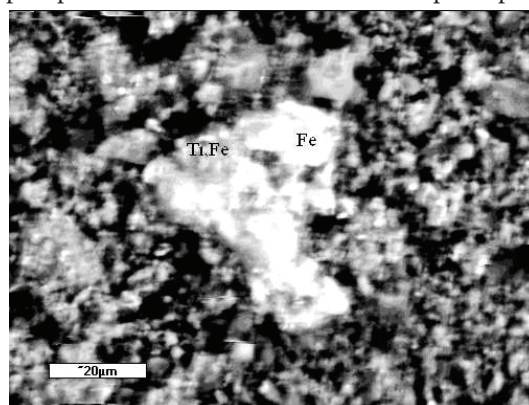


Рис. 3. Образец мелкий (с углем 30%).

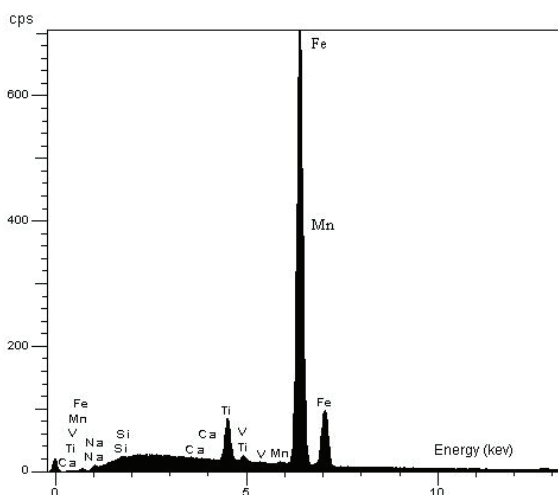


Рис. 4. Спектр коагулированного железосодержащего сростка.

мкм (точка 1 на рис. 2) по сравнению с размерами 0,5-2 мкм образцов с углем. Однако с углем мы имеем более безопасную и дешевую технологию одновременно с получением из облученного образца более тонкого ультрамелкодисперсного порошка рутила.

В крупной фракции коагулированные фазы отличаются по цвету. Железо дает более сильную флуоресценцию, сростки железа на фото белые, сростки TiO_2 серые. Точка 1 (рис. 2 и 4) соответствует коагулированному сростку α -Fe, содержащему 85-98% металлического железа и 1-1,5% окисленного железа. Внутри крупной фракции присутствуют TiO_2 и углерод. Точка 2 указывает на коагулированный сросток TiO_2 (рис. 2 и 5) с содержанием 86-93%. Густо-серые сростки (точки 3 и 4 на рис. 2) представляют собой смесь TiO_2 и более легких элементов: кремния, кальция, алюминия, натрия, магния, марганца, ванадия, меди. Черные сростки соответствуют зернам углерода.

5. Заключение

На основе результатов проведенных тестовых испытаний образцов и анализов установлено, что ильменитовые концентраты эффективно взаимодействуют с микроволновым полем плазмы в установке MVD.

Предлагаемая технология основана на эффективном способе разложения ильменита путем разрушения связей в ионной кристаллической решетке кинетической энергией заряженных частиц. Разрушение и образование новых минеральных фаз происходит в ионизованном состоянии при преобразовании энергии микроволн

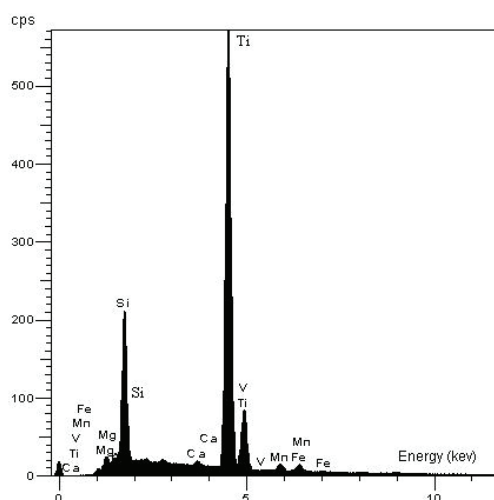


Рис. 5. Спектр коагулированного титансодержащего сростка.

широкого спектра с круговой поляризацией, аккумулярованной в системе MVD, в условиях резонанса.

При разрушении кристаллической структуры ильменита образовались коагулированные сростки диоксида титана – немагнитные, и сростки железа – магнитные. Из немагнитной фракции простыми операциями выделяется ультрамелкодисперсный порошок диоксида титана с размерами зерен (200÷400) нм.

Описанная технология резонансного взаимодействия с сырьем эффективнее на 30-40% по сравнению с магнетронными микроволновыми технологиями, при сохранении всех преимуществ перед химическими способами и может быть использована в горнорудной и других областях промышленности.

Литература

1. Колесник В.Г., Урусова Е.В. “Способ получения ядерной энергии”. Патент РУз № IAP 03701 от 12.10.2005г.
2. Колесник В.Г., Урусова Е.В., Басова Е.С. и др. “Способ восстановления кремния и титана путем генерации электромагнитных взаимодействий частиц SiO_2 , $FeTiO_3$ и магнитных волн”. Международная заявка WIPO/PCT: WO 2012/ 135872 A1 от 04.10.2012.