

Щукина Екатерина Сергеевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА
ТЕХНОЛОГИИ ТИТАНОВЫХ ДУБИТЕЛЕЙ
ИЗ СФЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

Специальность 05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Апатиты
2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук

Научный руководитель: Герасимова Лидия Георгиевна,
доктор технических наук

Официальные оппоненты: Ануфриева Светлана Ивановна,
кандидат химических наук,
зав. технологическим отделом
ФГУП «ВИМС»;

Блохин Александр Андреевич,
доктор технических наук, профессор,
зав. кафедрой технологии редких
элементов и наноматериалов на их основе
Санкт-Петербургского государственного
технологического института
(технического университета)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Национальный исследовательский
Томский государственный университет»

Защита состоится «21» марта 2014 г. в 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д 002.105.01 при Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН по адресу: 184209, г. Апатиты, Мурманской обл., Академгородок, д. 26а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН.

Автореферат разослан «__» _____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.т.н.  П.Б. Громов

Актуальность работы. На протяжении уже многих лет актуальной остается проблема комплексной переработки апатитонефелиновых руд (АНР) Хибинского месторождения. Помимо извлекаемых апатита и нефелина, апатитонефелиновые руды содержат и ряд других интересных с промышленной точки зрения минералов. Одним из них является титанит – сфен (титаносиликат кальция CaSiTiO_5). Полезность и актуальность извлечения его из АНР обосновывается тем, что, во-первых, в России отсутствуют готовые к переработке месторождения титанового сырья, во-вторых, сфен в виде концентрата может выделяться в процессе комплексной переработки АНР на уже действующем предприятии и, в третьих, сфен не содержит, например как ильменит, хромофорные примеси, в частности железо, хром, которые значительно усложняют технологические схемы его переработки с получением титановых дубителей. В настоящее время в опытно-промышленном масштабе на химической установке ОАО «Апатит» нарабатываются партии сфенового концентрата, которые используются для различных целей. Выполнен проект цеха мощностью до 3 тыс. т/год сфенового концентрата.

Большой интерес представляет переработка сфенового концентрата с получением функциональных материалов, таких как титановые пигменты-наполнители для специальных марок герметиков, фотоактивный диоксид титана, катализаторы, сорбенты, дубители и другие достаточно дорогие неорганические материалы, востребованные на российском рынке. Такие материалы в России практически не производятся, и их потребность покрывается затратным импортом. Особый интерес представляют титановые соединения, обладающие дубящими свойствами, например аммоний сульфат оксотитана(IV) – АСОТ. На кожевенных предприятиях сейчас в процессе дубления кожи применяются соединения хрома, которым, наряду со многими положительными качествами, присущ и ряд недостатков. Так, хромовые соединения, обладая токсичными свойствами, оказывают пагубное влияние на окружающую среду. Сброс отработанных растворов после хромового дубления ведет к сильному загрязнению природных водоемов, подземных вод и почвы, делая их непригодными для использования. Достаточно сложной и затратной является очистка сбросов. Наиболее рациональным технологическим решением, позволяющим наряду с сохранением качества готовой кожи снизить остроту экологической ситуации в кожевенном производстве, является использование комплексных дубителей, в состав которых вместо токсичного хрома входят хорошо растворимые в воде соединения титана, алюминия и(или) циркония.

Данная работа направлена на разработку усовершенствованной сернокислотной технологии сфенового концентрата, содержащего нефелин, с получением титанового дубителя, модифицированного соединениями алюминия. Существующие схемы переработки сфенового концентрата достаточно сложны, во-первых, потому что процесс разложения титансодержащего сырья протекает при высокой температуре (+160...+180°C) и использовании 70-85% H_2SO_4 . Во-вторых, модификатор вводится или на стадии разложения или в получаемый при этом титансодержащий раствор, который не может быть использован для кристаллизации титанового соединения без его предварительного разбавления до требуемой кислотности. Это оказывает влияние на состояние компонентов в растворе и соответственно на технические свойства дубителя. Кроме того, состав дубящих компонентов, их поведение в растворах, предназначенных для дубления, недостаточно изучены, что не позволяет стабилизировать состав дубильных растворов. Исследование и разработка нового варианта технологии позволит решить технологические задачи и получить дубитель, который сможет полностью или частично заменить в рецептурах дубящих смесей токсичные хромовые соединения.

Целью данной работы является разработка технологии титановых дубителей из сфенового концентрата, выделенного из отходов обогащения апатитнефелиновых руд Хибинского месторождения.

Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд задач:

1. изучить влияние на процесс сульфатизации сфенового концентрата степени его измельчения, соотношения жидкой и твердой фаз, продолжительности нагревания и содержания минеральной примеси нефелина;

2. исследовать процесс реагентной кристаллизации титановых солей из титансодержащих растворов с различным содержанием в них основных (титан, серная кислота) и примесных (алюминий) компонентов при различных режимах введения в них высаливающего реагента;

3. установить состав и свойства сульфатных титановых и титано-алюминиевых солей, их поведение в средах, используемых при дублении кож;

4. определить способы утилизации твердых и жидких отходов сернокислотной переработки сфенового концентрата с получением полезных (товарных) продуктов;

5. на основе полученных результатов разработать технологию сернокислотной переработки сфенового концентрата с получением титановых дубителей.

Научная новизна работы:

- с использованием данных физико-химических исследований предложен механизм и обоснованы оптимальные условия получения устойчивых сульфатных титано-алюминиевых растворов при взаимодействии микроизмельченного нефелинсодержащего сфенового концентрата с серной кислотой;

- установлено, что из растворов сульфата оксититана(IV) со свободной кислотностью $350-450 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ в процессе реагентной кристаллизации (введение сульфата аммония) формируется титановая соль состава $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)\cdot x\text{H}_2\text{SO}_4\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x-0.12-0.2$; $y-0.8-1.0$), содержащая избыточное количество серной кислоты по сравнению с известными соединениями;

- изучен процесс фазообразования в одном из разрезов системы $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ с получением комплексного дубителя, построена диаграмма в координатах «состав – свойство», устанавливающая зависимость между составом многокомпонентной системы и регламентируемым показателем свойств дубителя – основностью;

- при изучении поведения титана(IV) в сульфатных средах с pH 1-3, используемых в процессах дубления кож, установлена зависимость его реакционной активности от концентрационных параметров (содержание титана и алюминия) и времени выдержки.

Основные положения, выносимые на защиту:

- механизм взаимодействия микроизмельченного очищенного сфенового концентрата и концентрата, содержащего минеральную примесь нефелина, с раствором серной кислоты $450-600 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ с получением устойчивых титановых и титано-алюминиевых растворов;

- условия реагентной кристаллизации сульфатных титановых и титано-алюминиевых солей из растворов с повышенным содержанием свободной серной кислоты – $350-450 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$;

- новый вариант сернокислотной технологии сфенового концентрата с получением основного продукта в виде нетоксичного дубителя и побочных продуктов, образующихся в процессе утилизации твердых и жидких отходов;

- технологическая схема сернокислотной переработки сфенового концентрата; результаты опытно-промышленной проверки технологии и испытаний дубителя на кожевенных предприятиях.

Практическая значимость работы:

- полученные в процессе исследований данные послужили основой для разработки нового варианта серноокислотной технологии сфенового концентрата с минеральной примесью нефелина с получением титановых дубителей, использование которых позволило оптимизировать состав дубящих растворов и повысить полноту использования его компонентов в диффузионном процессе дубления кож;

- применение титановых дубителей позволит снизить негативное воздействие на окружающую среду, которое оказывает современная кожевенная промышленность при использовании хромовых дубителей;

- технология прошла проверку в опытно-промышленных условиях с получением представительных партий титанового и титано-алюминиевого дубителей, эффективность использования которых подтверждена в процессе их испытаний на кожевенных заводах России;

- новая технология принята к внедрению ОАО «Апатит» и фирмой «Горно-химический Инжиниринг» (ОАО «ФосАгро»), проводится проектирование установки по производству титанового дубителя мощностью 3000 т/год.

Достоверность полученных результатов подтверждается воспроизводимостью полученных данных, получением совпадающих результатов независимыми методами исследования, положительным результатом опытно-промышленных испытаний.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных по существующим способам переработки титансодержащего сырья с получением титановых дубителей, в подготовке и проведении лабораторных исследований, обработке полученных результатов; совместно с научным руководителем обсуждены результаты исследований и подготовлены статьи и материалы для участия в конференциях, в отечественных и международных выставках и для подачи патентов, сделан выбор данных, необходимых для технологического регламента опытно-промышленных испытаний разработанной технологии.

Апробация работы.

Основные положения и результаты докладывались: на VI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (г. Москва, 2009 г.); Международной конференции «Ruscoat 2010»: Проблемы и современные тенденции развития лакокрасочной отрасли (г. Петрозаводск, 2010 г.); VII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (г. Москва, 2010 г.); Всероссийской научной конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (г. Апатиты, 2010 г.); научно-технической конференции «Научно – практические проблемы в области химии и химических технологий» (г. Апатиты, 2011 г.); VI Конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (г. Иваново, 2011 г.); VII Конференции молодых ученых «Кинетика и механизм кристаллизации» (г. Иваново, 2011 г.); VI Межрегиональной молодежной научно-технической конференции «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (г. Апатиты, 2013 г.).

Публикации.

Материалы диссертации отражены в 20 публикациях, в том числе в 8 статьях в журналах, рекомендованных ВАК и в 2 патентах РФ на изобретение.

Объем и структура работы.

Диссертация изложена на 139 страницах машинописного текста и состоит из введения, 7 глав, заключения, списка цитируемой литературы, включающего 127 источников и 5 приложений. Работа содержит 30 таблиц и 41 рисунок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи для ее решения, указана научная новизна и практическая значимость выполненной работы, изложены положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ литературных данных по состоянию сырьевой базы титансодержащего сырья, приведен обзор имеющихся технологий кислотной переработки сфенового концентрата с получением товарной продукции. Рассмотрена история и способы получения титановых солей, в частности титанового дубителя.

Во второй главе приведены методики, используемые при постановке экспериментов и обработке полученных результатов: методики вскрытия сфенового концентрата, реагентной кристаллизации титанового дубителя, определения форм титана(IV) в растворах, а также методики определения технических свойств синтезированных дубителей. Для характеристики получаемых промежуточных и конечных продуктов использовался комплекс различных физико-химических методов.

Для исследования твердых фаз применяли методы: РФА (рентгеноспектральный анализатор Дрон-2 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением), ИК-спектрии (спектрофотометр UR-20 «Karl Zeiss», Yena, матрица KBr), термогравиметрии (ПРТ-1000 с Pt-PtRh термопарой со скоростью 10 град/мин, эталон Al_2O_3), оптический микроскоп (поляризационный микроскоп LEICA DM-2500P), сканирующий растровый микроскоп. Примесный состав твердых фаз устанавливали с помощью рентгеноспектрального анализа (рентгеноспектрометр SPECTROSCAN МАКС-GV).

Концентрацию основных компонентов в растворах определяли методами: титриметрии (H_2SO_4), спектрофотометрии (TiO_2) и атомной адсорбции (Al_2O_3). Концентрацию щелочных компонентов (калий, натрий) определяли атомно-адсорбционным методом в пламени ацетилен-воздух (прибор ААС-30 фирмы «Karl Zeiss», Yena). Для изменения pH использовали титратор потенциометрический автоматический АТП мод. АТП-02 с измерительным электродом ЭСК-10601/7.

В третьей главе представлены результаты исследований по сульфатизации модельных смесей сфенового и нефелинового концентратов и реагентной кристаллизации титановых твердых фаз из получаемых при этом сульфатных растворов.

С целью определения влияния содержания алюминия на степень разложения сфенового концентрата был проведен ряд опытов с искусственно приготовленной смесью сфенового и нефелинового концентратов. Для приготовления смеси использовали сфеновый концентрат, состав которого, мас. %: $\text{TiO}_2=37.1$, $\text{P}_2\text{O}_5=0.1$, $\text{Al}_2\text{O}_3=1.06$, $\text{Fe}_2\text{O}_3=1.37$ и нефелиновый концентрат: $\text{Al}_2\text{O}_3=28.5$, $\text{Na}_2\text{O}=14.0$, $\text{K}_2\text{O}=7.25$. Фракция частиц концентратов <28 мкм.

Установлено, что с увеличением содержания нефелина в смеси степень извлечения титана(IV) в жидкую фазу уменьшается, что можно объяснить ростом концентрации солевой массы в растворе за счет кислоторастворимых соединений нефелина, который разлагается с большей скоростью, чем сфен. Поэтому увеличение расхода кислоты способствует повышению степени извлечения. Судя по данным, приведенным на рис. 1а,б, можно считать приемлемой для сульфатизации смесь, содержащую не более 2.5 мас. % нефелина. Это условие позволяет провести процесс с выходом титана(IV) в жидкую фазу на уровне 95-98% по TiO_2 .

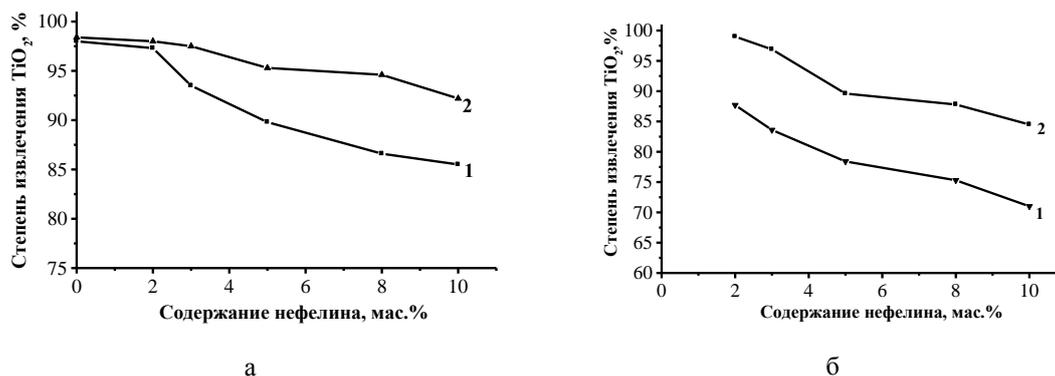


Рис. 1. Сульфатизация смеси с различным содержанием нефелина. Условия сульфатизации:

а: 1 – $T:V_{\text{к-ты}} - 1:3.5$ и 2 – $T:V_{\text{к-ты}} - 1:4$ (при $\text{H}_2\text{SO}_4 - 550 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$);

б: 1 – $\text{H}_2\text{SO}_4 - 500 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ и 2 – $\text{H}_2\text{SO}_4 - 600 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ (при $T:V_{\text{к-ты}} - 1:3.5$)

Кристаллизация титановых солей из сульфатных растворов происходит при условии «пересыщения» среды, которое вызывает массовое формирование твердой фазы. В известных работах «пересыщение» системы при кристаллизации АСОТ из титановых растворов достигалось добавкой высаливающих реагентов в виде кристаллического сульфата аммония и дополнительного количества серной кислоты, поскольку содержание в растворе $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$ не превышало $150 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. Оптимальным было суммарное количество вводимых высаливателей $[\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_{\text{своб.}} - 550 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, а их массовое соотношение равнялось 1:1.0-1.2. В этих условиях образование титановой фазы идет по реакции:



Высокая кислотность исследуемых растворов ($350-450 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$), полученных при взаимодействии сфенового концентрата с $550-600 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, обеспечивает высокую стабильность системы, за счет того что титан(IV) находится преимущественно в виде мономерных и низкополимерных комплексов сульфатооксотитана(IV). На высаливание твердой фазы в такие растворы добавляется только сульфат аммония. Его расход должен соответствовать количеству, необходимому на связывание титана(IV) в виде АСОТ и на создание определенного солевого фона в системе. Эти условия инициируют образование фаз со свойствами, обеспечивающими их использование в качестве дубителей.

На рис. 2 приведена зависимость между количеством $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, вводимого в раствор титана(IV) и степенью его осаждения.

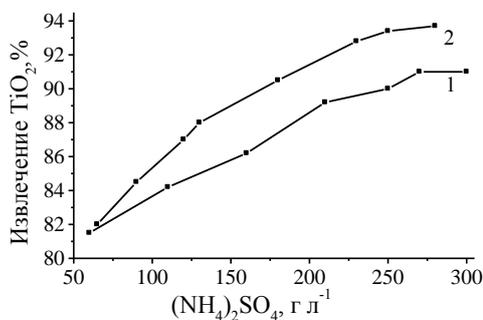


Рис. 2. Влияние количества вводимого $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на степень осаждения титана(IV) при различной кислотности раствора. Содержание $\text{TiO}_2 - 80 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. ($\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$):
1 – $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ своб.} - 450$, 2 – $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ своб.} - 350$

Увеличение концентрации свободного сульфата аммония инициирует процесс кристаллизации за счет повышения солевого состава системы, снижающего растворимость в ней титана(IV). При этом более высокие показатели по извлечению титана(IV) в виде соли (92-97%) получены при использовании менее кислых растворов

(350 г·л⁻¹). При кислотности раствора 450 г·л⁻¹ H₂SO₄своб. степень осаждения титана(IV) снижается. Формирующиеся твердые фазы содержат избыток SO₄²⁻-иона по сравнению со стехиометрическим количеством в ACOT. На основании химического анализа и данных термографии (ДТА и ТГ) установлен состав титановой твердой фазы: при кислотности раствора 350 г·л⁻¹ H₂SO₄своб. соответствует формуле – (NH₄)₂TiO(SO₄)₂·0.12H₂SO₄·1.05H₂O; при кислотности раствора 450 г·л⁻¹ H₂SO₄своб. – (NH₄)₂TiO(SO₄)₂·0.34H₂SO₄·0.93H₂O.

Присутствие алюминия в титановой системе приводит к формированию при кристаллизации помимо аммонийной соли титана(IV) еще одной фазы, которая идентифицируется как алюмоаммонийные квасцы NH₄Al(SO₄)₂·12H₂O. Механизм формирования композиции при совместной кристаллизации заключается в следующем. При введении сульфата аммония из-за низкой растворимости в исследуемой системе вначале образуются преимущественно алюмоаммонийные квасцы–NH₄Al(SO₄)₂·12H₂O в виде макродисперсных частиц размером 25-40 мкм, которые являются матрицей для формирования второй фазы – аммоний сульфат оксотитана(IV), состоящей из агрегатов наноразмерных частиц (менее 50 нм). Размер моночастиц, образующих агрегаты титановой фазы в композиционной соли, значительно меньше, чем у однофазной титановой соли (1-1.5 мкм). Это связано с тем, что на первой стадии образование в титано-алюминиевой системе титановой фазы происходит при низкой концентрации сульфата аммония, который расходуется на образование квасцов. Низкая солевая масса по сульфату аммония способствует формированию мелких частиц титановой фазы. Образующаяся в этих условиях композиция состоит из частиц, связь между которыми, по всей вероятности, основана на электростатическом взаимодействии (рис. 3, 4).

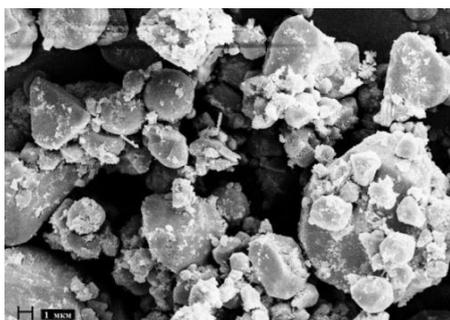


Рис. 3. SEM-изображение титано-алюминиевого соединения, полученного из сфенового концентрата, содержащего 4.3 мас.% по Al₂O₃

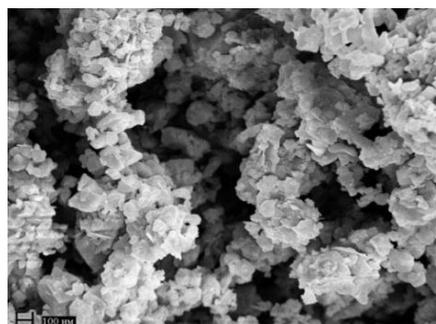


Рис. 4. SEM-изображение частиц титано-алюминиевого соединения, полученного из сфенового концентрата, содержащего 0.2 мас.% по Al₂O₃

На основании результатов, полученных при изучении фазообразования в одном из разрезов системы TiO₂-Al₂O₃-H₂SO₄-(NH₄)₂SO₄-H₂O, реализуемой без выдерживания ее до состояния равновесия, при фиксированной концентрации свободной серной кислоты (H₂SO₄своб.-400 г·л⁻¹) с получением композиционного титано-алюминиевого соединения, построена диаграмма в координатах «состав – свойство», устанавливающая зависимость между ее составом и регламентируемым показателем свойств дубителя – основностью (рис. 5). Под основностью понимают отношение титана(IV) (в расчете на диоксид титана), связанного с OH-группами, ко всему количеству титана(IV) в дубителе. На диаграмме изображена поверхность изолиний основностей композиций, полученных из растворов сульфата титана(IV), содержащих алюминий, при введении в него сульфата аммония в количестве от 110-270 г·л⁻¹ (NH₄)₂SO₄своб.. Концентрация титана(IV) в растворе оставалась постоянной (TiO₂ = 70 г·л⁻¹), в пределах 3-20 г·л⁻¹ варьировалось содержание Al₂O₃. Анализ данных,

представленных на диаграмме, позволил выбрать область по содержанию в ней $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $\text{своб.} = 150\text{--}200 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{--}6 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, в которой получается композиционный титано-алюминиевый продукт с основностью от 38 до 40%, что удовлетворяет требования на дубитель.

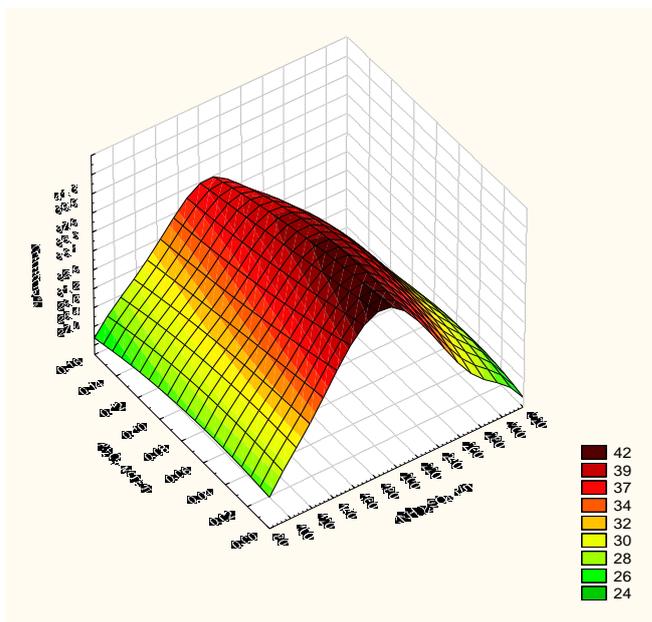


Рис. 5. Основность титано-алюминиевой твердой фазы, выделенной по разрезу системы $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, при концентрации $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}} = 400 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, $\text{TiO}_2 = 70 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$

В четвертой главе приведены результаты технологических исследований, необходимые для разработки параметров основных технологических операций. В качестве объекта исследования использовался сфеновый концентрат, очищенный от сопутствующих минералов в промышленных условиях механическими способами, а также концентрат, прошедший стадию химической доочистки в лаборатории.

Основные технологические стадии.

1. Стадия получения устойчивого титансодержащего раствора, включающая операции очистки концентрата от примесей, измельчения концентрата, разложения измельченного концентрата серной кислотой с получением раствора сульфата оксотитана(IV).

2. Стадия получения дубителя, включающая операции реагентной кристаллизации титано-алюминиевой фазы из раствора методом введения в сульфатный раствор высаливателя – сульфата аммония; промывку кристаллического осадка раствором, стабилизирующим структуру.

Минеральный состав сфенового концентрата, поступающего на операцию химической очистки, мас. %: сфен – 62, нефелин – 25, апатит – 3, эгирин – 8, а также небольшое количество титаномагнетита и полевого шпата. Практически инертными к воздействию кислоты H_2SO_4 ($80\text{--}130 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) являются эгирин, полевые шпаты, а также сфен. Нефелин и апатит разлагаются с различной скоростью в зависимости от заданных условий эксперимента по реакциям:

нефелин



апатит

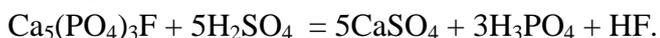


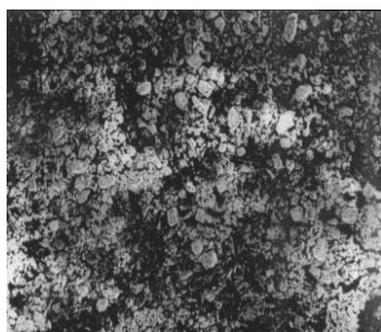
Таблица 1

Вещественный состав концентрата до и после его кислотной обработки, мас.%

| Компонент | Исходный концентрат, мас.% | Содержание и степень очистки, мас.% | | |
|--------------------------------|----------------------------|---|--|--|
| | | раствор H ₂ SO ₄ 80 г·л ⁻¹ | раствор H ₂ SO ₄ 100 г·л ⁻¹ | раствор H ₂ SO ₄ 120 г·л ⁻¹ |
| TiO ₂ | 26.7 | 30.2 | 32.5 | 33.4 |
| Na ₂ O | 1.63 | 1.27 (22.1) | 0.98 (40) | 0.23 (85.9) |
| MgO | 0.59 | 0.51 (13.5) | 0.46 (22) | 0.38 (35.6) |
| Al ₂ O ₃ | 6.47 | 3.22 (50.2) | 2.05 (68.3) | 1.5 (76.8) |
| P ₂ O ₅ | 2.41 | 0.90 (53.5) | 0.54 (73.4) | 0.51 (78.8) |
| K ₂ O | 1.36 | 0.64 (52.9) | 0.56 (58.8) | 0.52 (61.8) |

При кислотной *очистке* с повышением концентрации серной кислоты постепенно снижается концентрация щелочных компонентов и алюминия в очищаемом концентрате (табл. 1). Содержание железа практически не изменяется, что подтверждает устойчивость эгирина к действию кислоты. Таким образом, процесс очистки следует проводить без нагревания в режиме перемешивания при отношении $T:V_{H_2SO_4} = 1:3$. Концентрация серной кислоты – не более 100 г·л⁻¹.

Измельчение очищенного концентрата используется с целью инициирования гетерогенного процесса химического взаимодействия его с серной кислотой. Исходный размер частиц концентрата – 100-150 мкм, показатель твердости по шкале Мооса равен 6-6.5. Для измельчения использовали лабораторный вибрационный истиратель (ИВ-1) и шаровую мельницу емкостью 0.5 л (отношение массы измельчаемого материала к массе керамических шаров равнялось 1:5). Диспергирование частиц в первом измельчителе происходит под действием удара и истирания, а во втором в основном за счет раздавливания. Диспергирование сопровождается уменьшением размера частиц и увеличением удельной поверхности с 1.5 до 6-7 м²/г. О глубоком изменении морфологии поверхностного слоя за счет новообразований свидетельствуют SEM-изображение частицы минерала.



1



2

Рис. 6. SEM-изображение частиц измельченного сфена: 1 – общий вид образца, 2 – частица 2 мкм

В указанных условиях повышается активность поверхностного слоя за счет наведенной механическим путем энергии. Энергодисперсионный анализ частиц измельченного материала показал, что из двух сравниваемых образцов наибольшее преобразование поверхности характерно для частиц сфена, измельченных в вибрационной мельнице. Интенсивность отклика Si более 9000, Ca – 7000 (рис. 7 а), в то время как у образца измельченного в шаровой мельнице эти показатели снижаются до 110 и 170 соответственно (рис. 7 б). Этот факт свидетельствует о более высокой

степени аморфизации поверхности частиц сфена, полученных методом удара и последующего истирания.

Сульфатизация сфенового концентрата. Выбор исследуемых условий сульфатизации проводился так, чтобы за одну технологическую операцию получить раствор сульфата оксотитана(IV) при максимальной степени перехода титана из минерала в жидкую фазу. Исследован процесс сульфатизации тонкоизмельченного сфенового концентрата в интервале изменения концентрации серной кислоты 450-600 г·л⁻¹ H₂SO₄.

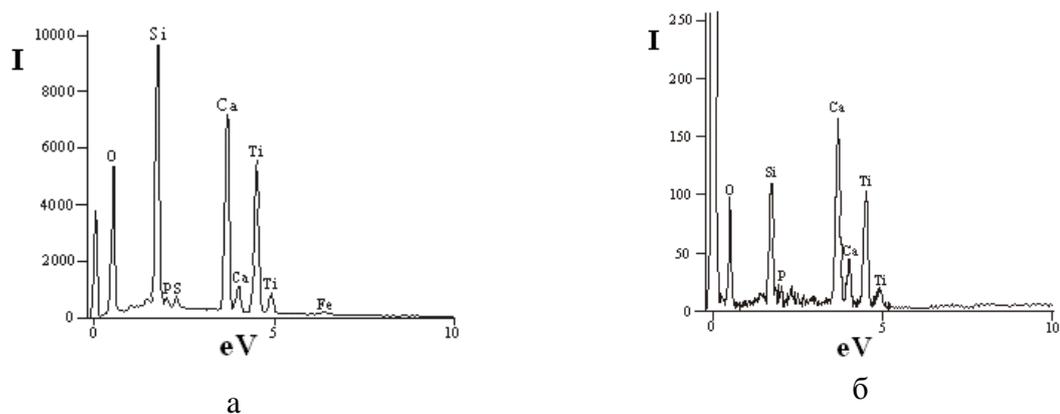


Рис. 7. Энергодисперсионный анализ поверхности частиц титанита, измельченных: а – в шаровой мельнице, б – в вибрационной мельнице

Реакционная масса выдерживается при кипении. В этих условиях титан(IV) концентрируется в жидкой фазе, а кремний и кальций формируются в виде твердых фаз:



Поскольку сульфатизация концентрата относится к гетерогенным процессам и протекает на поверхности раздела жидкой (серная кислота) и твердой фаз (частицы минерала), то степень извлечения будет зависеть не только от концентрации серной кислоты и температуры, но и от дисперсности частиц.

Концентрация серной кислоты является одним из факторов, инициирующих выщелачивание титана(IV), т.е. скорость разложения сфена повышается с повышением кислотности в изученных пределах ее изменения (рис. 8). Уменьшение скорости разложения сфена с более крупными частицами (63 мкм и выше), обусловлено не только образованием на поверхности вскрываемых частиц минерала продуктов реакции, но и необходимостью разрушения зерен минерала (рис. 9).

Механизм разложения концентрата включает две стадии. Первая – это химическая реакция, протекающая на поверхности частиц минерала с выщелачиванием компонентов в жидкую фазу и начальной стадией образования твердых продуктов реакции. Положительное влияние на скорость реакции оказывают повышение температуры и концентрации серной кислоты. Продолжительность этой стадии составляет примерно 3.5-4 ч.

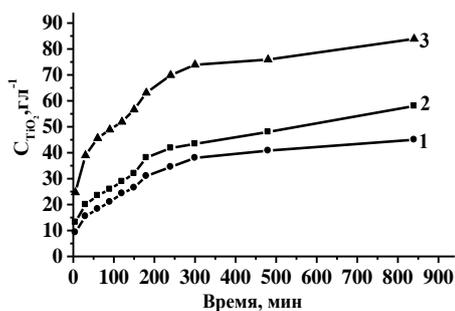


Рис. 8. Влияние концентрации серной кислоты на извлечение титана(IV) из сфенового концентрата в жидкую фазу. Концентрация серной кислоты (г·л⁻¹): 1 – 400; 2 – 500; 3 – 600. Фракция частиц меньше 40 мкм

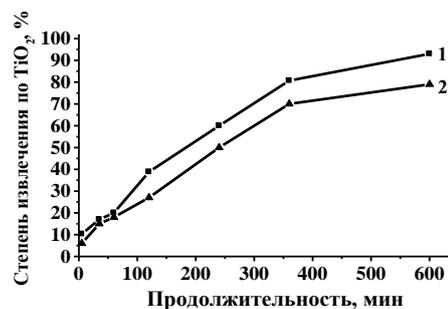


Рис. 9. Влияние размера частиц сфенового концентрата на степень извлечения титана(IV) в раствор: 1 – фракция частиц меньше 40 мкм; 2 – фракция частиц 63-80 мкм. Концентрация серной кислоты – 550 г·л⁻¹ H₂SO₄

По данным РФА в твердой фазе, отобранной на этой стадии, присутствует преимущественно сфен и в меньшем количестве ангидрит. По мере увеличения в реакционной массе количества продуктов реакции процесс замедляется. Анализ твердой фазы свидетельствует о том, что продукты реакции (аморфный SiO₂·xH₂O и кристаллический CaSO₄) формируются в виде индивидуальных фаз, а также образуют на поверхности неразложившихся частиц сфена пористую оболочку. Процесс разложения переходит на вторую стадию, связанную с диффузией реагента через эту оболочку. Скорость реакции на этой стадии значительно меньше, чем на первой. Приблизительно через 6 ч скорость разложения настолько мала, что можно говорить о псевдоравновесном состоянии системы, нарушить которое возможно лишь внешним воздействием. Механизм растворения на обеих стадиях процесса одинаков.

Для сульфатизации с получением титано-алюминиевых растворов использовали сфеновый концентрат, содержащий нефелин от 0.5 до 6% по Al₂O₃ (рис. 10).

Повышение в сфеновом концентрате содержания алюминия ведет к снижению степени извлечения титана(IV) в жидкую фазу, что объясняется образованием из нефелина на первой стадии сульфатизации значительного количества аморфной кремнеземной фазы, которая блокирует поверхность частиц сфена, снижая их активность взаимодействия с серной кислотой.

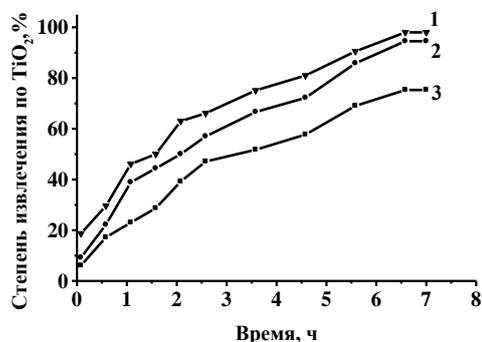


Рис. 10. Влияние содержания алюминия в сфеновом концентрате на степень извлечения титана(IV). Концентрация H₂SO₄ – 550 г·л⁻¹.
1 – Al₂O₃ <0.5 мас.%;
2 – Al₂O₃ 3 мас.%;
3 – Al₂O₃ 6 мас.%.

Процесс сульфатизации микроизмельченного сфенового концентрата (фракция менее 40 мкм), содержащего минеральную примесь нефелина (не более 3 мас.% по Al₂O₃), рекомендуется проводить в системе с исходной концентрацией серной кислоты 550-600 г·л⁻¹ H₂SO₄ при соотношении твердой и жидкой фаз 1:3.5-4.

В пятой главе приведены данные по исследованию процесса кристаллизации и разработке параметров операции, а также по изучению свойств полученного при этом продукта с точки зрения его использования в качестве дубителя кож низа и верха обуви и меха. Поскольку конечной целью исследований является получение титанового дубителя комплексного состава, то для характеристики его были выбраны следующие показатели свойств:

основность, мас.% – 39-41;

pH раствора, содержащего $50 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{ TiO}_2$ – 1.1-1.5;

содержание, мас.‰: TiO_2 – 15-20; Al_2O_3 – 0.5-1.5; Fe_2O_3 – не более 0.03.

Известно, что кристаллизация титановой соли протекает при «пересыщении» системы. В нашем случае «пересыщение» достигается постепенной добавкой в сульфатные растворы титана(IV) или титана(IV) и алюминия кристаллического сульфата аммония (режим 1). На рис. 11 представлен график осаждения твердой фазы из сульфатных растворов с различной концентрацией титана(IV) (содержание Al_2O_3 – 10 мас.‰ по отношению к TiO_2).

Первая порция сульфата аммония в количестве $[\text{TiO}_2]\cdot 1.66 + [\text{Al}_2\text{O}_3]\cdot 1.29$, (1.66, 1.29 – фактор пересчета соответственно на титан(IV) и алюминий) равна стехиометрическому его расходу, необходимому для связывания титана(IV) и алюминия в соответствующие соединения (гл. 3). На этой же стадии образуются зародыши алюминиевой и титановой фазы. При добавке последующих порций сульфата аммония постепенно наращивается в системе солевая масса и процесс фазообразования значительно ускоряется. Частицы твердой фазы растут и группируются в агрегаты в достаточно регулируемом режиме. Размер агрегатов 15-23 мкм. Степень высаливания титана(IV) изменяется незначительно.

Единовременная добавка в раствор заданного количества сульфата аммония (режим 2) приводит к совмещению перечисленных стадий фазообразования в системе, что обуславливает формирование более мелких частиц осадка – 10-15 мкм. Размер частиц осадка влияет на скорость его отделения от жидкой фазы и соответственно ухудшает степень отмывки его от маточного раствора. Повышенное содержание в твердой фазе маточника приводит к снижению показателя основности, что нежелательно при использовании такого продукта в процессах дубления.

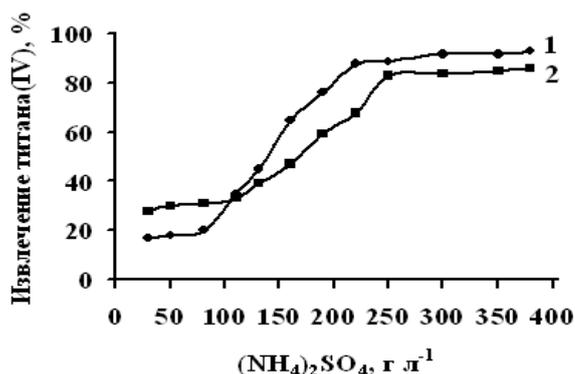


Рис. 11. Расход сульфата аммония при извлечении титана(IV) из раствора в виде соли. Содержание титана(IV) в растворе для высаливания $50 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ (1); $80 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ (2)

Результаты исследований по влиянию агрегатного состояния высаливателя на процесс фазообразования и состав и свойства твердых фаз приведены в таблице 2.

Таблица 2

Изменение состава титановой соли в зависимости от состояния высаливателя

| Показатель | Характеристика высаливателя | | |
|--------------------------------|--|--|--|
| | кристаллический (NH ₄) ₂ SO ₄ | суспензия – 1000 г·л ⁻¹ (NH ₄) ₂ SO ₄ | насыщенный раствор – 450 г·л ⁻¹ (NH ₄) ₂ SO ₄ |
| Размер агрегатов соли, мкм | 15-20 | 12-14 | 5-7 |
| Основность, % | 43.0 | 40.6 | 38.9 |
| TiO ₂ мас. % | 98.0 | 99.0 | 98.7 |
| Al ₂ O ₃ | 0.25 | 0.15 | 0.20 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.03 | 0.02 | 0.02 |

Данные таблицы свидетельствуют о том, что содержание титана(IV) и примесей практически не изменяется. При использовании в качестве высаливателя кристаллического сульфата аммония и его суспензии с концентрацией 1000 г·л⁻¹ (NH₄)₂SO₄ получается дубитель с требуемым значением основности. Это объясняется тем, что более крупные частицы титановой соли легче отмываются от кислого маточного раствора. Неудовлетворительный результат получен при использовании насыщенного раствора (NH₄)₂SO₄. Возможность использования для высаливания вместо кристаллического реагента суспензии сульфата аммония позволяет организовать технологию получения дубителя с использованием сульфато-аммонийных жидких стоков от операции кристаллизации. При этом экономические и экологические показатели технологии возрастут.

При изучении поведения титана(IV) в сульфатных средах с pH 1-3, используемых в процессах дубления кож, установлена зависимость его реакционной активности от концентрационных параметров (содержание титана(IV) и алюминия) и времени их выдержки перед использованием по назначению. Известно, что лучшей способностью к взаимодействию с функциональными группами коллагена кожи обладают полимерные формы титана(IV) («мало олифицированные» формы). Одним из показателей, по величине которого можно судить о формах титана(IV) в растворе, является относительная вязкость. Зависимость вязкости от pH раствора при различном содержании в них TiO₂ приведена на рис. 12.

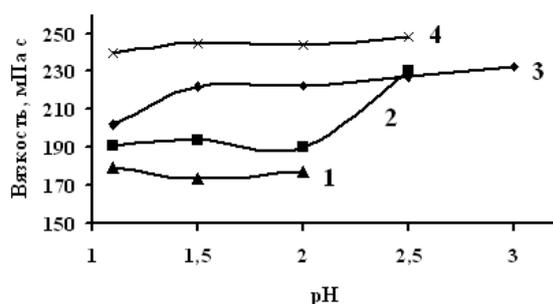


Рис. 12. Влияние pH на вязкость исходных растворов TiO₂, г·л⁻¹: 1 – 40; 2 – 20; 3 – 5; 4 – 60

В растворах с концентрацией 40 и 60 г·л⁻¹ по TiO₂ титан(IV) находится преимущественно в реакционно-активном состоянии в виде титанилсульфатных комплексов. Изменение pH с 1.1 до 2.5 в незначительной степени сказывается на вязкости. В более разбавленных растворах (от 5 до 20 г·л⁻¹) при увеличении pH происходит углубление гидролиза, обуславливающего образование гидроксо-оксокомплексов титана(IV) с их последующим ростом до коллоидных частиц, что

повышает их вязкость. Такие растворы для проведения процесса дубления не пригодны.

Исследования состояния титана(IV) в растворах АСОТ с различными концентрационными и временными параметрами при различных значениях рН показали следующее: чем выше концентрация в сульфатном растворе титана(IV), тем больше его реакционная активность. При увеличении продолжительности выдержки и повышении рН растворов наблюдается обратный процесс, что обусловлено процессом гидролиза, заключающемся в оляции и оксоляции молекулярно-дисперсных форм титана(IV) и образованием пассивных гидроксо-оксокомплексов с последующим их объединением в коллоидные частицы. Причем скорость преобразования или гидролиза титана(IV) тем выше, чем ниже концентрация титана(IV) в исходном растворе. Увеличение рН раствора инициирует процесс образования пассивных форм титана(IV). Устойчивость раствора к гидролизу обратно пропорциональна их основности. Чем выше основность, тем ниже устойчивость.

Присутствие в композиционной соли алюминия (в виде квасцов) не влияет существенно на ее рН, но образование с титаном(IV) при растворении метастабильных комплексов препятствует его гидролизу. Однако при растворении соли, содержащей более 2.5 мас.% Al_2O_3 , образуются агрегативно неустойчивые системы, склонные при выдержке давать донную фазу в виде алюмоаммонийных квасцов.

Оптимальными условиями для дубления можно считать растворы с концентрацией 40-60 г·л⁻¹ TiO_2 , содержащие не более 10 мас.% Al_2O_3 по отношению к TiO_2 .

В шестой главе описаны основные операции разработанной технологической схемы сернокислотной переработки сфенового концентрата (рис. 13) с получением титано-алюминиевого дубителя и возможные пути утилизации твердых и жидких техногенных отходов.

Технологическая схема включает следующие операции:

- очистка сфенового концентрата от избыточного количества нефелина – не более 2% по Al_2O_3 ;
- измельчение очищенного сфенового концентрата;
- разложение очищенного сфенового концентрата с получением сернокислотного титан-алюмосодержащего раствора;
- фильтрование суспензии с отделением сернокислого титансодержащего раствора;
- промывка кальций-кремнеземного осадка;
- кристаллизация из титансодержащего раствора (фильтрат+промвода) титано-алюминиевого продукта путем введения сульфата аммония;
- промывка продукта насыщенным раствором сульфата аммония с получением конечного продукта – титано-алюминиевого дубителя кож.

В процессе сернокислотной обработки происходит выщелачивание кислоторастворимых компонентов из минералов (сфен и нефелин) в жидкую фазу (сернокислый раствор) и образование осадка твердых продуктов реакции. Сернокислый раствор направляется на кристаллизацию комплексной соли. Твердые продукты реакции представляют собой смесь сульфатных соединений кальция (ангидрит), аморфного кремнезема и неразложившихся частиц сфена и нефелина. Состав отходов химической переработки сфена варьируется в пределах, мас. %: $CaSO_4$ – 40-45; SiO_2 – 15-20; TiO_2 – 5-10; остальное – минеральные примеси, вода и свободная серная кислота.

Утилизацию твердого остатка проводили двумя способами.

Первый способ – нейтрализация водной суспензии твердого остатка добавлением известкового молока (10-15 мас.% CaO) до pH = 6-6.5 с образованием гипса; титан(IV), находящийся в маточнике остатка, осаждается в виде гидроксида. *Второй способ* – термический гидролиз водной суспензии твердого остатка, в процессе которого титан(IV) осаждается также в виде гидроксида титана, но его содержание в осадке на 15-20% больше, чем при первом способе. Полученные в обоих случаях влажные осадки после их термообработки представляют собой белые или слегка кремовые порошки (пигментные наполнители), которые можно применять в составе шпатлевок, сухих смесей и при приготовлении масляных красок (акт испытания опытных образцов пигментных наполнителей). Цветовую гамму таких продуктов можно регулировать введением хромофорного компонента в процессе получения.

Технология кристаллизации титано-алюминиевой соли предполагает наличие жидких отходов в виде сульфато-аммонийных стоков – фильтрат после отделения соли и промраствор от ее промывки (САФ). Областью применения этих фильтратов может быть выделение алюмокалиевых квасцов. Алюминиевые квасцы имеют обширные области использования, однако высокая стоимость сырья, из которого получают квасцы, обуславливает их высокую себестоимость, вследствие чего они пока не нашли широкого реального применения. Если же осуществить их производство из дешевого сырья, то себестоимость их производства будет существенно ниже, что повлечет повышенный спрос на них.

В виду неполного осаждения титана(IV) в процессе кристаллизации в САФ содержится остаточный титан(IV), а также железо(II,III), ниобий(V) и другие элементы, присутствующие в исходном сфеновом концентрате. Представлялось интересным выделить их из САФ в виде твердой фазы путем нейтрализационного осаждения. Полученный в результате осадок, помимо титана(IV), содержал железо и ниобий. При его прокаливании получается продукт, который можно использовать в качестве пигментного наполнителя в составе ЛКМ. Фильтрат, представляющий собой раствор сульфата аммония, возвращали в процесс кристаллизации, о чем подробнее описано в гл. 5.

В седьмой главе приведены данные опытно-промышленных испытаний разработанной технологии, которые проводились на ОПУ «Пигмент» ОАО «Апатит», результаты испытаний дубителя на кожевенных заводах, а также освещены основные положения (изложенные в «Исходных данных») на проектирование промышленной установки по получению дубителя мощностью 3000 т в год по сфеновому концентрату.

Испытания проводились по технологическому регламенту, включающему описание параметров технологии и перечень используемого оборудования.

1. Сульфатизация концентрата проводилась в эмалированном реакторе емкостью 1 м³ с рубашкой для обогрева паром и приводом для перемешивания реакционной массы: $t = +110...+115^{\circ}\text{C}$, время (с загрузкой и разгрузкой) – 12 ч, концентрация кислоты – 550-600 г·л⁻¹, T:V_ж=1:3.5-3.8.

2. Фильтрация кислой суспензии и промывка твердого остатка проводились на нутч-фильтре ($d = 1$ м): $t = +20...+30^{\circ}\text{C}$, скорость фильтрования – 0.5 м³·м⁻²·ч.

3. Кристаллизация соли проводилась введением сульфата аммония в эмалированном реакторе емкостью 1 м³ в течение 1.5-2 ч, t – менее 30°C, продолжительность выдержки суспензии – 10 ч.

4. Фильтрация суспензии и промывка соли раствором сульфата аммония (400-450 г·л⁻¹ проводились на нутч-филт্রে ($d = 1$ м): $t = +15...+25^{\circ}\text{C}$, скорость фильтрования – $0.3 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}$.

5. Нейтрализация Ca-Si-остатка известковым молоком проводилась в гуммированной емкости 0.5 м^3 с рамной мешалкой: $t = 40^{\circ}\text{C}$, общая продолжительность – 5 ч, рН = 6.5-7.0.

6. Фильтрация нейтрализованной суспензии осуществлялась на барабанном вакуум-филт্রে с площадью фильтрования 1 м^2 ; $t = +30...+40^{\circ}\text{C}$, лавсановая фильтроткань, скорость – $0.5-0.8 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}$.

7. Сушка Ca-Si-осадка с получением наполнителя проводилась в стационарной печи: t – до 180°C .

На рисунках 13, 14 представлены технологическая и аппаратурно-технологическая схемы переработки сфенового концентрата с материальными потоками (кг/час)

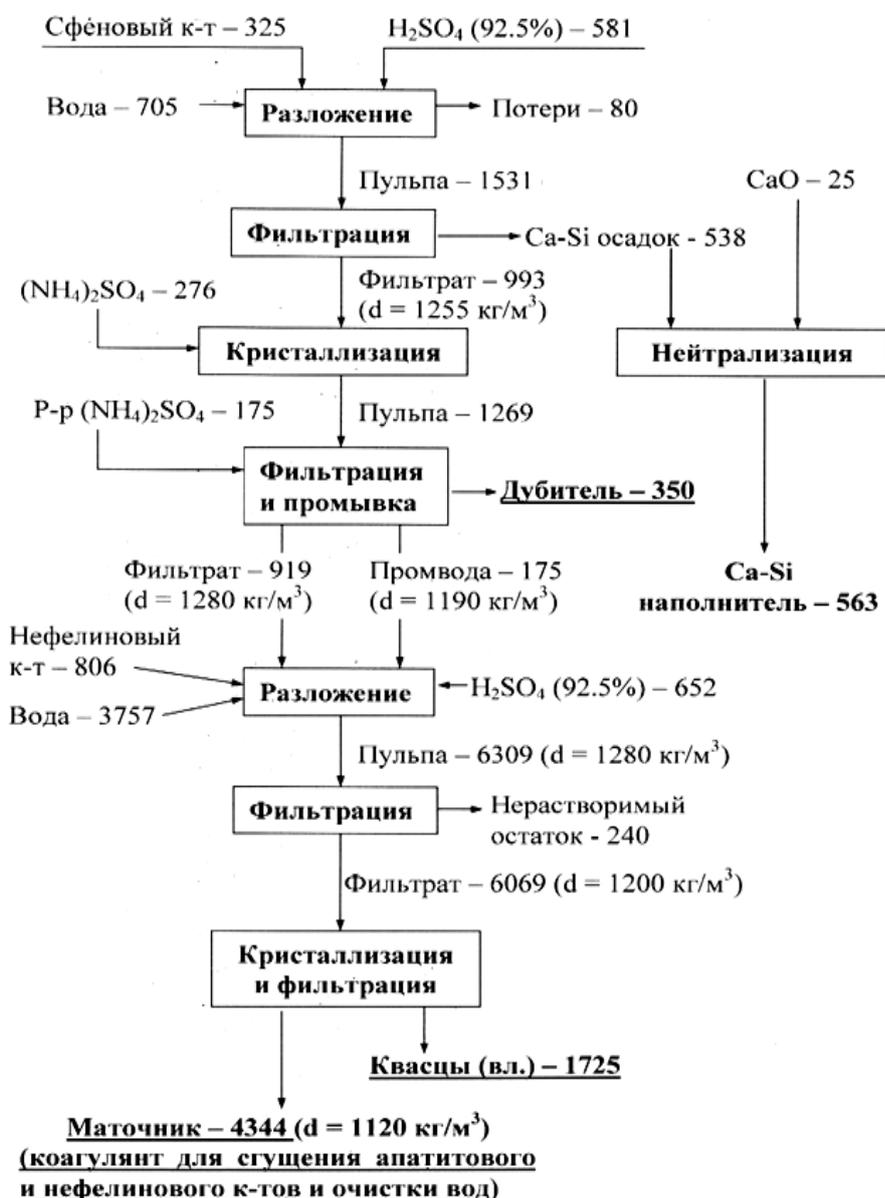


Рис. 13. Технологическая схема переработки сфенового концентрата с материальными потоками, кг/час

В общей сложности переработано 2 т нефелинсодержащего сфенового концентрата с концентрацией 1.64 мас.% по Al_2O_3 . Получено 1.5 т дубителя и 300 кг пигмента-наполнителя. Испытания дубителя проведены на кожевенных заводах – ООО «Шевро» (г. Острогжск), ООО «Соболь» (г. Санкт-Петербург), «Спасский кожевенный завод» (г. Рязань), ОАО «Богородский завод хромовых кож» (г. Богородск Нижегородской обл.).

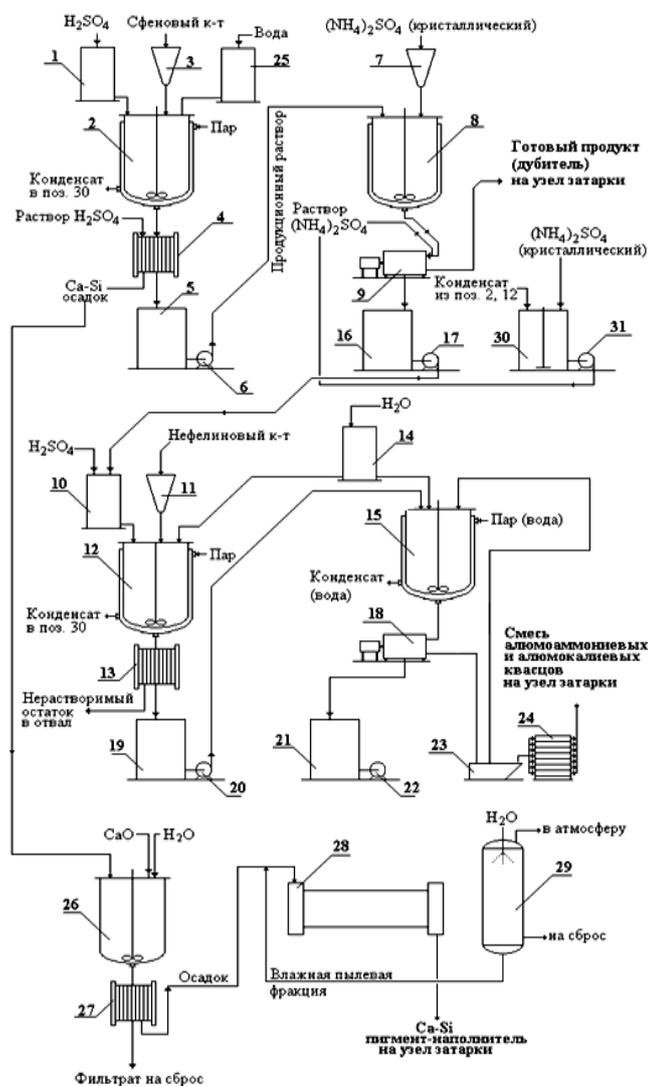


Рис. 14. Аппаратурно-технологическая схема получения дубителя из сфенового концентрата

Испытания пигмента-наполнителя проведены на ООО «ЭВИСМА» (г. Москва). Получены положительные акты испытаний. Совместно с ОАО «ЦНИИКП» разработаны Технические условия ТУ 2157-000-00302267–2012 «Титано-алюминиевый дубитель».

Полученные результаты явились основанием для разработки «Исходных данных на проектирование промышленного производства титано-алюминиевого дубителя кож».

Проведена ориентировочная технико-экономическая оценка производства титано-алюминиевого дубителя из сфенового концентрата. Мощность производства 3000 т/год по концентрату.

Срок окупаемости капитальных затрат составит примерно 2.5 года. Рентабельность реализованной продукции соответствует 33.8%.

Основные результаты и выводы

1. Оптимизированы условия химической очистки сфенового концентрата, выделенного из отходов обогащения апатитнефелиновой руды от сопутствующих минеральных примесей, с получением пригодного для синтеза композиционного титано-алюминиевого дубителя концентрата, содержащего, мас. %: TiO_2 – 32-33, Al_2O_3 – 1.2-1.7, P_2O_5 – 0.6-0.8.

2. Определены оптимальные условия разложения концентрата с выходом титана(IV) в жидкую фазу на уровне 92-94% по TiO_2 при условии содержания нефелина не более 2% по Al_2O_3 и концентрации серной кислоты 550-580 г·л⁻¹, что обеспечивает получение устойчивого титано-алюминиевого раствора с содержанием свободной серной кислоты 350-450 г·л⁻¹.

3. При изучении кристаллизации титана(IV) из сульфатных растворов с повышенной кислотностью установлен состав титановой твердой фазы: при кислотности раствора 350 г·л⁻¹ $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.12\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 1.05\text{H}_2\text{O}$; при кислотности раствора 450 г·л⁻¹ $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.34\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 0.93\text{H}_2\text{O}$. Присутствие алюминия в титановой системе приводит к формированию при кристаллизации помимо аммонийной соли титана(IV) еще одной фазы, которая идентифицируется как алюмоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. На основании результатов, полученных при изучении фазообразования в одном из разрезов системы $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, реализуемой без выдерживания ее до состояния равновесия при фиксированной концентрации свободной серной кислоты $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$ – 400 г·л⁻¹ и TiO_2 – 70 г·л⁻¹, построена диаграмма в координатах «состав – свойство», устанавливающая зависимость между ее концентрационными параметрами (содержание сульфата аммония и алюминия) и основностью, которая является основным показателем свойств дубителя.

4. Изучено поведение титана(IV) в сульфатных средах с pH 1-3, используемых в процессах дубления кож, установлена зависимость его реакционной активности от концентрационных параметров (содержание титана(IV) и алюминия) и времени выдержки.

5. На основании проведенных исследований предложена схема нового варианта сернокислотной технологии нефелинсодержащего сфенового концентрата с получением основного продукта – комплексного титано-алюминиевого дубителя, а также побочных продуктов в виде пигментного наполнителя для лакокрасочной и строительной отраслей промышленности и алюмо-калий-аммонийных квасцов.

6. Проведены испытания дубителя на кожевенных заводах России, получены положительные акты испытаний. Совместно с ОАО «ЦНИИКП» разработаны технические условия ТУ 2157-000-00302267–2012 «Титано-алюминиевый дубитель». Полученные результаты явились основанием для разработки «Исходных данных на проектирование промышленного производства титано-алюминиевого дубителя кож» мощностью 3000 т/год. Проведена ориентировочная технико-экономическая оценка производства титано-алюминиевого дубителя из сфенового концентрата. Срок окупаемости капитальных затрат составит примерно 2.5 года. Рентабельность реализованной продукции соответствует 33.8%.

Основные положения диссертации отражены в публикациях:

Статьи

1. Герасимова, Л.Г. Отходы обогащения апатитонегелиновых руд – сырье для производства строительных материалов/ Л.Г. Герасимова, Е.С. Щукина // Лакокрасочная промышленность. – 2008. – № 4. – С. 22-23.
2. Герасимова, Л.Г. Технология сфенового концентрата с получением титановых солей/ Л.Г. Герасимова, Е.С. Щукина, М.В. Маслова // Химические технологии. – 2008. – № 6. – С. 241-244.
3. Герасимова, Л.Г. Получение титансодержащих материалов при переработке сфена и перовскита/ Л.Г. Герасимова, Е.С. Щукина, М.В. Маслова // Химическая технология. – 2009. – №11. – С. 674-680.
4. Герасимова, Л.Г. Роль механоактивации при получении минерального пигмента-наполнителя из титанита/ Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова, Е.С. Щукина // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, № 12. – С. 1953-1959.
5. Герасимова, Л.Г. Исследования по созданию безотходной технологии титановых дубителей из сфенового концентрата/ Л.Г. Герасимова, Е.С.Щукина, Д.В. Майоров// Вестник МГТУ. – 2011. – Т. 14, № 4. – С. 774-777.
6. Щукина, Е.С. Технология комплексной соли титана(IV) и алюминия, используемой в качестве дубителя кож/ Е.С. Щукина, Л.Г. Герасимова, Р.Ф. Охрименко // Химическая технология. – 2012. – №5. – С. 263-267.
7. Щукина, Е.С. Изменение состава титансодержащей полиминеральной смеси при её кислотной обработке/ Е.С. Щукина, Л.Г. Герасимова, Р.Ф. Охрименко// Вестник МГТУ. – 2013. – Т. 16, № 1. – С. 179-182.
8. Герасимова, Л.Г. К вопросу поведения сульфата титана(IV) в водных средах, используемых при дублении кож/ Л.Г. Герасимова, Е.С. Щукина, Р.Ф. Охрименко, М.В. Маслова // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, № 3. – С. 453-457.
9. Пат. 2356837 Российская Федерация, МПК С 01 G 23/00, С 01 С 1/36 (2006/01). Способ получения титаносодержащего продукта из сфенового концентрата/ Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Щукина Е.С.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. – №2007139744/15; заявл. 26.10.2007.; опубл. 27.05.2009, Бюл. №15.
10. Пат. 2445270 Российская Федерация, МПК С 01 G 23/04, С 09 С 1/36 (2006/01). Способ получения титансодержащего продукта/ Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Мотина Н.В., Щукина Е.С.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. – №2010144575/05; заявл. 29.10.2010.; опубл. 20.03.2012, Бюл. №8.

Материалы конференций

11. Щукина, Е.С. Строение и состав комплексной соли, выделенной из сульфатного титано-алюминиевого раствора/ Е.С. Щукина//VI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов; г. Москва, 17-19 ноября 2009 г.; сб. статей. М.: Интерконтакт Наука, 2009. – С. 486-489.
12. Щукина, Е.С. Получение комплексной титано-алюминиевой соли из сульфатного раствора методом кристаллизации/ Е.С. Щукина, Л.Г. Герасимова// Тез. докл. XI Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» и VI Конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения), г. Иваново, 10-14 октября 2011 г. – Иваново, 2011. - С. 210.
13. Gerasimova L.G. Non-toxic titanium leather tanning agents. Production, properties, application/ L.G. Gerasimova, M. V. Maslova, E. S. Shchukina // J. International Scientific Publications. Materials, methods & technologies. – 2011. – V.5, N1. – P. 286-296.
14. Щукина, Е.С. Синтез нетоксичного титано-алюминиевого дубителя из титано-силикатного концентрата/ Е.С. Щукина, Л.Г. Герасимова// Тез. Докл. IV Всероссийской конференции по химической технологии «ХТ-12», г. Москва, март 2012 г. – Москва, 2012. – Т.1. – С. 248-251.