

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И.В.ТАНАНАЕВА
КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РАН
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)

На правах рукописи

Щукина Екатерина Сергеевна

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

Специальность 05.17.01 – «Технология неорганических веществ»

Диссертация

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н. Герасимова Л.Г.

Апатиты
2014

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. СОЕДИНЕНИЯ, ВЫДЕЛЯЕМЫЕ ИЗ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ.....	11
1.1. К вопросу истории титановых дубителей.....	12
1.2. Сырьевая база для титаносодержащей продукции.....	17
1.3. Сфеновый концентрат.....	22
1.3.1 Получение сфенового концентрата.....	22
1.3.2 Схемы переработки сфенового концентрата.....	27
1.4. Комплексные дубители кож.....	33
1.4.1 Способы получения комплексных дубителей.....	35
2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	39
2.1. Изучение сульфатизации сфенового концентрата.....	39
2.2. Методика вскрытия сфенового концентрата серной кислотой.....	41
2.3. Проведение высаливания титанового материала.....	43
2.4. Изучение растворов аммоний сульфат оксотитана.....	45
3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ СФЕН-НЕФЕЛИН-СЕРНАЯ КИСЛОТА И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ НИХ КОМПЛЕКСНОЙ СОЛИ.....	49
3.1. Получение и характеристика модельных сульфатных титано-алюминиевых растворов.....	49
3.2. Изучение процесса фазообразования в системе.....	52
3.3. Характеристика твердых фаз.....	61
4. ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКА СЕРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СФЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ УСТОЙЧИВОГО ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО РАСТВОРА.....	65
4.1. Исследования по очистке сфенового концентрата от минеральных примесей.....	65
4.2. Исследования по измельчению сфенового концентрата.....	71
4.3. Исследование условий разложения сфенового концентрата, содержащего минеральную примесь нефелина серной кислотой с получением сульфатных титано-алюминиевых растворов.....	80
5. ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ТИТАНОВЫХ И ТИТАНОВО-АЛЮМИНИЕВЫХ ДУБИТЕЛЕЙ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ.....	89

5.1.	Исследование условий кристаллизации титановых солей методом введения высаливателя – сульфата аммония.....	89
5.2.	Исследование поведения титана(IV) в водных растворах.....	96
6.	РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ДУБИТЕЛЯ ИЗ СФЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА С УТИЛИЗАЦИЕЙ ОСНОВНЫХ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ОТХОДОВ.....	104
6.1.	Утилизация твердых и жидких отходов.....	108
6.1.1.	Утилизация твердых отходов.....	108
6.1.2.	Утилизация жидких стоков.....	113
7.	ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНО-АЛЮМИНИЕВОГО ДУБИТЕЛЯ ИЗ НЕФЕЛИНСОДЕРЖАЩЕГО СФЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА.....	116
	ВЫВОДЫ.....	123
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	125

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. На протяжении многих лет не снижается актуальность проблемы комплексной переработки апатитнефелиновых руд Хибинского месторождения. Несмотря на значительное число работ, посвященных использованию отходов (хвостов) от обогащения апатитнефелиновых руд (АНР), реализация способов их комплексного использования остаётся нерешенной, поскольку требует широкого исследования возможностей их рациональной переработки с получением востребованных современным рынком полезных продуктов, с тем, чтобы компенсировать огромные материальные затраты на их получение. С другой стороны, ежегодное увеличение этих запасов ухудшает экологическую обстановку региона, отрицательно воздействуя на состояние воздушного и водного пространства. Хвосты обогатительного передела АНР содержат такие компоненты, как титан, алюминий, кремний, фосфор, щелочные элементы и др. Эти компоненты сосредоточены в минералах сфена (титанит) – титаносиликат кальция, апатита и нефелина – щелочного алюмосиликата.

Интересным представлялось рассмотреть возможность создания технологии на основе их совместной переработки с получением продуктов в виде солей, используемых в качестве дубителей для кожевенного производства, а также для других целей, например, производства титановых пигментов, специальных наполнителей, катализаторов, и др. Все эти продукты востребованы на рынке неорганических материалов по достаточно высокой стоимости. В частности, обострившаяся экологическая ситуация, как в России, так и за рубежом, предъявляет к кожевенным предприятиям ряд требований по использованию химических материалов, являющихся экологически безвредными при одновременном повышении конкурентоспособности выпускаемой продукции за счет улучшения ее качества и расширения ассортимента.

Наибольшее применение в процессе дубления при производстве кожи нашли соединения хрома, которым, наряду со многими положительными качествами, присущ и ряд недостатков. Так, хромовые дубящие соединения, обладая токсичными свойствами, оказывают пагубное влияние на кожу и слизистую оболочку производственного персонала, в результате чего среди работников кожевенной промышленности наблюдается повышенная заболеваемость раком дыхательных путей. Слив отработанных растворов после хромового дубления ведет к сильному загрязнению природных водоемов, подземных вод и почвы (превышение ПДК по Cr^{+6} в несколько раз), делая их непригодными для использования в нуждах сельского и коммунального хозяйств. Не представляется возможной и переработка отходов обрезков кожи, большое количество которых образуется при изготовлении кожаных изделий. Наиболее рациональным технологическим решением, позволяющим наряду с улучшением качества полуфабриката и готовой кожи, снизить остроту экологической ситуации в кожевенном производстве, является использование комплексных дубителей, в состав которых, входят взамен хрома титан(IV), алюминий или цирконий(IV).

Минеральное дубление на основе соединений титана(IV) не нашло широкого применения в практике из-за чувствительности к гидролизу титановых комплексов, присутствующих в дубильном растворе. Снижения активности титана(IV) можно добиться его связыванием, например алюминием с образованием комплекса. Сочетание положительных свойств, присущих отдельным компонентам, делает возможным использование такого дубителя для производства как жестких, так и мягких кож, а также для меха. Еще одним преимуществом нового дубителя является способность к взаимодействию одновременно с несколькими активными группами коллагена (белка кожи) с достижением эффективно продубленного полуфабриката. Мягкость кож, присущая алюминиевому дублению, наполняемость и прочность благодаря действию соединений титана(IV) делают возможным получение кожевенной продукции различного вида.

Важной с научной и практической точки зрения представлялось решение проблемы разработки усовершенствованной технологии сфенового концентрата с получением титанового дубителя, модифицированного соединениями алюминия. В состав такого концентрата входит нефелин. Причем содержание примеси нефелина можно регулировать в процессе выделения концентрата из отходов обогащения апатитонефелиновых руд. Существующие схемы переработки сфенового концентрата с получением комплексного дубителя достаточно сложны, во-первых, потому что процесс разложения титансодержащего сырья протекает при высокой температуре (160-180°C) в экстремально кислых условиях – 70-85% H₂SO₄. Во-вторых, модификатор вводится или на стадии разложения или в получаемый при этом титансодержащий раствор, который не может быть использован для кристаллизации дубителя без его разбавления до требуемой кислотности. Все эти приемы оказывают влияние на состояние компонентов в растворе и соответственно технические свойства получаемого дубителя.

Кроме того, состав, поведение дубящих компонентов в растворах, предназначенных для дубления, недостаточно изучено, что не позволяет оптимизировать состав дубителя.

Исследования и разработка нового варианта технологии позволит решить эти вопросы и послужит повышению качества выпускаемого продукта, который сможет полностью или частично заменить в рецептурах дубящих смесей токсичные хромовые соединения.

Цель работы.

Разработка технологии титановых дубителей из сфенового концентрата, выделенного из отходов обогащения апатитонефелиновых руд Хибинского месторождения.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи:**

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 переработке сфенового концентрата с получением титановых дубителей.

Научная новизна:

- 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 оксотитана(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 $TiO_2-Al_2O_3-H_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-H_2O$ 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.

Практическая ценность:

- полученные в процессе исследований данные послужили основой для разработки нового варианта сернокислотной 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.

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.

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

Апробация работы.

Результаты и материалы, вошедшие в диссертацию докладывались: на VI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 2009 г.); Международной конференции «Ruscoat 2010»: Проблемы и современные тенденции развития лакокрасочной отрасли (Петрозаводск, 2010 г.); VII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 2010г.); Всероссийской научной конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (Апатиты, 2010 г.); научно-технической конференции «Научно-практические проблемы в

области химии и химических технологий» (Апатиты, 2011 г.); VI Конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (Иваново, 2011 г.); VII Конференции молодых ученых «Кинетика и механизм кристаллизации» (Иваново, 2011 г.); VI Межрегиональной молодежной научно-технической конференции «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2013 г.).

Глава 1. СОЕДИНЕНИЯ, ВЫДЕЛЯЕМЫЕ ИЗ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

Проблема комплексной переработки апатитонефелиновых руд Хибинского месторождения остается нерешенной долгое время. Тогда как наряду с основными минералами, руда содержит и титансодержащие, и алюминийсодержащие минералы (титанит – CaTiSiO_5 ; нефелин – $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$), которые могут использоваться для получения дефицитных продуктов. Так, например, в кожевенном производстве остро стоит вопрос поиска альтернативного дубителя взамен хромовому в связи с его вредным воздействием на здоровье человека и окружающую среду. Наиболее рациональным решением, позволяющим наряду с улучшением качества готовой кожи, снизить остроту экологической ситуации в кожевенном производстве, является использование комплексных дубителей, в состав которых, входят титан(IV), алюминий или цирконий(IV).

На базе соединений элементов подгруппы титана, выделяемых при сернокислотной переработке титано-редкометалльного сырья, созданы комплексные материалы и осуществлено их применение в народном хозяйстве, имеющее экологическую направленность как с точки зрения, охраны окружающей среды, так и рационального использования природных ресурсов. К таким материалам относятся минеральные дубители и средства для дубления, применяемые в кожевенной отрасли.

Титановые соли – это кристаллические вещества, которые обладают рядом свойств, позволяющих их широкое использование при синтезе различных титансодержащих продуктов. В частности, они не комкуются при хранении и поэтому легко транспортируются. При растворении солей в воде можно получить концентрированные титановые растворы с минимальным количеством примесных элементов, что значительно облегчает получение из них достаточно чистого диоксида титана, композиционных пигментов оболочкового строения, прекурсоров для синтеза сорбентов, катализаторов и

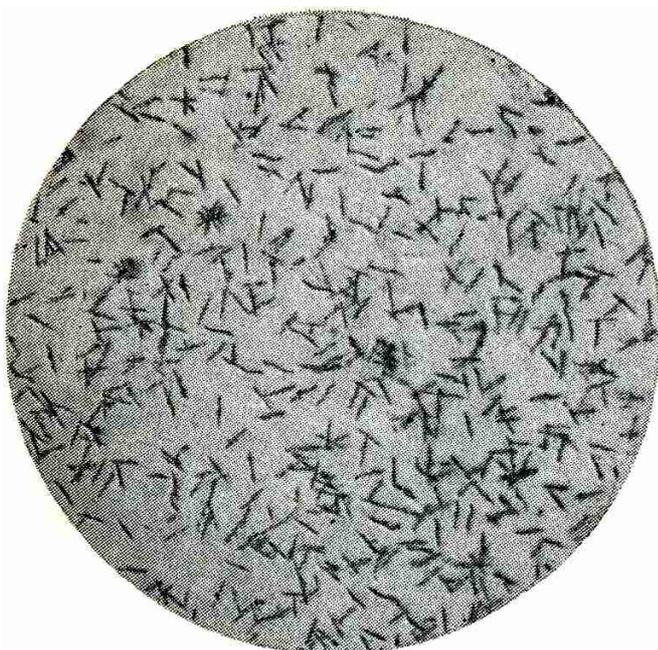
др. [1]. Кроме того, сульфат титанил аммония (СТА) обладает отличными дубящими свойствами. На протяжении нескольких десятков лет дубитель выпускался на одном из предприятий СССР и использовался на многочисленных кожевенных заводах в качестве дубителя жестких и мягких кож. В связи со свертыванием его производства потребители были лишены нетоксичного и недорогого сырья.

1.1. К вопросу истории титановых дубителей

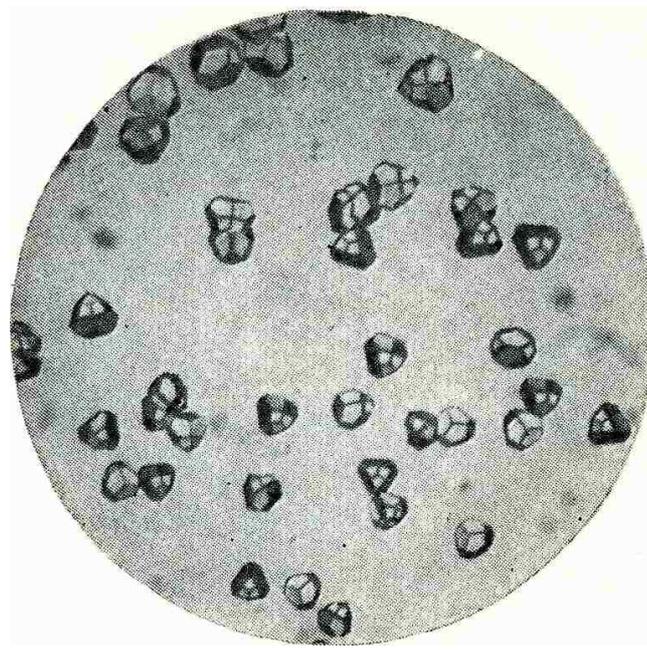
Титан – распространенный элемент и применение его соединений в производстве кож известно с прошлого столетия. В 1902 г. в Англии Ламб запатентовал процесс дубления, включающий использование серной кислоты и диоксида титана [2]. В 1936 г. в США был взят патент на применение фталата титана [3], а позднее глюкогептаната титана [4] как дубящего агента. Эти соединения не нашли применения в промышленности из-за ряда отрицательных свойств, затрудняющих их использование. После этого титан был надолго забыт кожевниками и интерес к минеральным дубящим агентам, придающим коже светлые тона, концентрировался на соединениях циркония. Дубитель, основанный на сульфатных соединениях титана и известный как сульфат титанил аммония (СТА), был впервые в 1968 г. разработан в Институте химии КНЦ РАН и использован в кожевенной промышленности СССР [5].

СТА относится к классу комплексных двойных солей с общей формулой $Me_2TiO(SO_4)_2$. Впервые двойная сернокислая соль титанила и аммония была получена Розенгеймом и Шуте [6]. При добавлении концентрированного раствора сульфата аммония к раствору «титановой кислоты» в концентрированной серной кислоте выпадал белый осадок, имеющий игольчатое строение. На основании химического анализа выделенной соли был написан состав $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$. В дальнейшем Д.Л. Мотовым [7] установлено, что игольчатые кристаллы по химическому составу отвечают формуле безводной соли $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2$. Из разбавленных сернокислых растворов титана при добавлении сульфата аммония выпадает СТА моногидрат

$(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в виде кристаллов кубической сингонии – тетрагонтритетраэдров (рисунок 1.1). При нагревании моногидрата до 200°C происходит потеря воды и образуется безводная соль, при этом изменяются ее кристаллооптические свойства, она становится анизотропной. Безводный СТА существует в двух кристаллических модификациях: α и β . α -модификация кристаллизуется в виде анизотропных игольчатых кристаллов, β -модификация – в виде анизотропных псевдотетрагонтритетраэдров.



$\alpha - (\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$



$(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Рисунок 1.1. Внешний вид кристаллов аммоний титанил сульфата[8]

Изучение и использование сульфат титанил аммония как дубителя возникло в связи с его получением в качестве товарного продукта при переработке редкометалльного титано-ниобиевого сырья. Эффективным способом отделения редких элементов является осаждение из растворов титана(IV) в виде двойной соли – сульфат титанил аммония. Этот способ был предложен Я.Г. Горощенко в 1951 году, он основан на различной растворимости легко образующихся двойных сульфатов $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{NbO}(\text{SO}_4)_2$ в водных растворах сульфата аммония и серной кислоты.

Титановая соль плохо растворима в присутствии серной кислоты и сульфата аммония и выпадает в осадок [9].

В работе Д.Л. Мотова [10] изучена система $\text{TiO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и установлено, что в широкой области температур и концентраций с насыщенным раствором равновесна двойная соль – сульфат титанил аммония, кристаллизующаяся в виде моногидрата и в виде безводной соли. Так, при 20°C в системе $\text{TiO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ последовательность образования твердых фаз такова: вначале выпадает моногидрат, затем в области, отвечающей равновесной растворимости безводной соли, он переходит в β -фазу, которая с течением времени перекристаллизовывается в равновесную α -фазу, α -фаза в этой области более стабильна, чем моногидрат и β -фаза. В области, прилегающей к вершине SO_3 и стороне $\text{SO}_3 - \text{TiOSO}_4$, безводная соль (α -фаза) кристаллизуется сразу, без образования метастабильных фаз.

Кристаллизующийся из технологических растворов [11] дубящий продукт СТА может находиться в двух формах: моногидрата $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, образующего крупнокристаллический осадок, который хорошо фильтруется, промывается и обладает высокой растворимостью, или в виде безводной соли $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$, состоящей из мелких игольчатых кристаллов, захватывающих маточный раствор, трудно растворяющихся в воде и кислых растворах. Однако последний является метастабильной фазой по отношению к своему маточнику и со временем перекристаллизовывающийся в безводную форму равновесную по отношению с контактирующим маточником. Скорость перекристаллизации определяется температурой хранения соли. При комнатной температуре перекристаллизация проходит за 1-3 месяца, при $30-50^\circ\text{C}$ – за 5-15 дней, выше 80°C – за несколько часов, а ниже 0°C перекристаллизация за время хранения может не наступить [12].

Поскольку применение титановой соли в кожевенной промышленности связано с ее растворением, ее старение с переходом в труднорастворимую форму является отрицательным явлением. Эффективным представлялось

получение такой соли, которая в процессе хранения и использования не превращалась в безводную. Этого можно было бы достичь при высаливании СТА в условиях образования моногидрата как равновесной фазы, не переходящей с течением времени в безводную соль. Однако высаливание в таких условиях ухудшало основу технологического процесса – разделение титана и редких металлов, а также затрудняло дальнейшую переработку маточного раствора после высаливания соли. Наиболее рациональным оказался путь получения титановой соли по условиям технологической схемы – в виде моногидрата как метастабильной фазы, но с такой ее обработкой, при которой она сохраняла бы устойчивую моногидратную форму, не изменяющуюся при хранении и использовании.

Этот путь заключался в промывке титановой соли раствором сульфата аммония ($300-400 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), играющим роль консерванта [13]. Промывка осуществляется на центрифуге без репульсации соли. Продолжительность промывки 30-45 мин. При промывке раствором сульфата аммония указанной концентрации соль практически не растворяется, но резко изменяется состав маточника, остающегося в соли. Маточник становится равновесным уже не к безводной соли, а к моногидрату, и промытая таким образом титановая соль сохраняется в устойчивой моногидратной форме. Выдержка в течение полутора лет соли, промытой раствором сульфата аммония, не вызвала изменения ее моногидратной формы и не привела к ухудшению растворимости. Существуют технологии получения СТА из хлорсодержащих растворов сульфата титанила [14, 15]. Различие в составе соли, не промытой и промытой раствором сульфата аммония, следует из сопоставления представленного в таблице 1.1.

Следует заметить, что при использовании титановой соли в качестве дубителя от нее требуется низкое содержание вредных примесей (Fe_2O_3 не более 0.05%), способность относительно быстро растворяться (не более чем за 4 ч при 50°C) и ограниченное содержание $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб}}$. [16]. Последний фактор в кожевенной промышленности учитывается как основность,

Таблица 1.1. Состав непромытой и промытой соли (содержание, мас.%)

Соединения	Непромытая соль	Промытая соль
TiO ₂	21.7	21.9
TR ₂ O ₃	0.03	0.023
Nb ₂ O ₅	0.019	0.019
Fe ₂ O ₃	0.10	0.06
H ₂ SO ₄	6.2	1.3
(NH ₄) ₂ SO ₄ своб.	4.3	4.2
Маточник	17.7	17.3
Нерастворимый остаток	0.23	0.21
Нерастворимый остаток (прокалённый)	0.12	0.10
Кислотный фактор (к.ф.)	1.51	1.28

выражаемая в процентах по формуле, представляющей отношение титана, связанного с ОН-группами, ко всему количеству титана (IV) в дубителе. Чем выше основность титановой соли, тем легче поднять рН кожи до требуемой величины и тем лучше происходит процесс дубления. Хорошие показатели достигаются при основности СТА 44-48%, и именно такая основность реализуется в условиях промывки титановой соли раствором сульфата аммония, создающей к.ф. в пределах 1.27-1.37. При большем к.ф., получаемом без промывки (1.42-1.51), основность соли падает ниже 48%, что весьма затрудняет процесс дубления и снижает показатели кожи [17].

Таким образом, операция промывки СТА раствором-консервантом преследует цель изменить состав маточника и перевести его из неравновесного в равновесное состояние по отношению к моногидрату. Соль приобретает устойчивость, не теряет дубящих свойств при хранении, и именно применение этого способа позволило рассматривать СТА как титановый дубитель, соответствующий техническим условиям (ТУ 95-290-74): TiO₂ не менее 19%, Fe₂O₃ не более 0.05%, CaO не более 0.10%, основность 42-48%, гарантийный срок хранения не менее года [18].

1.2. Сырьевая база для титаносодержащей продукции

Традиционным титановым сырьем являются титаносодержащие руды: рутил, ильменит и люксоксен (в русской транскрипции – лейкоксен). Наиболее богатым по содержанию основного компонента является природный рутил (rutile) – от 93% до 96% диоксида титана (TiO_2), в ильменитах (ilmenite) – от 44 до 70%, в люксоксеновых концентратах (leucosxene) содержание TiO_2 колеблется в пределах 50-90% [19].

В настоящее время в мире выявлено более 300 месторождений титановых минералов, в т.ч. магматических – 70, латеритных – 10, россыпных – более 230. Из них разведано по промышленным категориям 90 месторождений, преимущественно россыпных. В коренных (магматических) месторождениях содержится около 69, в корах выветривания карбонатитов – 11.5, в россыпных месторождениях – 19.5% мировых (без России) запасов титана. Из них запасов в ильмените более 82, в анатазе – менее 12, в рутиле – 6% [20].

После распада СССР, который занимал первое место в мире по производству металлического титана и его сплавов и второе после США по потреблению титановой продукции, в современной России сложился очевидный дисбаланс между его производством преимущественно на базе импортного сырья и наличием собственных крупных сырьевых источников, которые остаются неосвоенными с советского периода. Сырьевой базой советской титановой промышленности служили месторождения циркон-рутил-ильменитовых (Малышевское) и ильменитовых (Иршинское) россыпей Украины, которые эксплуатировались, соответственно, Верхне-Днепровским (ныне – Вольногорским) ГМК и Иршинским ГОКом, а также импортные австралийские концентраты. Производство титановой продукции было специализировано и распределено по предприятиям бывших союзных республик [21]. В настоящее время в России дефицит титана и его соединений покрывается за счет импорта. Вместе с тем Россия занимает второе место в мире по разведанным запасам титана, количество которого на

многие десятилетия могли бы удовлетворить потребности потребителей. Несмотря на значительные запасы титанового сырья и разнообразие типов его месторождений, активная рудная база практически отсутствует [22].

Сырьевым источником титана в России остается Ловозерское месторождение лопаритовых руд в Мурманской области, эксплуатируемое ОАО «Ловозерская ГОК» ФТК. В отличие от мирового опыта преимущественного получения высококачественных титановых концентратов из месторождений прибрежно-морских россыпей (ПМР), это месторождение представлено коренными рудами, бедными по содержаниям диоксида титана (1.3%) и добываемыми подземным способом в условиях Заполярья. Извлекаемый из них лопаритовый концентрат содержит 36-40% TiO_2 и характеризуется повышенной радиоактивностью (0.7% ThO_2), превышающей ПДК. Очевидные издержки использования его исключительно в качестве источника титана компенсируются извлечением тантала, ниобия и редких земель, которым принадлежит ведущая роль в извлекаемой ценности лопаритового сырья как комплексного титано-редкометалльного [23].

Наряду с созданием в России собственной устойчивой рудной базы и внутреннего рынка всех видов титановой продукции за счет поэтапного доизучения и промышленного освоения к 2010-2015 гг. крупных месторождений титана может быть решен вопрос о переработке попутных сфеновых и титаномагнетитовых концентратов, которые могут выпускаться при обогащении апатитнефелинового сырья ОАО «Апатит» [24]. Для хибинского сфена ($CaTiSiO_5$) и близкого к нему по составу перовскита ($CaTiO_3$) с крупного разведанного, но не освоенного месторождения Африканда в ИХТРЭМС КНЦ РАН разработана кислотная технология переработки [25, 26]. Положительные результаты полупромышленных испытаний и реализации опытных партий товарной продукции с использованием этих кальций-титановых концентратов свидетельствуют о возможности создания в Мурманской области и других регионах Северо-Запада соответствующих малых-средних производств. Масштабы

ежегодного накопления сфена в отходах обогащения ОАО «Апатит» составляют 200 тыс. т, а получения перовскита – определяются размерами рекомендуемой добычи и обогащения руд на месторождении Африканда малым-средним горно-технологическим предприятием [27].

Объемы ежегодного накопления титаномагнетита в хвостах обогащения ОАО «Апатит» оцениваются в 500 тыс. т. Содержания диоксида титана в них составляют 15-17%, что выше его содержаний в титаномагнетитах Гремяхи-Вырмеса (8-14%). Хибинские титаномагнетиты также представляют собой сырье, природнолегированное ванадием (0.3-0.5% V_2O_5), которое нарабатывается небольшими партиями (3-5 т) и отпускается потребителям для получения ванадиевой продукции. Однако повышенные содержания в нем титана не позволяют перерабатывать его в доменном процессе на чугун и шлак. Согласно исследованиям В.А. Резниченко с сотрудниками (ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова) более перспективными представляются варианты электрометаллургической плавки титановых концентратов, которые позволяют получать ванадийсодержащий чугун и обогащенные титаном шлаки, т.е. искусственные титанаты с повышенными содержаниями титана, достаточными для дальнейшего получения тетрахлорида [28-30].

Кольский полуостров относится к числу наиболее богатых регионов, в недрах которого сосредоточены рудные проявления, включающие следующие титановые минералы: ильменит, титаномагнетит, перовскит, лопарит, сфен (таблица 1.2).

Таблица 1.2. Характеристика титановых минералов и расположение рудных месторождений

Наименование минералов	Состав минерала	Содержание TiO_2 в концентрате, %	Наименование месторождения
Ильменит	$FeTiO_3$	50-55	м. Гремяха-Вырмес г. Мурманск
Титано-магнетит	$FeO+Fe_2O_3+TiO_2$	8-14 14-17 4-8	м. Гремяха-Вырмес м. Хибинское м.Африкандское
Сфен	$CaSiTiO_5$	33-35	м. Хибинское г. Апатиты
Лопарит	$[Ca(NaLn)]_1[Ti(NbTaFe)]O_3$	38-40	м. Ловозерское п. Ревда
Перовскит	$CaTiO_3$	45-50	м. Африкандское п. Африканда

Ильменито-титаномагнетитовое месторождение Гремяха-Вырмес расположено на севере Мурманской области. Предварительная оценка ресурсов по рудной зоне около 100 млн. т. Среднее содержание титана 13-16% по TiO_2 . Обогащение руды предполагается проводить по магнитно-гравитационной схеме с электросепарацией. При этом получают титаномагнетитовый (ТМК) и ильменитовый концентраты (ИК). Предварительная проработка вопроса по созданию обогатительного производства и на его основе пирометаллургической переработки полученных концентратов показала, что при мощности предприятия по сырью 200 тыс.т в год ИК и 200 тыс.т в год ТМК может быть получено 80 тыс.т титанового шлака (TiO_2 80-82%).

Перовскито-титаномагнетитовые руды Африкандского месторождения относятся к крупнейшим титановым месторождением в России с общими запасами – 630 млн.т руды (~50 млн.т по TiO_2). Среднее содержание TiO_2 в руде 9.2%. Залегание руд благоприятствует организации открытой добычи. Месторождение уже частично подготовлено для эксплуатации, произведена вскрыша, построена дробильно-обогатительная фабрика, работа которой в восьмидесятые годы доказала возможность выпуска кондиционного перовскитового концентрата, содержащего, мас. %: TiO_2 – 48-50, CaO – 34-

35, $(\text{NbTa})_2\text{O}_5$ – 1-1.2, сумма оксидов редкоземельных элементов – 3.5-4, ThO_2 – 0.12 (ТУ 48-04-38-72) [31].

ИХТРЭМС КНЦ РАН является разработчиком нескольких вариантов гидрометаллургических технологий перовскита [32, 33]. Серноокислотная технология основана на разложении концентрата серной кислотой с последующим отделением титаногипса, осаждением из оставшегося фильтрата редкоземельных элементов в виде двойных сульфатов с натрием (совместно с торием), выделением из раствора титана(IV) в виде полупродукта титанилсульфата моногидрата – $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СТМ (содержание TiO_2 ~ 40%)) и переработка последнего методом термогидролиза на пигментный диоксид титана высокого качества.

По азотно-серноокислотному варианту технологии перовскитовый концентрат обрабатывают вначале азотной кислотой с отделением кальция, тория и редкоземельных элементов в раствор, а титана и редких металлов в гидратный кек. Последний перерабатывают по серноокислотному или хлоридному способу подобно титановому шлаку или природному рутилу с получением высококачественной пигментной продукции. Выход основного продукта (TiO_2) на 1 т перовскитового концентрата по различным вариантам примерно одинаков и составляет в среднем 0.5 т TiO_2 марки PO2.

Серноокислотная технология с выделением титана в виде аммония титанилсульфата моногидрата – $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СТА). СТА перерабатывается на диоксид титана с получением пигмента с высокими показателями белизны – более 97.5-98 усл. ед. и разбеливающей способности для анатаза – 1200-1250 усл. ед., для рутила 1850-1900 усл. ед.

Ловозерское месторождение лопаритовых руд (титаноредкометалльное сырье) относится к числу действующих. Запасы исчисляются в 50 млн.т руды. Руда содержит, мас. %: TiO_2 – 1.2-2.0, а также NbO_5 – 0.2-0.4, Ta_2O_5 – 0.017-0.031, $\Sigma\text{PЗ}$ – 1.04-1.25. Лопаритовый концентрат получают на ООО «Ловозерский ГОК» и перерабатывают на ОАО «Соликамский магниевый завод» (Соликамск) на редкометалльную продукцию с концентрированием

титана(IV) в виде раствора $TiCl_4$, из которого получают титановую губку. [34]. До 1995 г. в Эстонии лопаритовый концентрат перерабатывался по серноокислотно-фторидной технологии. Там же прошли промышленные испытания азотно-серноокислотной технологии [35]. По обеим технологиям титан(IV) выделялся в виде СТА и использовался в качестве титанового дубителя кож, а также перерабатывался по «щелочному» варианту совместно с фосфогипсом с получением оболочкового титанокальциевого пигмента [36].

Сфен и титаномагнетит являются порообразующими минералами хибинских апатитонефелиновых руд. Их содержание в руде соответственно равно 2-2.5% и 1-1.5%. Наиболее высокие содержания сфена (до 80%) присутствуют на участках месторождения, называемых апатитосфеновыми рудами, которые по действующей технологии не используются и направляются в отвал как пустая порода. Титаномагнетит извлекается из хвостов апатитовой флотации методом магнитной сепарации, а сфен из хвостов нефелиновой флотации по достаточно длинной схеме, обеспечивающей лишь 20-30%-ый выход минерала в концентрат. Разрабатывается более эффективный способ выделения сфена из пенного продукта нефелиновой флотации с попутным получением алюмосиликатного коагулянта [37].

При существующих объемах обогатительного комплекса ОАО «Апатит» сфеновый концентрат может производиться в количестве (~ 100 тыс.т в год), необходимом для создания рентабельного промышленного модуля с производительностью 25-30 тыс.т пигментного диоксида титана или 50-60 тыс.т титаносодержащей пигментной композиции (TiO_2 – 40-50%) [38].

1.3. Сфеновый концентрат

1.3.1. Получение сфенового концентрата

В настоящее время на апатитонефелиновые обогатительные фабрики ОАО «Апатит» (АНОФ-2 и АНОФ-3) поступает руда следующего состава

(в %): апатит $(Ca,Sr,Th)_{10}(PO_4)_6(F,OH)_2$ – 30-40, нефелин $KNa_3(AlSiO_4)_4$ – 35-45, эгириин $(NaFeSi_2O_6)$ – 8-12, сфен (титанит) $CaTiSiO_5OH,F_2$ – 2.5-4, титаномагнетит $(FeFe_2O_4 \cdot Fe_2TiO_4) + (FeFe_2O_4 \cdot FeTiO_3)$ – 1-1.5, полевой шпат $(K,Na)AlSi_3O_8$ – 3-9. На предприятии из руды производится апатитовый и частично нефелиновый концентраты. Периодически по заказу потребителей нарабатываются опытно-промышленные партии сфенового, эгиринового и титано-магнетитового концентратов. Схема действующего производства концентратов на ОАО «Апатит» представлена на рисунке 1.2 [39, 40].

Сфеновый и титаномагнетитовый концентраты, выделяющиеся при комплексной переработке апатитонефелиновых руд Хибинского месторождения, являются источниками титана. Балансовые запасы диоксида титана на 01.01.94 г. для Хибинских месторождений составляют примерно 8% общероссийских [41]. Сброс в хвостохранилище титановых минералов (сфена и титаномагнетита) при выделении апатита из руд Хибинского месторождения по данным на 2004 г. составил около 130 тыс.т в пересчёте на диоксид титана. В нефелиновых хвостах содержится 25% нефелина, 4% апатита, а также минералы сфена, эгирина и полевого шпата [42]. Ранее, в полупромышленных условиях из нефелиновых хвостов методом селективной флотации извлекали сфен в виде концентрата, содержащего 75-78% минерала, а из остатков электромагнитной сепарации в сильном магнитном поле получали эгириновый концентрат. Выход минеральных продуктов при этом не превышал 10-20% [43, 44]. Новая технологическая схема переработки нефелиновых хвостов предполагает совмещение химических и обогащательных операций, направленное проведение которых позволяет получать не только обогащенные минеральные концентраты сфена и эгирина со значительным повышением их выхода, но и разнообразные дефицитные

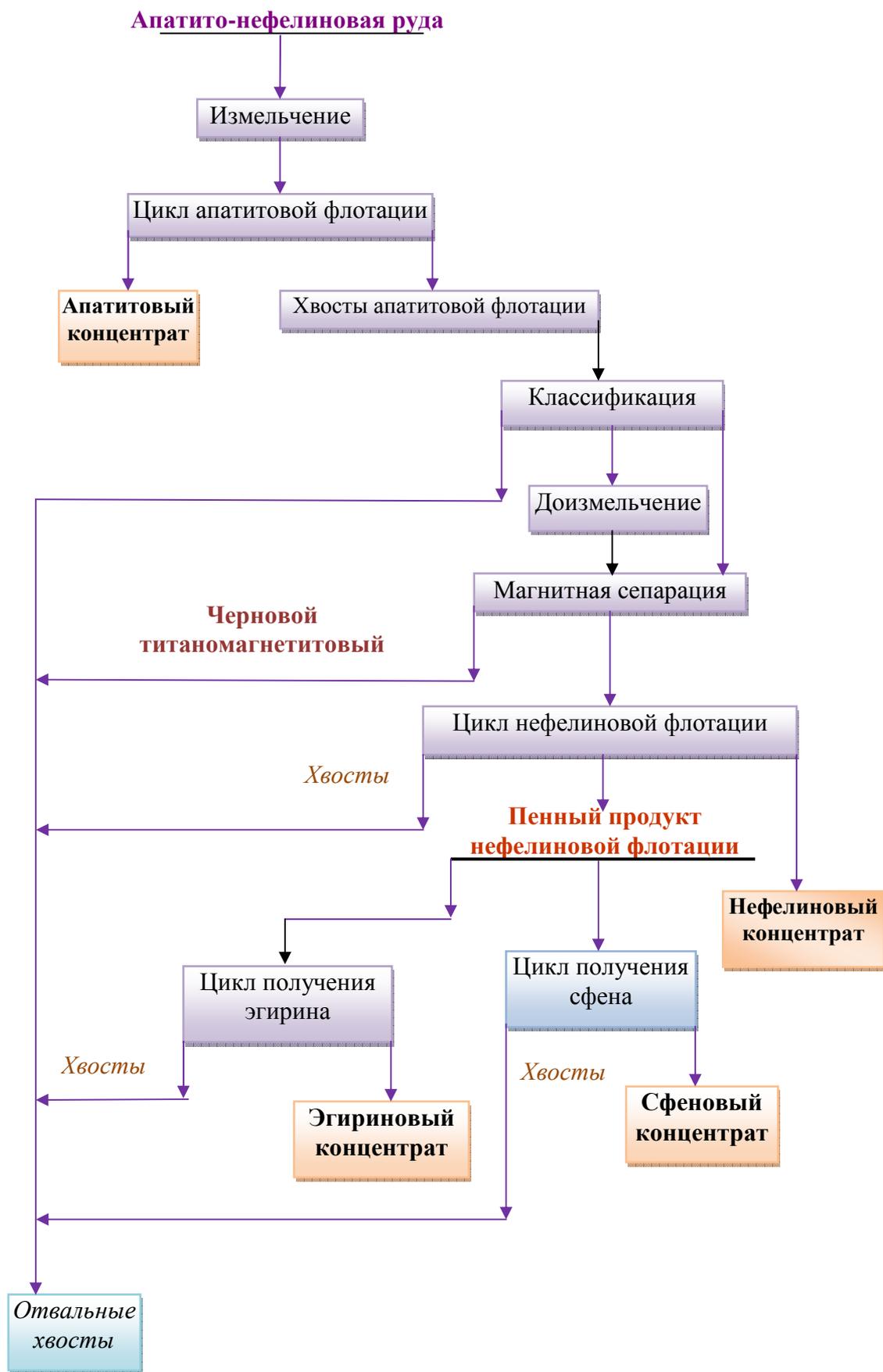
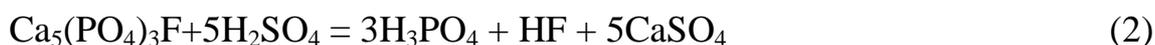


Рисунок 1.2. Схема производства концентратов на ОАО «Апатит»

синтетические материалы, используемые в производстве пластмасс, лакокрасочных и строительных материалов, для очистки сточной и питьевой воды от взвесей и вредных примесей, а также от цветных тяжелых металлов и радионуклидов [45, 46]. В основу новой технологической схемы положен принцип каскадных реакций, заключающийся в том, что в результате протекания серии последовательно-параллельных реакций часть образующихся продуктов является компонентами следующих стадий. Ниже приведены основные химические реакции, составляющие основу предлагаемой схемы:



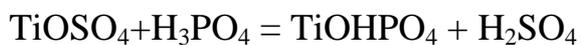
нефелин



апатит



титанит



Наиболее высокое извлечение сфена в концентрат из пенного продукта нефелинового цеха флотационным способом достигается по технологии института Механобр (извлечение 55.2% при содержании диоксида титана – 26%). Расчетное содержание диоксида титана в минерале сфен составляет ~37%. В качестве реагента-собирателя использовали дорогой и дефицитный купферон и проводили последующую обработку флотационного концентрата посредством мокрой электромагнитной сепарации [47].

Большинство предложенных вариантов комплексной схемы обогащения и выделения сфенового концентрата сводится к выбору реагентного режима обратной флотации нефелина и методов разделения коллективного концентрата темноцветных минералов на сфеновый, титаномагнетитовый и эгириновый концентраты. Схемы получения сфенового концентрата с применением высокочастотной отсадки или

винтовых сепараторов были признаны не перспективными в виду того, что минералы, содержащиеся в хвостах апатитовой флотации, имеют практически одинаковую крупность и незначительно отличаются по плотности, за исключением титаномагнетита. По проекту института «Механобр» была построена опытно-промышленная установка «Пигмент» для флотационного получения сфенового концентрата проектной производительностью 3 т/сут. Планировалось получать концентрат следующего состава: $TiO_2 \geq 28.5\%$, $P_2O_5 \leq 2.0\%$, $Al_2O_3 \leq 4.0\%$, при общем извлечении $TiO_2 - 30\%$ [48]. С момента пуска установки, были опробованы многие флотационные реагенты, реализованы различные варианты схемы, но из-за нестабильного качества пенного продукта результаты были неудовлетворительные.

Применение химической очистки снижало общий выход сфенового концентрата ещё на 20%. С целью увеличения выхода сфена в концентрат, уменьшения его себестоимости и попутного получения эгиринового концентрата в настоящее время на ОПУ «Пигмент» отрабатывается перспективная технология. Суть ее состоит в отказе от применения флотации сфена и получении химически очищенных сфенового и эгиринового концентратов. По этой технологии для получения сфенового концентрата применяется мокрая магнитная сепарация в слабом магнитном поле для удаления сильномагнитной составляющей пульпы пенного продукта нефелиновой флотации (титаномагнетита). Классификация на грохоте позволяет снизить в пульпе, поступающей на химическую очистку общее содержание апатита и удалить его крупную фракцию. Мокрая магнитная сепарация в сильном поле используется для отделения основного количества слабомагнитных минералов. Химическая очистка применяется для очистки от нефелина и апатита разбавленной серной кислотой. Сухая магнитная сепарация позволяет окончательно разделить магнитную и немагнитную фракции с получением химически очищенных сфенового и эгиринового концентратов [49].

Для устранения влияния фактора нестабильного состава пенного продукта нефелиновой флотации в технологическую цепочку была включена ёмкость-накопитель, позволяющая стабилизировать работу стадий химической очистки. Пески в непрерывном режиме нарабатываются в ёмкость-накопитель, откуда подаются на операцию химической очистки от нефелина и апатита, осуществляемую в периодическом режиме, сухая магнитная сепарация происходит непрерывно. Общий выход TiO_2 увеличивается до 25%, извлечение TiO_2 от операций химической очистки составляет 70%. При этом получаемый концентрат имеет состав: TiO_2 – 34.0-37.0%; P_2O_5 – $\leq 0.15\%$; Al_2O_3 – 0.5-1.5% [48, 50].

1.3.2. Схемы переработки сфенового концентрата

В Кольском научном центре Российской академии наук разработаны физико-химические основы гидрометаллургической переработки комплексного титансодержащего сырья. Суть разработанных и реализованных процессов сводится к разложению концентратов минеральными кислотами с переводом ценных компонентов в раствор с последующим последовательным выделением чистых соединений титана, лантаноидов, ниобия и тантала, т.е. к использованию всех ценных компонентов титановых концентратов [51].

Хибинский сфен в течение полувека привлекает к себе внимание как ценное титановое сырье. Хотя в перерабатываемых апатитонефелиновых рудах содержание сфена не превышает 3%, при существующих и перспективных масштабах использования этих руд могут быть получены сотни тысяч тонн сфенового концентрата. Сфен является одним из распространенных силикатов титана [52].

Характеристика сфенового концентрата представлена в таблице 1.3.

Таблица 1.3. Состав сфенового концентрата

Химический состав	Содержание, %	Минералогический состав	Содержание, %
TiO ₂	35.0-37.5	Апатит	0.1-0.3
P ₂ O ₅	≤0.1	Нефелин	0.1-0.5
Al ₂ O ₃	0.7-2.0	Эгирин	0.8-1.4
FeO+Fe ₂ O ₃	≤ 2.5	Сфен	86.0-92.5
S	≤ 0.1	Титаномагнетит	≤ 0.1
TR ₂ O ₃	0.3-0.6	Полевые шпаты	1.0-5.5
		Гидрослюды	0.1-0.7
		Лепидомелан	≤ 0.1
		Ильменит	≤ 0.1
		Перовскит	1.0-5.0
		Лампрофилит	0.1-0.8

Химические методы переработки сфена основаны на взаимодействии концентрата с минеральными кислотами. Продукты, получаемые при реализации кислотных схем, разные и зависят от природы кислоты. Рассмотрим три варианта кислотных схем: сернокислотная, солянокислотная, фосфорнокислотная.

Выбор наиболее оптимального варианта промышленной переработки из-за низкого содержания в нём TiO₂ будет зависеть от того, насколько легко достигается конечный результат. С этой точки зрения солянокислотный вариант переработки сфенового концентрата может достойно конкурировать с другими вариантами [53]. Все компоненты сфенового концентрата, за исключением кремния, при взаимодействии с соляной кислотой образуют водорастворимые хлориды. При нагревании солянокислотных растворов могут иметь место потери хлористого водорода и снижение концентрации активной кислоты. Поэтому на разложение сфена следует брать избыток кислоты и подъем температуры проводить с определённой скоростью.

По окончании процесса суспензию охлаждали и фильтрованием отделяли кремнесодержащий осадок, в котором присутствуют частицы неразложившегося сфенового концентрата. Солянокислотный фильтрат помимо титана(IV) содержит кальций. Кремний в солянокислых средах из-за низкой растворимости образует крупнодисперсный осадок, имеющий аморфную структуру. В этих условиях титановые «зародыши», являющиеся структурной матрицей с так называемой пигментной информацией не выполняют свою задачу. Механизм гидролиза носит спонтанный характер. Независимо от количества «зародышей» формируется крупнодисперсный гидратированный осадок со слабо раскристаллизованной структурой анатаза, состоящий из агрегатов по 5-7 частиц каждая размером примерно 5 мкм. Полученный в этих условиях полупродукт при прокаливании кристаллизуется в диоксид титана. Разделение титана(IV) и кальция, находящихся в солянокислом растворе, достигается путём термического гидролиза с выделением гидроксида титана в крупнодисперсный осадок, из которого при прокаливании формируется диоксид титана, состоящий из смеси анатаза и рутила [54, 55].

В литературе практически отсутствуют данные по использованию для разложения сфенового концентрата фосфорной кислоты. Основываясь на анализе структурных связей в кристаллической решетке сфена можно сделать вывод, что при кислотной обработке титан(IV) не может растворяться быстрее кальция, а кремний в кремнекислородных тетраэдрах не может быть активирован до тех пор, пока Ti- и Ca-структурные связи не будут разрушены. Так, при обработке сфена фосфорной кислотой вначале происходит выщелачивание кальция в жидкую фазу. Далее процесс переходит на внутридиффузионную стадию, при которой скорость выщелачивания катиона постепенно замедляется [56]. При разложении сфена 80-70% H_3PO_4 кальций концентрируется в жидкой фазе и, достигнув предела насыщения, выпадает в осадок в виде кислой соли – $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. Причем снижение концентрации H_3PO_4 ведет к уменьшению доли $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ в

осадке, соответственно его количество в жидкой фазе увеличивается. При разложении сфена 40%-ной H_3PO_4 весь кальций остается в жидкой фазе до окончания процесса.

В процессе выщелачивания кальция происходит активация Ti -катиона, сопровождающаяся образованием фосфата титана, в том числе и на поверхности зерна минерала. С увеличением концентрации кислоты возрастает скорость выщелачивания кальция, а следовательно ослабление связей и диффузионный дрейф титана к поверхности минерала, сопровождающийся кристаллизацией фосфата титана. При использовании 80% H_3PO_4 степень разложения по TiO_2 составляет более 96% [57].

Изучение свойств конечных осадков показало, что они могут быть использованы как титанофосфатный сорбент и как белый пигментный наполнитель. Эффективная сорбция ионов щелочных и щелочноземельных элементов характерна для композиций, полученным с использованием 60-70% H_3PO_4 [58, 59]. Для получения пигментного наполнителя прокаленный материал измельчали с помощью вибрационной мельницы и определяли его пигментные характеристики. Лучшими пигментными свойствами обладают образцы, полученные в условиях разложения сфенового концентрата 70-80% H_3PO_4 [60-63].

Серноокислотное разложение сфена ($TiSiCaO_5$) – это операция, определяющая весь последующий технологический цикл и соответственно конечную цель его переработки. Чаще всего условия проведения операции подбираются с учетом достижения максимальной степени разложения сфена, что возможно лишь при проведении процесса в жестких условиях: высокая концентрация H_2SO_4 – 70-92 мас.%, повышенная температура – 140-200°C, постоянное перемешивание реакционной массы [64-66]. Реализация этих условий приводит к сокращению срока службы технологического оборудования при усложнении мер по его безопасному обслуживанию. Кроме того, повышается расход реагентов и соответственно количество вредных для окружающей среды отходов. Взаимодействие сфена с

разбавленной кислотой (до 3 моль/л H_2SO_4) [67, 68] протекает с очень низкой скоростью и сопровождается образованием мелкодисперсной смешанной твердой фазы, содержащей гидроксиды титана(IV), кремния(IV) и дигидрата сульфата кальция.

Оптимальной является концентрация серной кислоты 4-6 моль·л⁻¹, так как, обеспечивается высокая стабильность титана(IV) в жидкой фазе, и в результате получается универсальный титансодержащий промежуточный продукт (в виде раствора), который служит основой для последующих синтезов разнообразной титансодержащей продукции [69-73]. Обобщение результатов исследований по переработке сфенового концентрата до 1980 г. приведено в монографии Д.Л.Мотова и Г.К.Максимовой [64].

В 1984 году для реализации сернокислотной технологии на промышленной площадке АНОФ-2 ОАО «Апатит» была пущена в эксплуатацию ОПУ «Пигмент», на которой предлагалось провести опытно-промышленную проверку разработанной технологии перед ее промышленным внедрением. Технологическая схема представлена на рисунке 1.3.

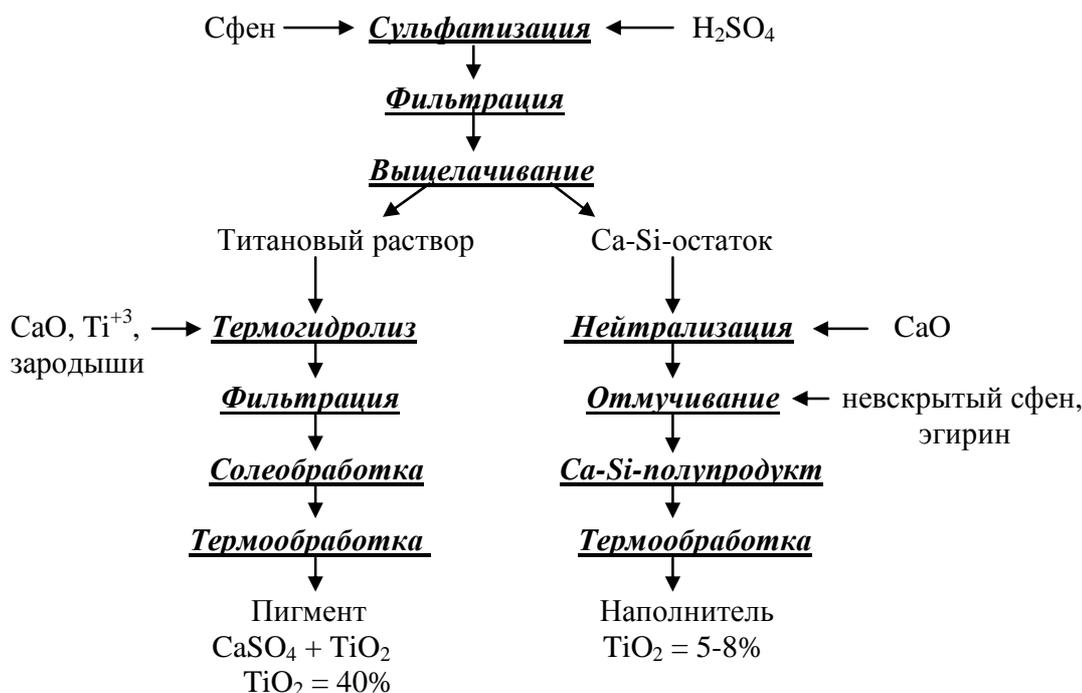


Рисунок 1.3. Принципиальная технологическая схема сернокислотной переработки сфенового концентрата

При эксплуатации установки были внесены поправки в первоначальный технологический регламент. Необходимость некоторого отступления от предлагаемых авторами параметров сульфатизации, выщелачивания и соответственно гидролиза титанового раствора была вызвана спецификой оборудования, которым была укомплектована установка, а также его компоновкой. Тем не менее ОПУ «Пигмент» работала как плановый участок по производству титанокальциевого пигмента и краски на его основе. Последняя реализовывалась через торговую сеть, а также использовалась для ремонтных работ РСЦ ОАО «Апатит». Недостаточно высокое качество самого пигмента и соответственно краски ограничивали область ее применения. По ряду объективных причин плановое производство композиционного пигмента было закрыто, хотя вскрытие концентрата и получение титансодержащих растворов на установке осуществляется до сих пор. Установка служит опытной базой новых разработок: получение диоксида титана, титановых дубителей, титансодержащих перламутровых пигментов, а также пигментных композиций различного состава и назначения [74, 75].

Представленный в работах Д.Л. Мотова, Л.Г. Герасимовой и А.Г. Артеменкова [76, 77] «короткий» вариант сернокислотной переработки сфена имеет ряд преимуществ перед описанным выше и, в частности, сокращается расход серной кислоты (за счёт оборота после выделения СТМ) и извести. По указанному варианту получается диоксид титана рутильной и анатазной модификации со свойствами, соответствующими ГОСТу 9808-84. Наряду с явными достоинствами отмечается и ряд недостатков «короткого» способа. В частности, степень разложения сфена не превышает 85% и высокие показатели 92-95% возможны лишь при использовании невскрытого концентрата в обороте.

В работе Д.Л. Мотова, А.Г. Артеменкова и Л.Г. Герасимовой [78] авторы предлагают ввести в технологическую схему дополнительную операцию перед сульфатизацией – конверсию сфена (рисунок 1.4).

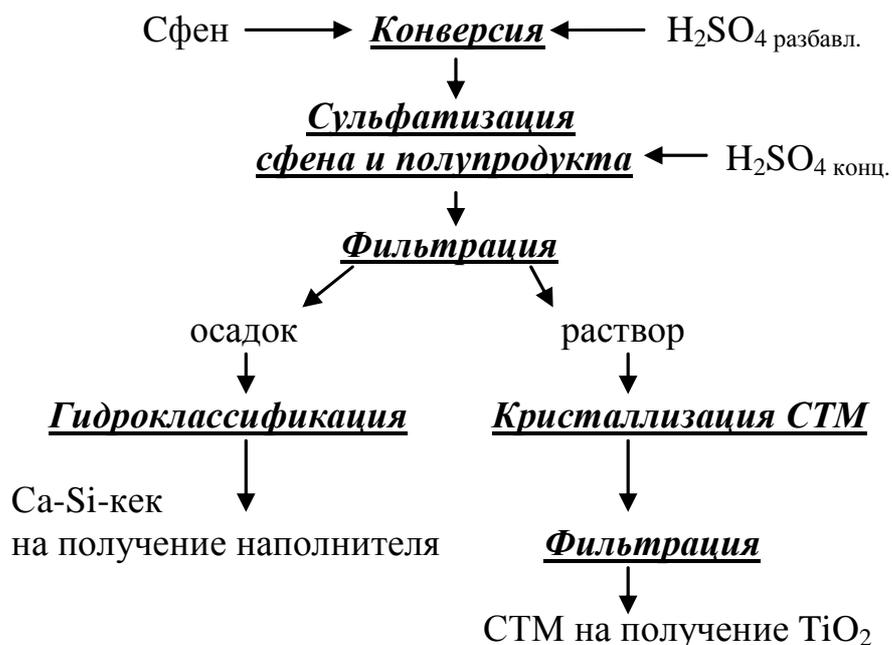


Рисунок 1.4. Принципиальная технологическая схема сернокислотной переработки сфена с получением СТМ

Осуществляется операция в следующих условиях: сфеновый концентрат обрабатывается серной кислотой $300-350 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, при $t = 105-107^\circ\text{C}$, $T:V_{\text{ж}}=1:3$ в течение 16 ч. При этом титан(IV) переходит в раствор, а затем осаждается в виде гидратированной фазы. Осадок, полученный в указанных условиях, подвергается сернокислотному разложению 65-68%-й серной кислотой, и при температуре $140-150^\circ\text{C}$ за 4-5 ч титан(IV) переходит в жидкую фазу. Последнюю отделяют фильтрацией от остатка, а из фильтрата проводят кристаллизацию СТМ. Выделенная титановая фаза использовалась для получения пигментного диоксида титана [79].

1.4. Комплексные дубители кож

Одним из направлений повышения устойчивости дубящих комплексов титана(IV) является получение комбинированных дубителей, содержащих дубящие компоненты в химически связанном состоянии, в частности титано-циркониевый дубитель на основе аммоний титанилсульфата [80]. Такой дубитель состоит из двух фаз: аммоний титанилсульфата, содержащего 0.1%

ZrO₂ и аммоний цирконилсульфата, содержащего 0.1% TiO₂. Соединения циркония, обладающие большей устойчивостью, стабилизируют титан(IV) в растворе. Комбинация дубящих агентов по сравнению с действием каждого из них в отдельности создает синергический эффект, заключающийся в повышении термостойкости кож при сохранении эластичности, присущей титановым кожам, и приобретение достаточной жесткости за счет действия циркония [81].

До работ по широкому использованию соединений титана(IV) в качестве дубителя интерес к минеральным дубителям концентрировался на цирконии(IV) и алюминии(III). Это была попытка найти альтернативу хрому как с экологической точки зрения, так и со стороны получения белых кож. Для алюминиевого дубления использовался раствор хлорида, сульфата алюминия или алюмокалиевых квасцов. Алюминий не относится к переходным элементам, тем не менее он является достаточно сильным комплексообразователем. Дубящее действие солей алюминия(III) и химизм их взаимодействия с коллагеном тесно связаны с интенсивностью течения реакций комплексообразования, гидролиза, оляции и оксоляции и строением комплексов алюминия, образующихся в растворе. Большая реакционная способность основных комплексов алюминия и укрупнение частиц дубителя вследствие образования многоядерных комплексов в процессе оксоляции основных солей при подщелачивании дубящей ванны открывают широкие возможности для применения алюминия в дублении [82, 83]. Но дубящий комплекс алюминия(III) слабо связывается с основными азотсодержащими группами коллагена и кожа получается ненаполненной. Кроме того, кожи, выдубленные только соединениями алюминия, обладают низкой гидротермальной устойчивостью, выражающейся в понижении температуры сваривания кожи, которая является критерием оценки взаимодействия дубителя с коллагеном дермы. Для преодоления этих недостатков можно использовать соединения алюминия в комбинации с другими дубящими материалами [84].

Преимущество многокомпонентных дубителей по сравнению с однокомпонентными состоит в их способности к взаимодействию одновременно с несколькими активными группами коллагена и достижении лучшего формирования кожи при дублении. Титан(IV), взаимодействующий в основном с азотсодержащими группами коллагена, совместно с соединениями алюминия обеспечивает коже наполняемость и гидротермическую стабильность. Повышение устойчивости титана(IV) к гидролизу за счет комплексообразования с алюминием(III), а, следовательно, более полная его отработка, является дополнительным преимуществом использования титано-алюминиевого дубителя как с экономической так и с экологической точки зрения. Мягкость кож, присущая алюминиевому дублению, наполняемость и прочность, благодаря действию соединений титана(IV) позволяет применять его для кож верха обуви.

1.4.1. Способы получения комплексных дубителей

Есть работы по получению дубителя путем механического смешивания титановой соли и сульфата алюминия [85]. Но отсутствие закомплексованности дубящих компонентов не решает проблемы гидролиза в дубящей ванне, что снижает эффективность использования такого дубителя.

Была предпринята попытка получения титано-алюминиевого дубителя выпариванием растворов, содержащих СТА и сульфат алюминия [86]. Для образования высокоосновных алюмотитановых комплексов исходные растворы смешивали и подщелачивали до $\text{pH}=3$. При этом происходило активное вытеснение OH^- группами сульфат – ионов из внутренней сферы комплексов металлов и образовывалось гетерополиядерное соединение, в котором титан(IV) связан с алюминием(III) гидроксидными группами. При мольном отношении Ti/Al не менее 0.25 полученный выпариванием продукт полностью растворялся в воде с образованием растворов с $\text{pH} = 2.5$. Состав такого соединения представлен в виде: $\text{TiO}_2 \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.9\text{SO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 5.0\text{H}_2\text{O}$. Ввиду трудоемкости и

энергоёмкости процесса получения дубителя этот метод не нашел применения в промышленности.

Другой способ получения титано-алюминиевого дубителя [87] был осуществлен непосредственно при сернокислотной переработке титано-редкометалльного сырья (лопарита). При этом степень извлечения $Ti(IV)$ из сырья в дубитель по сравнению с получением титанилсульфата аммония повысилась с 86 до 95%, а выход его с 1.6 до 2.1 в.ч. на 1 в.ч. концентрата. Титано-алюминиевый дубитель был получен при переработке лопарита на СХЗ в количестве ~1 т и испытан в производственных условиях на Могилевском кожевенном заводе с выработкой ~200 тыс.дм² кожи, соответствующей ОСТ 17-70-80, которая использовалась для подошв детской обуви. По физико-механическим показателям подошвы оказались лучше, чем изготовленные с применением аммоний титанилсульфата.

Лучшим способом получения многокомпонентных дубителей является выделение их из растворов методом кристаллизации. Минеральный титано-алюминиевый дубитель получен осаждением из титансодержащих растворов в присутствии алюминия(III). Такие растворы получали либо растворением СТА, либо использовали непосредственно растворы после вскрытия титано-редкометалльного сырья и последующего выщелачивания. Алюмосодержащий раствор, приготовленный из $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, вводили в реакционную массу одновременно с сульфатом аммония. Сульфат алюминия вводили в виде раствора в титансодержащий раствор вместе с сульфатом аммония после начала кристаллизации СТА. В этом случае комплексность дубителя проявляется в изоморфной замещенности части титана(IV) алюминием(III) в СТА и алюминия(III) титаном(IV) в алюмоаммонийных квасцах (ААК). Гидроксидные группы в таком дубителе не обнаружены [88]. Синтезированный титано-алюминиевый дубитель содержал от 13 до 21% TiO_2 , от 1.6 до 4.6% Al_2O_3 и от 42 до 46% SO_3 . Его основность в среднем составляла 55%. По химическому составу он близок к смеси СТА с алюмоаммонийными квасцами (ААК), по структуре напоминает аммоний

титанилсульфат; содержал в качестве второй фазы ААК, а также в небольшом количестве безводный $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$. Как и СТА, титано-алюминиевый дубитель подвержен «старению». При прокаливании этой смеси соединений образуется TiO_2 со структурой рутила. В состав дубителя входит вода. Ее количество возрастает с увеличением содержания алюминия. Найдено, что в аммоний титанилсульфате за счет маточника содержится около 2.3 моля H_2O на атом титана, а остальное количество воды связано с алюминием. В среднем на атом алюминия приходится около 12 молекул H_2O , как это имеет место в ААК.

Изучение устойчивости раствора дубителя показало [89], что с увеличением соотношения алюминия к титану разбавленные растворы (<0.09 моль·л⁻¹ Ti) становятся более устойчивыми, а концентрированные (>0.17 моль·л⁻¹ Ti) менее устойчивыми. В первом случае стабильность растворов растет за счет увеличения концентрации SO_4^{2-} -ионов, во втором случае падает как за счет образования ААК, увлекающих в осадок титан, так и разрыва связей Ti-SO₄, в результате увеличения доли связей Al-SO₄.

При выстаивании из растворов выпадают мелкозернистые осадки со средним показателем преломления 1.910, отличающимся от показателей преломления исходных соединений. Для фаз, выпадающих из растворов, содержащих небольшое количество алюминия (<0.1 моль·л⁻¹), кривые ДТА практически не содержат высокотемпературных эффектов, вызванных разрывом связей Me(III, IV) - SO₄. Кривая ДТА фазы, образовавшейся в растворе с 0.3 моль·л⁻¹ алюминия, содержит эффекты, характерные для ААК, но отношение площадей экзо- и эндоэффектов несколько иное, чем для индивидуальных квасцов. По мнению авторов работы [90] при небольших содержаниях алюминия в растворах аммоний титанилсульфата в результате гидролиза образуется сульфат основного характера, близкий по структуре к гидроокиси титана с изоморфным замещением его части алюминием(III).

При сходстве ионных радиусов Ti^{4+} и Al^{3+} (0.64 и 0.57Å) параметры кристаллических решеток СТА и ААК близки, о чем можно судить,

сопоставляя их рентгенограммы. Наибольшее различие структуры титано-алюминиевого дубителя и аммоний титанилсульфата наблюдается у дубителя с молярным отношением $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$, равным 0.25:1. На рентгенограмме этого дубителя пики, отражающие межплоскостные расстояния, равные 9.3-10.1, 6.5-6.9 и 3.35- 3.37Å, интенсивные для СТА, становятся слабыми. При этом возрастает интенсивность пиков, присущих ААК ($d=4.29, 4.06\text{Å}$). Значительные изменения на рентгенограмме титано-алюминиевого дубителя при $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2=0.25:1$ по сравнению с аммоний титанилсульфатом свидетельствуют о вхождении алюминия в кристаллическую решетку аммоний титанилсульфата [91].

Изменение пассивности титана(IV) в растворах титано-алюминиевого дубителя и растворах механической смеси СТА + $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ относительно пассивности растворов СТА показали [92], что через 100 минут после приготовления растворов для титано-алюминиевого дубителя пассивность меньше, а смеси – больше, чем для аммоний титанилсульфата. Видимо, изоморфное замещение титана(IV) алюминием(III) в дубителе влияет на скорость пассивации титана(IV) в сторону ее замедления и снижает концентрационный порог образования пассивных форм титана(IV) в растворе. Влияние алюминия имеет место и через сутки с момента приготовления, но лишь для растворов, содержащих более $0.6 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ TiO}_2$. В разбавленных растворах, наоборот, пассивных форм тем больше, чем больше алюминия в растворе.

Замедление пассивации титана(IV) в процессе дубления ведет к более полной отработке дубящей ванны, т.к. активные формы вследствие малых размеров дубящих комплексов легче проникают в кожу, а присутствие одновременно соединений титана(IV) и алюминия(III), реагирующих с различными функциональными группами коллагена, улучшает свойства кожи.

Глава 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения исследований в работе применялись физико-химические методы. Изучение механизма и кинетики реакций, идентификацию образующихся фаз проводили с помощью химического, рентгенофазового (рентгеноспектральный анализатор Дрон-2 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением), рентгеноспектрального (рентгеноспектрометр SPECTROSCAN МАКС-GV), кристаллооптического (поляризационный микроскоп LEICA DM-2500P), термогравиметрического (ПРТ-1000 с Pt-PtRh термопарой со скоростью 10 град/мин, эталон Al_2O_3) и электронно-микроскопического методов, ИК-спектрии (спектрофотометр UR-20 «Karl Zeiss», Yena, матрица KBr), а также аналитических методов определения содержания элементов в веществе.

2.1. Изучение сульфатизации сфенового концентрата

Для инициирования процессов химического взаимодействия сфенового концентрата с серной кислотой (разложение) производилось измельчение в различного типа мельницах. Шаровая мельница представляет собой фарфоровый барабан емкостью 0.5 л, который вращается с помощью валков, скорость вращения – 200 об/мин. Масса измельчаемого материала по отношению к массе фарфоровых шаров 1:5. При вращении барабана мелющие тела центробежной силой прижимаются к его стенке, поднимаются, и достигнув определённую высоту, скатываются вниз. Таким образом, находящийся в барабане мельницы материал измельчается раздавливанием и истиранием. Вибрационная мельница относится к ударно-истирающим типам измельчителей. В таких мельницах измельчение достигается либо вследствие удара со скольжением мелющего тела по измельчаемому материалу, либо удара с некоторым поворотом мелющего тела относительно какой-либо оси.

Для определения гранулометрического состава концентрата использовали ситовой анализ [93]. Ситовой анализ представляет собой

определение гранулометрического, или фракционного, состава измельченных сыпучих материалов; разновидность дисперсионного анализа. Метод применим для материалов с размерами частиц (зерен) 0.05-10 мм; для анализа крупнозернистых и кусковых материалов используют, как правило, грохочение. Анализ осуществляют просеиванием проб материала через набор стандартных сит с обычно квадратными, реже прямоугольными отверстиями, размер которых последовательно уменьшается сверху вниз. Подлежащий просеиванию материал засыпается в верхнее сито, накрывается крышкой, а снизу устанавливается поддон, после чего пакету сит сообщаются колебания вручную или с использованием вибропривода, позволяющего сообщать ситам возвратно-поступательные винтовые колебания.

В результате материал разделяется на классы, или фракции, в каждой из которых частицы незначительно различаются размерами. При просеивании часть материала, размеры частиц которого меньше размера отверстий d , проходит через сито (фракция $-d$, или проход), а остальная часть с более крупными частицами остается на сите (фракция $+d$, остаток, или сход). Число фракций, получаемых при просеивании через набор из n сит, составляет $n + 1$ и не должно быть менее 5 и более 20.

Материал с каждого сита взвешивается, остаток на сите выражают количеством материала (в процентах к навеске), не прошедшим через сито с сеткой определенного номера.

Обечайка сита изготовлена из нержавеющей стали толщиной 0.55 или 0.8 мм. Соединение выполнено сварным швом.

Сита изготавливаются в соответствии со следующими стандартами:

- с сеткой проволочной тканой с квадратными ячейками по ГОСТ 6613-86, ГОСТ 3826-82, ТУ-14-4-507-74, ТУ 14-4-137-9;
- с перфорированным листом с квадратными отверстиями по DIN 24042;
- с перфорированным листом с круглыми отверстиями по DIN 24041.

2.2. Методика вскрытия сфенового концентрата серной кислотой

Реактор для проведения сульфатизации состоял из установленной в колбонагреватель трехгорлой круглодонной колбы. Колба была снабжена мешалкой с гидрозатвором, термометром и обратным холодильником. Методика операции разложения сфенового концентрата с выделением титана(IV) в раствор состоит в следующем. В раствор серной кислоты (550-600 г/л H_2SO_4), нагретый до $70-80^{\circ}C$, добавляли концентрат, массовый расход которого по отношению к объему серной кислоты соответствовал отношению $T:V_{ж}-1:3$. Пульпу нагревали и выдерживали в режиме кипения ($114^{\circ}C$) при перемешивании в течение 7 ч с возвратом парогазовой фазы в зону реакции. По окончании указанного времени суспензию охлаждали и отделяли жидкую фазу от продуктов реакции и невскрытых частиц концентрата фильтрованием. Фильтрование проводили под вакуумом, промывка осадка осуществлялась водой на воронке Бюхнера при расходе воды, равного отношению $T:V_{ж}-1:0.2$. В жидкой фазе определяли содержание титана(IV) по TiO_2 и H_2SO_4 .



Рисунок 2.1. Установка для разложения сфенового концентрата

Концентрацию TiO_2 определяют на колонке титрованием раствором железоммонийных квасцов (ЖАК). Перед началом определения промывают колонку 7% раствором серной кислоты, далее в процессе

определения промывают колонку дистиллированной водой. Предварительно исходную пробу разбавляют и отбирают аликвоту этого раствора в стакан. Добавляют в этот стакан с пробой несколько капель концентрированной серной кислоты, дают остыть. Слив с колонки 7% раствор серной кислоты, заливают на 5 мин пробу из стакана в колонку. В коническую колбу добавляют несколько капель роданида аммония.

В колбу сливают пробу из колонки, несколько раз ополоснув стаканчик небольшим количеством дистиллированной воды и пропустив через колонку в титруемую колбу, титруют раствором железоммонийных квасцов до изменения цвета на жёлтый. Расчёт проводят по формуле:

$$[\text{TiO}_2] = V_{\text{жак}} \cdot T_{\text{жак}} \cdot \text{Разб},$$

где $V_{\text{жак}}$ – объем раствора железоммонийных квасцов, израсходованного на титрование;

$T_{\text{жак}}$ – титр раствора железоммонийных квасцов.

Для определения концентрации серной кислоты анализируемый раствор разбавляют, затем отбирают аликвоту этого раствора в титруемую колбу. Добавив несколько капель индикатора метилового оранжевого и небольшое количество дистиллированной воды, титруют раствором гидроксида натрия до устойчивого синего цвета. Расчёт проводят по формуле:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = V_{\text{NaOH}} \cdot T_{\text{NaOH}} \cdot \text{Разб},$$

где V_{NaOH} – объем раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование;

T_{NaOH} – титр раствора гидроксида натрия.

Для оценки перехода титана(IV) из сфенового концентрата в раствор определяли степень вскрытия. Степень вскрытия рассчитывали как

$$S = \frac{a+b}{c} \cdot 100,$$

где S – степень вскрытия сфена, %;

a – количество TiO_2 в жидкой фазе после вскрытия, г;

b – количество TiO_2 в жидкой фазе после промывки твердого остатка от вскрытия, г;

c – количество TiO_2 в исходном концентрате, г.

Для определения OH^- -групп использовали следующую методику [94, 95]. К навеске 0.1-0.2 г испытуемого вещества добавляется 15 мл вода. К полученной суспензии прибавляется несколько капель фенолфталеина и 15 мл фтористого калия (KF). Выделяющиеся OH^- -группы оттитровываются 0.1 N раствором соляной кислоты. Первые 30 минут титрование проводят через каждые 2 минуты, затем через 30 минут, через час и далее по мере изменения окраски раствора. Расчет проводят по формуле:

$$a = \frac{N_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot M_{\text{г-ва}}}{1000 \cdot P},$$

где a – число молей OH^- -групп на моль вещества;

M – молекулярный вес вещества;

P – навеска вещества;

N_{HCl} – нормальность раствора соляной кислоты;

V_{HCl} – объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование.
Раствор KF- 2 молярный.

Перед каждым опытом значение рН раствора доводится до 8-8.2 (индикатор фенолфталеин) 0.1 N раствором соляной кислоты [46].

2.3. Проведение высаливания титанового материала

Методика кристаллизации из раствора аммоний сульфат оксититана - $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ заключается в следующем. В раствор, полученный после серноокислотного вскрытия сфенового концентрата, добавляется кристаллический сульфат аммония. Расчет высаливающих компонентов:

$TiO_2 \times 1.23$ – связанная с титаном(IV) кислота;

Кислоты свободной должно быть $200-250 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$;

$TiO_2 \times 1.66$ – это количество $(NH_4)_2SO_4$ необходимое для связывания титана(IV).

Свободного $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ необходимо добавить $300\text{-}350 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, т.е. общее количество вводимого $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ должно равняться сумме концентраций $\text{TiO}_2 \times 1.66 +$ свободного $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Таким образом, содержание суммы концентраций $\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в свободном состоянии равно $500\text{-}550 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$.

Подача сульфата аммония производится медленно $1.5\text{-}2$ ч, при работающей мешалке. Температура не выше 30°C . Затем суспензия перемешивается еще 2 ч и выдерживается без перемешивания 2 ч для формирования кристаллов. Фильтрование проводится под вакуумом, промывка осадка соли насыщенным раствором сульфата аммония ($400\text{-}450 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) осуществляется на воронке Бюхнера при расходе $\text{T}:\text{V}_{\text{ж}} = 1:0.25$. Фазовый состав осадков устанавливается кристаллооптическим анализом.

Основность определяется по следующей методике. Навеску аммоний сульфат оксотитана, взвешенную с точностью до 0.002 г, растворяют в мерной колбе, вместимостью 100 мл водой; тщательно перемешивают, доводят до метки и отбирают аликвоты для определения серной кислоты и диоксида титана. Определение проводят по описанным выше методикам. Основность (X) определяют по формуле:

$$X = \frac{(B - A \cdot 0.407)}{B} \cdot 100\% ,$$

где A – массовая доля активной серной кислоты, %;

B – массовая доля TiO_2 , %;

0.407 - коэффициент пересчёта H_2SO_4 на TiO_2 .

В случае если аммоний сульфат оксотитан(IV) содержит алюминий, то основность (X) определяют по формуле:

$$X = \left[1 - \frac{A}{B \cdot 2.455 + B \cdot 2.882} \right] \cdot 100\% , \text{ где}$$

A – содержание активной H_2SO_4 в соли, %;

B – содержание TiO_2 в соли, %;

B – содержание Al_2O_3 в соли, %;

2.455 и 2.882 – коэффициенты пересчёта.

Величина основности связана с размером дубящего комплекса в растворе и скоростью образования при дублении коллоидных частиц, а следовательно, со степенью обработки дубителя.

Критерием, характеризующим степень агрегации частиц твердой фазы, служила скорость фильтрации пульпы после высаливания, рассчитываемая по формуле

$$v = \frac{V}{S \cdot t},$$

где v – скорость фильтрации, л/м²·ч;

V – объем раствора, л;

S – площадь фильтра, м²;

t – время фильтрации, ч.

2.4. Изучение растворов аммоний сульфат оксититана

Для изучения состояния титана(IV) определялись формы нахождения титана(IV): «общий», мгновенно реагирующий – реакционно-активный, медленно реагирующий – реакционно-пассивный и коллоидный, в растворе. Формы титана(IV), существующие в сульфатном растворе, определяли с использованием КФК–2 [96]. Содержание «общего» титана(IV) в растворе оценивали по методике, в основе которой лежит реакция титана(IV) с перекисью водорода. Эта реакция происходит при кипении с образованием окрашенного пероксидно-титанового комплекса. В мерную колбу к анализируемой пробе добавляли 3 мл 33 %-го раствора перекиси водорода, 3 мл концентрированной серной кислоты, кипятят и охлаждают. Для определения реакционно-активного титана(IV), находящегося в виде моно- и димерных оксититановых сульфатных комплексов, к анализируемой пробе добавляли концентрированную соляную кислоту в объемном отношении 1:1. Образовавшийся при этом осадок (титан(IV) в коллоидном состоянии) отделяли от жидкой фазы фильтрованием через плотный стеклянный фильтр,

а в фильтрате определяли содержание титана(IV), реагирующего с перекисью водорода мгновенно и вступающего в реакцию постепенно (пассивные) – во времени. Первое колориметрирование проводили через минуту после добавления пероксида водорода. Кювета с анализируемым раствором оставалась в приборе, и оптическую плотность измеряли через 2, 4, 6, 8 и 10 минут. Образовавшиеся данные наносили на график в координатах содержание TiO_2 ($г \cdot л^{-1}$) – время (ч) и экстраполировали по полученной кривой на ось нулевого времени. Найденное значение показателя соответствует содержанию в растворе титана(IV) в реакционно-активном состоянии. Пассивные формы титана(IV) вступающие в реакцию с пероксидом водорода во времени, представляют собой гидроксо(оксо)комплексы, объединенные в полиядерные ассоциаты. Их содержание определяли по разности между конечным значением, установленным при колориметрировании, и содержанием реакционно-активных. Коллоидные формы титана(IV) устанавливали по разности между общим и предельным содержанием титана, полученным при колориметрировании.

Для определения динамической вязкости использовали жидкостной вискозиметр ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0.56 мм (постоянная вискозиметра $K=0.01048 \text{ мм}^2 \cdot \text{с}^{-2}$). Показатель – продолжительность истечения заданного объема анализируемого раствора через капилляр – измеряли секундомером. Показатель динамической вязкости, рассчитывали по формуле:

$$\eta_{\text{дин р-ра}} = \rho \tau K;$$

$$\eta_{\text{дин растворителя}} = \rho_0 \tau_0 K,$$

где ρ и ρ_0 – плотность раствора и растворителя соответственно (растворитель – раствор серной кислоты с концентрацией, равной концентрации кислоты в растворе), г/см³;

τ и τ_0 – продолжительность истечения жидкости соответственно раствора и растворителя, с.

Значение относительной вязкости рассчитывали как отношение динамических вязкостей раствора и растворителя [97].

Стабильность раствора характеризует его устойчивость к гидролизу при разбавлении 1 мл исследуемого раствора. Количество воды, добавленной к раствору, которое вызывает появление опалесценции в анализируемой системе, принимается за показатель стабильности [98].

Для определения рН растворов использовали прибор АТП-02 (рисунок 2.4) – полностью автоматизированный высокоточный потенциометрический титратор. Прибор отвечает всем требованиям, предъявляемым к данному классу оборудования. Управление титратором осуществляется с помощью программного комплекса «Titrator-2.0», состоящего из программ «Исследователь» и «Анализатор» и обеспечивающего: выбор метода и задание режима работы. Для начала исследований прибор переводят в «режим рН-метра», проводят калибровку по конкретному электроду. После того как прибор готов к работе в стаканчик наливают отмеренное количество измеряемого раствора, помещают в него мешатель (вертушку), опускают в раствор электрод. Далее запускают этап «Измерение», с началом которого происходит запись значений рН.

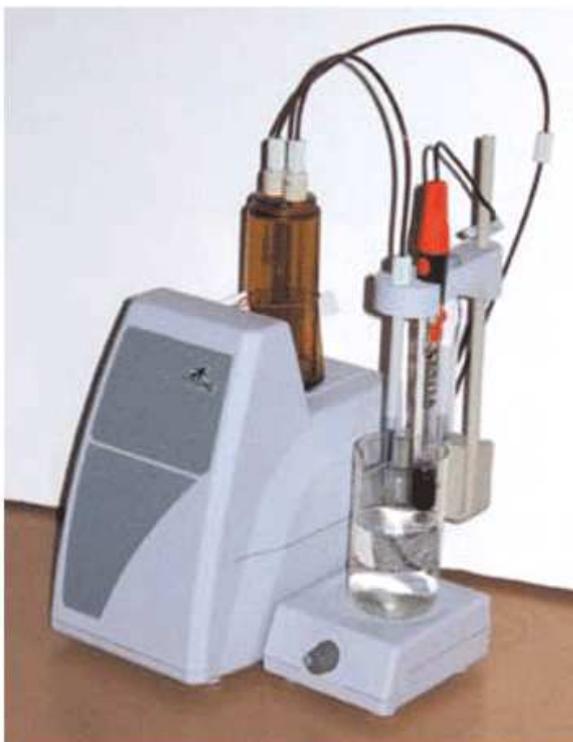


Рисунок 2.2. Прибор АТП-02 для определения рН растворов

Для исследований растворов ацетоновым методом [99] пробу смешивали с 20-кратным избытком ацетона (по объему). Образующийся осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, сушили на воздухе и подвергали термогравиметрическому анализу. Одновременно снимались кривые потери веса при прокаливании, по которым рассчитывали состав полученных соединений.

**Глава 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ
В СИСТЕМЕ СФЕН-НЕФЕЛИН-СЕРНАЯ КИСЛОТА И
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ НИХ КОМПЛЕКСНОЙ СОЛИ**

3.1. Получение и характеристика модельных сульфатных титано-алюминиевых растворов

Для получения сульфатных титано-алюминиевых растворов использовали модельные смеси, приготовленные из очищенного сфенового концентрата и нефелина. Сфеновый концентрат, состав, мас. %: TiO_2 – 37.1; P_2O_5 – 0.1; Al_2O_3 – 1.06; Fe_2O_3 – 1.37 и нефелиновый концентрат: Al_2O_3 – 28.5; Na_2O – 14.0; K_2O – 7.25, фракция частиц <28 мкм. Массовое соотношение сфен:нефелин соответствует 1:0-0,2. Концентрация серной кислоты была фиксированной и составляла – $[H_2SO_4]$ - 580 г·л⁻¹. Взаимодействие смеси с серной кислотой проводили по методике, приведенной в гл. 2. Условия экспериментов и данные по извлечению титана(IV) в сульфатную жидкую фазу приведены в таблице 3.1, а состав сульфатного раствора (фильтрат после отделения твердого остатка продуктов реакции) приведен в таблице 3.2.

Таблица 3.1. Извлечение титана(IV) в раствор при разложения смеси концентратов. $[H_2SO_4]$ – 550 г·л⁻¹, время взаимодействия – 7 часов.

№	Сфен :нефелин	T:V _ж	C _{TiO₂} , г·л ⁻¹	Извлечение, %
1	1:0	1:3.5	114.1	98
2	1:0	1:4	101.5	98.4
3	1:0.02	1:3.5	101.5	97.3
4	1:0.02	1:4	120.5	97,6
5	1:0.03	1:3.5	110.5	93.5
6	1:0.03	1:4	120.5	96.5
7	1:0.05	1:3.5	95.1	89.8
8	1:0.05	1:4	107.8	96.3
9	1:0.08	1:3.5	95.1	86.6
10	1:0.08	1:4	114.1	95.6
11	1:0.2	1:3.5	92.5	82.5
12	1:0.2	1:4	107.8	90.2

Таблица 3.2. Состав фильтрата, полученного после отделения твердого остатка

№	Содержание в фильтрат, г·л ⁻¹					
	TiO ₂	H ₂ SO ₄	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
1	114.1	542.7	-	4.51	-	-
2	101.5	585.3	-	4	-	-
3	120.5	574.6	1.66	4.71		
4	101.5	564	1.54	4.26	1.6	0.57
5	120.5	553.4	2.63	4.91	-	-
6	120.5	638.5	2.95	5.2	2.1	0.78
7	107.8	542.7	4.17	5.3	-	-
8	95.1	553.4	4.54	5.43	2.5	1.0
9	114.1	542.7	6.70	4.49	-	-
10	95.1	542.7	7.03	5.00	3.6	1.4
11	101.5	542.7	15.26	5.86	-	-
12	107.8	553.4	15.49	5.34	6.7	1.7

Анализируя полученные результаты, можно констатировать, что увеличение в смеси концентратов содержания нефелина сопровождается снижением степени извлечения титана(IV) в жидкую сернокислотную фазу. При изучении зависимости степени разложения концентрата от концентрации серной кислоты (500, 600 г·л⁻¹) эксперименты проводили при фиксированном отношении фаз T:V_ж = 1:3.5. Продолжительность разложения – 7 ч (рисунок 3.1.)

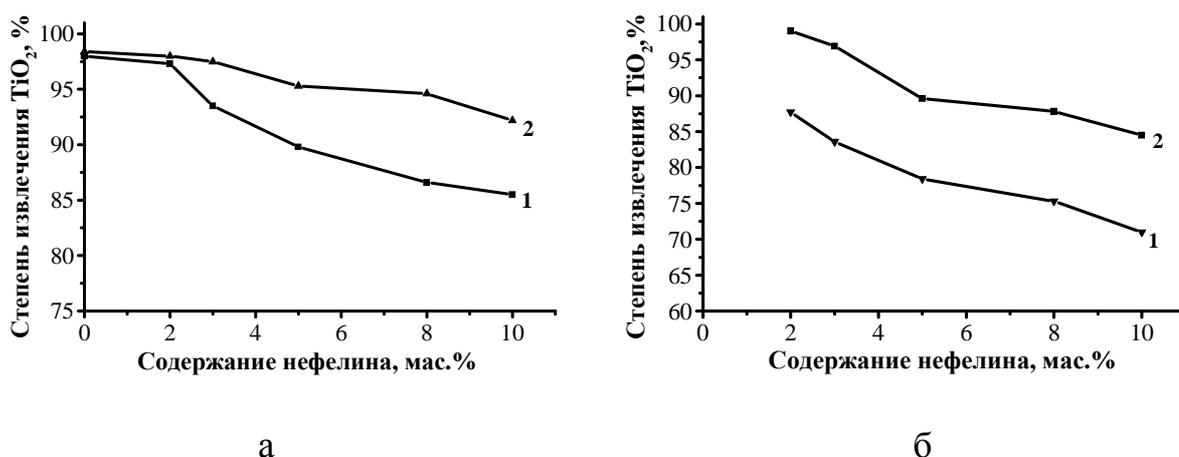


Рисунок 3.1. Сульфатизация смеси с различным содержанием нефелина. Условия сульфатизации: а: 1 – T:V_{к-ты} -1:3.5 и 2 – T:V_{к-ты} -1:4 (при H₂SO₄ - 550 г·л⁻¹); б: 1 – H₂SO₄ - 500 г·л⁻¹ и 2 – H₂SO₄ - 600 г·л⁻¹ (при T:V_{к-ты} - 1:3.5)

В совокупности поведение смеси концентратов при взаимодействии с серной кислотой можно прокомментировать следующим образом. 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 роста концентрации кислоторастворимых соединений нефелина, который разлагается с большей скоростью, чем сфен. Поэтому увеличение расхода кислоты способствует повышению степени извлечения. Судя по данным, приведенным на рисунке 3.1, можно считать приемлемой для сульфатизации смесь с примесью нефелина 5-8%. Это условие позволяет провести процесс с выходом титана (IV) в жидкую фазу на уровне 93-96% по TiO_2 .

Данные по состоянию титана(IV) в сульфатных растворах свидетельствуют о том, что практически весь титан(IV) находится в реакционно-активном состоянии (таблица 3.3), что и говорит о их высокой агрегативной устойчивости в течение длительного времени.

Таблица 3.3. Изменение содержания титана(IV) в жидкой фазе при сернокислотном разложении концентрата

Фракция титанита, мкм	Исходная концентр. H_2SO_4 , г·л ⁻¹	Содержание титана(IV), г·л ⁻¹ через минут						
		30	120*	180	240*	300	420	1440*
<28	550	19.6	57.8/57.0	69.5	81.0/80.3	86.2	97.2	97.0/96.8
<63	550	6.4	26.9/26.5	38.0	47.8/47.5	56.0	75.5	78.2/78.0
28-63	550	5.6	20.8/20.4	27.6	35.0/34.3	42.0	52.4	50.1/50.0
63-100	550	3.6	17.6/17.2	24.0	28.0/27.8	33.0	42.6	47.6/47.0
<100	600	10.3	38.4/38.0	46.4	54.6/54.2	66.0	76.8	78.9/78.0
<100	500	9.2	26.1/25.9	31.0	38.4/38.2	47.0	52.2	55.0/52.3
<100	400	7.8	21.8/21.3	30.5	36.0/-	37.2	46.2	50.4/50.0

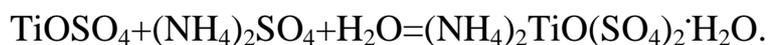
* Числитель – содержание общего титана(IV), знаменатель – содержание реакционно-активного титана(IV).

Высокая кислотность исследуемых растворов (350-450 г·л⁻¹ $H_2SO_{4\text{своб.}}$), полученных при взаимодействии сфенового концентрата с 550-580 г·л⁻¹ H_2SO_4 , обеспечивает высокую стабильность системы за счет того, что

титан(IV) находится преимущественно в виде мономерных и низкополимерных комплексов сульфатооксотитана(IV).

3.2. Изучение процесса фазообразования в системе

Широко распространенным методом выделения солей из растворов является кристаллизация. В частности, кристаллизация титановых солей из сульфатных растворов происходит при условии «пересыщения» среды, которое вызывает массовое формирование твердой фазы. «Пересыщение» в системе достигается добавкой высаливающих компонентов. При их введении в сульфатный титансодержащий раствор происходит формирование кристаллического соединения по реакции:



При анализе известных данных по кристаллизации титановой соли [100] показано, что растворимость аммоний сульфата оксотитана(АСОТ) существенно зависит от концентрации в растворе сульфата аммония и серной кислоты. При суммарной концентрации в растворе свободных сульфата аммония и серной кислоты менее $400 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ растворимость АСОТ не превышает $4\text{-}5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ (по TiO_2). По мере увеличения концентрации свободной серной кислоты содержание АСОТ падает, принимая минимальное значение при концентрации $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$ $600 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, при этом небольшое увеличение содержания $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$ приводит к резкому уменьшению концентрации TiO_2 в растворе. С другой стороны, в области высоких значений содержания свободного сульфата аммония значительное увеличение концентрации $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$ в меньшей степени сказывается на растворимости АСОТ. Оптимальным было принято 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 виду высокой кислотности исследуемых растворов ($350\text{-}450 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$), полученных при взаимодействии сфенового концентрата с $550\text{-}580 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, титан(IV) находится в стабильном состоянии и на

высаливание твердой фазы в такие растворы добавляется только сульфат аммония.

При изучении влияния концентрации сульфата аммония на степень извлечения титана(IV) в твердую фазу из «чистого» сульфатного титанового раствора при его кислотности: 1 – 450 г·л⁻¹; 2 – 350 г·л⁻¹ показано, что увеличение концентрации сульфата аммония инициирует процесс кристаллизации за счет повышения его солевого состава, снижающего растворимость титана(IV) (рисунок 3.2).

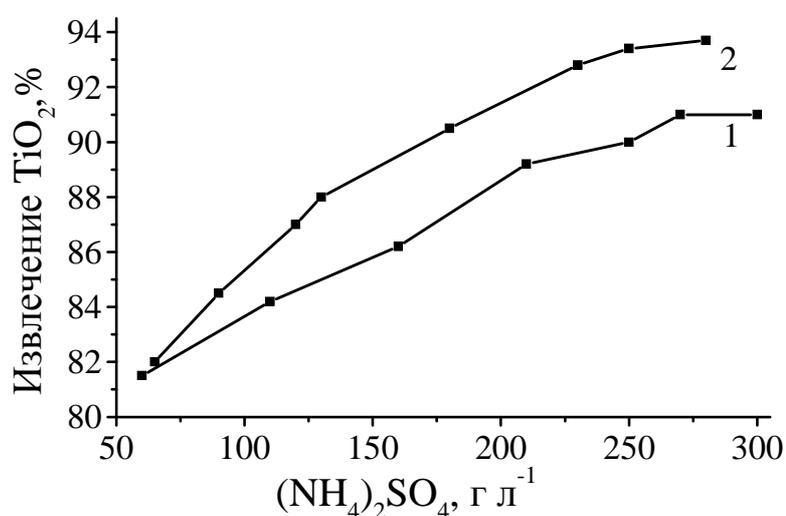


Рисунок 3.2. Влияние количества вводимого (NH₄)₂SO₄ на степень осаждения титана(IV) при различной кислотности раствора. Содержание TiO₂ – 80 г·л⁻¹. (г·л⁻¹): 1 – H₂SO₄_{своб.} – 450, 2 – H₂SO₄_{своб.} – 350.

Более высокие показатели по извлечению титана(IV) получены при использовании для кристаллизации менее кислых растворов (350 г·л⁻¹). Повышение расхода сульфата аммония сопровождается снижением показателя основности. При одинаковом количестве вводимого сульфата аммония из кислых растворов (кривая 1) формируется соль, основность которой значительно ниже, чем из растворов с более низкой кислотностью (рисунок 3.3).

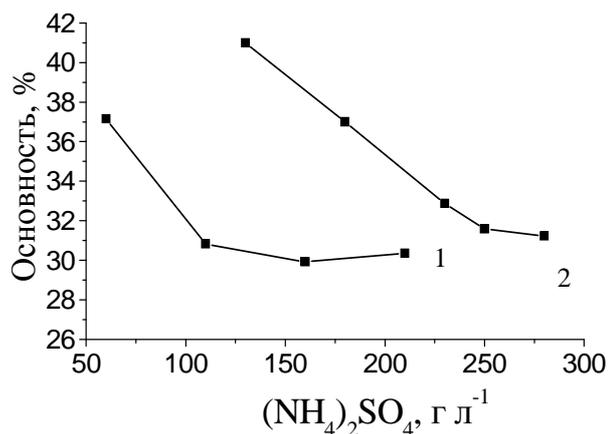


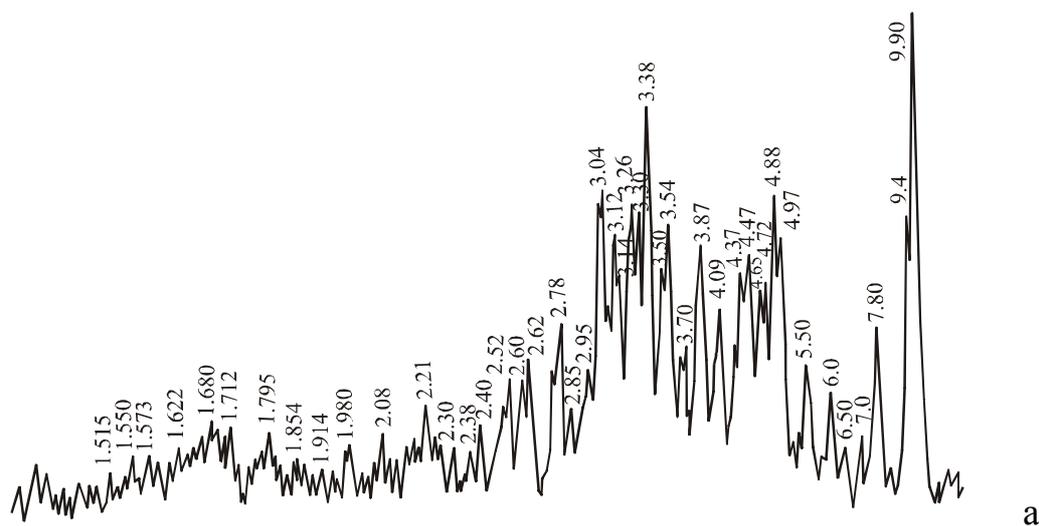
Рисунок 3.3. Влияние сульфата аммония на основность соли:

1 – $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{своб.}} = 450 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$,

2 – $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{своб.}} = 350 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$

При кислотности раствора $450 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$ степень осаждения титана(IV) снижается. При этом формирующиеся твердые фазы содержат избыток SO_4^{2-} -иона (по сравнению со стехиометрическим количеством в АСОТ).

На рентгенограммах солей (рисунок 3.4), полученных из растворов с различным содержанием свободной серной кислоты, отмечены примесные пики – $d = 2.9; 3.3; 4.37; 4.65; 4.85; 4.97; 6.5; 9.4 \text{ \AA}$.



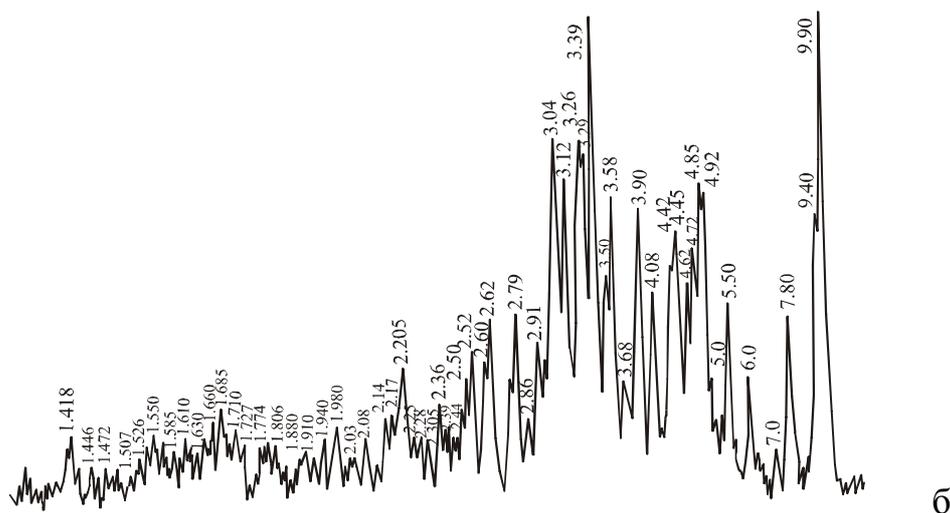


Рисунок 3.4. Рентгеннограммы ACSOT при различной кислотности раствора.

Основные пики ACSOT: $d = 9.9; 4.7; 3.9; 3.6; 3.5; 3.38; 3.25; 3.12; 3.04 \text{ \AA}$

а – $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}} - 350 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$; б – $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}} - 450 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$

По данным химического анализа полученных солей (таблица 3.4) и данным потери веса (ДТА и ТГ) при их термолизе (таблица 3.5) рассчитан состав титановых твердых фаз при различной исходной кислотности растворов ($\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$), а также определено значение pH их растворов. Полученные результаты приведены ниже:

- при $350 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.12\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 1.05\text{H}_2\text{O}$;
- при $400 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 0.89\text{H}_2\text{O}$;
- при $450 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.34\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 0.93\text{H}_2\text{O}$;
- при $530 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.48\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 0.77\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 3.4. Изменение химического состава солей в зависимости от кислотности исходного раствора, мас. %

$\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}}, \text{г}/\text{л}$	$\text{TiO}_2, \%$	$\text{NH}_4^+, \%$	$\text{SO}_4^{2-}, \%$	H_2O
350	20.8	9.3	50.88	18.92
400	20.2	9.1	54.92	15.78
450	19.6	8.7	55,32	16.38
530	19.1	8.61	58.45	13.84

Из расчетов видно, что с увеличением кислотности растворов повышается количество сульфат ионов, входящих в структуру соли, т.е.

возрастает количество свободной серной кислоты от 0.25 до 0.66 моль/л. Полученные соли имеют низкое значение рН. Показатель рН соли с повышением кислотности изменяется в пределах от 1.4 до 1.

Таблица 3.5. Данные ТГА титановых солей

$\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$, Г/л	до 205°C	до 430°C	до 620°C
350	9.3	16.4	51.3
400	9.1	14.8	55.7
450	9.0	12.7	58.8
530	9.4	11.3	62.6

Термогравиметрический анализ солей показал, что кристаллизационная вода удаляется до 205°C, ион аммония разлагается постепенно от 60 до 430°C, при температуре от 400 до 620°C происходит десульфатизация продукта, свыше 620°C изменения массы незначительны, и связаны с образованием диоксида титана анатазной структуры.

При кристаллизации из сульфатного титано-алюминиевого раствора помимо аммонийной соли титана(IV) в системе формируется еще одна фаза, которая идентифицируется как алюмоаммонийные квасцы (ААК) $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [100]. Анализ известной системы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ позволил отметить, что с увеличением содержания H_2SO_4 наблюдается уменьшение растворимости сульфата алюминия, чем больше отношение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ к $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, тем меньше растворимость последнего [101]. Из сопоставления систем: $\text{TiO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ следует, что кристаллизация АСОТ и алюмоаммонийных квасцов реализуется при увеличении в них концентрации сульфата аммония и серной кислоты, причем последняя обладает более сильным высаливающим действием, чем сульфат аммония. Кроме названных факторов на процесс кристаллизации оказывает влияние и содержание

компонентов (титан(IV) и алюминий), о чем свидетельствуют данные предварительных исследований, а также характер связи между ними.

Для обоснования взаимосвязи названных факторов на полноту высаливания, на свойства твердых фаз и технические свойства конечного продукта – дубителя были проведены исследования 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 в условиях, приближенных к равновесию, при фиксированной концентрации компонентов: $\text{TiO}_2 - 70 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ и $\text{H}_2\text{SO}_4 - 400 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, с получением конечного продукта в виде комплексного дубителя.

Для проведения экспериментов использовались растворы, полученные из модельных смесей сфенового и нефелинового концентратов. Состав исследуемых растворов корректировался добавкой реагентов (серная кислота концентрированная марки «хч» и дистиллированная вода) и в соответствии с заданными параметрами. Из приготовленных растворов проводилось выделение твердых фаз методом введения высаливателя – сульфата аммония (сульфат аммония кристаллический марки «хч»). Основным показателем, характеризующим качество готового продукта, являлась основность дубителя. В качестве технологического критерия принято остаточное содержание дубящих компонентов в фильтрате. Концентрация сульфата аммония, с помощью которого проводилось высаливание, изменялось в пределах $80 - 320 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4\text{своб}}$. Концентрация алюминия в растворе по Al_2O_3 варьировалась от 1 до $16 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ ($0.01-0.16 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$).

Выбор крайних точек по компонентам солевой массы обусловлен технологическими особенностями процесса. Содержание в исходном растворе свободной серной кислоты более $400 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ делает их агрегативно нестабильными – может формироваться твердая фаза в виде $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. А её фиксированное значение соответствует технологическим особенностям получения растворов. Добавка сульфата аммония выше $350 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ нерациональна, т.к. это не будет сказываться на степени высаливания дубителя, а лишь повысит содержание сульфата аммония в конечном

продукте. Методики высаливания и дальнейшей обработки твердых фаз и определения их основности приведены в гл. 2.

Полученные результаты обрабатывали с использованием компьютерной программы «Статистика». Полученные данные представлены в виде диаграммы, на которой изображена поверхность основностей твердых фаз, полученных из растворов сульфата титана(IV), содержащего алюминий.

При низкой концентрации свободного сульфата аммония в системе 80-130 г·л⁻¹, равно как и при его высокой концентрации более 300 г·л⁻¹ (NH₄)₂SO₄своб., во всем изученном диапазоне изменения концентрации алюминия (по Al₂O₃) при высаливании формируются твердые фазы, показатель основности которых не превышает 28%. В интервале изменения концентрации сульфата аммония от 200 до 280 г·л⁻¹ и при изменении содержания в растворе алюминия от 0.01 до 0.12 моль·л⁻¹ показатель основности твердых фаз изменяется от 38 до 42%. Дальнейшее повышение концентрации алюминия при этом же диапазоне изменения содержания сульфата аммония сопровождается снижением основности до 30%, что может быть связано с повышением количества в составе твердой фазы более «кислых» ААК. Чем больше ААК в составе фаз, тем формирующиеся твердые фазы содержат большее количество серной кислоты и соответственно, тем ниже показатель основности.

Лишь небольшая область в системе по концентрации свободного сульфата аммония 220-270 г·л⁻¹ при изменении концентрации алюминия от 0.01 до 0.1-0.12 моль·л⁻¹ обеспечивает показатель основности формирующихся в процессе высаливания твердых фаз 39-42%, что и удовлетворяет существующим требованиям кожевников.

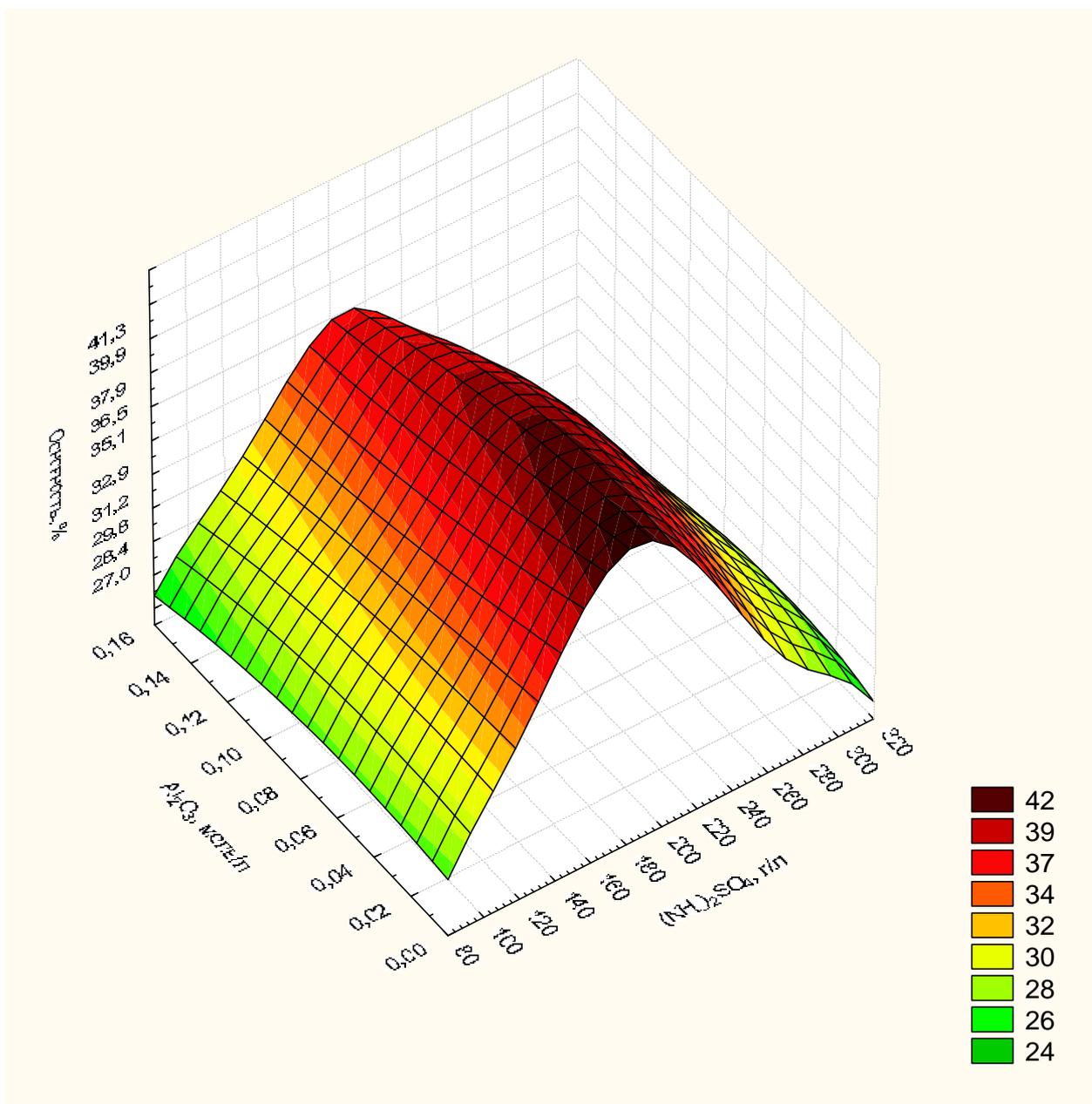


Рисунок 3.5. Основность титано-алюминиевой твердой фазы, выделенной по разрезу системы $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при концентрации $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}} - 400 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, $\text{TiO}_2 - 70 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$

Анализ фильтратов после высаливания показал, что алюминий во всей изученной области системы практически полностью переходит в твердую фазу. Извлечение титана(IV) в зависимости от количества вводимого на высаливание сульфата аммония представлено выше на рисунке 3.2.

При сравнении выявленных и известных зависимостей, полученных в аналогичной системе, которая представляет собой модельную смесь

основных компонентов (сульфата оксотитана(IV) и сульфата алюминия) с заданным количеством серной кислоты, сульфата аммония и воды, установлено, что область оптимального количества свободного сульфата аммония значительно сужается с $200 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ до $50 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, а получаемая при этой концентрации сульфата аммония титано-алюминиевая фаза обладает основностью 38-42%.

Механизм формирования композиции при совместной кристаллизации состоит в следующем. Процесс протекает в несколько последовательных стадий. На первой стадии введения сульфата аммония из-за более высокой растворимости титановой фазы по сравнению с растворимостью алюмоаммонийных квасцов происходит формирование последних и рост частиц. При этом сульфат аммония расходуется преимущественно на образование алюмоаммонийной фазы в виде макродисперсных частиц размером 25-40 мкм, а также в условиях недостатка высаливателя начинают формироваться и наноразмерные зародыши титановой фазы. Повышение количества вводимого высаливателя ускоряет фазообразование и процесс переходит на вторую стадию, когда на макрочастицах квасцов с расположенными на их поверхности зародышами происходит формирование второй фазы – аммоний сульфата оксотитана $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ – АСОТ, состоящего из агрегатов наноразмерных частиц (менее 50 нм). Размер моночастиц, образующих агрегаты титановой фазы в композиционной соли, значительно меньше, чем у однофазной соли АСОТ (1-1.5мкм). Третья стадия – формирование композиционной твердой фазы с уменьшением заряда частиц, при которой происходит формирование агрегатов с уменьшением их поверхностного заряда, что уменьшает связь жидкой и твердой фаз и обеспечивает хорошее разделение при фильтровании суспензии.

Получаемая в процессе высаливания из растворов сульфата оксотитана(IV) композиция состоит из двух фаз, одной из которых является титановая фаза с избыточным (было приведено выше) по сравнению со

стехиометрией (АСОТ) количеством серной кислоты $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 1.0\text{H}_2\text{O}$, а вторая представляет собой – алюмоаммонийные квасцы. Твердая фаза, выделенная в оптимальной области ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4_{\text{своб.}} = 200\text{-}220 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{-}10 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) исследована с помощью физико-химических методов исследования.

3.3. Характеристика твердых фаз

Согласно данным электронной микроскопии (рисунок 3.6) кристаллы «чистой» титановой соли относятся к кубической сингонии и представляет собой изотропные тетрагонтетраэдры с показателем преломления $N_{\text{ср}} = 1.580$. Поверхность кристаллов покрыта неравномерной оболочкой, что деформирует их грани. Титано-алюминиевая соль представляет собой композицию АСОТ и алюмоаммонийных квасцов. Кристаллы квасцов хорошо раскристаллизованы в кубической сингонии, изотропные октаэдрические и имеют показатель преломления $N_{\text{ср}} = 1.459$.

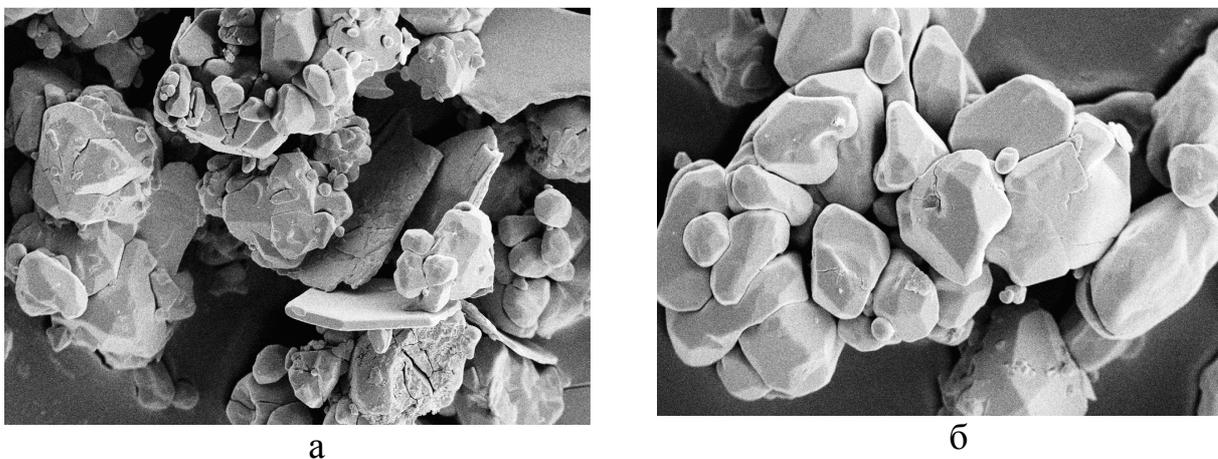


Рисунок 3.6. SEM-изображение частиц твердых фаз: а – $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, б – $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

ИК-спектры «чистой» и комплексной солей имеют сложный вид. В них находят отражение H_2O , группы SO_4^{2-} , NH_4^+ , О-Ме-О и Ме-ОН. Кристаллизационная вода проявляется при $3500\text{-}3200 \text{ см}^{-1}$ (симметричные валентные колебания О-Н) и $1635\text{-}1600 \text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания Н-О-Н) [102]. Полоса поглощения с частотой 1430 см^{-1} относится к группе

NH_4^+ . SO_4^{2-} -группы дают большое количество полос поглощения в областях $550\text{-}800\text{ см}^{-1}$ и $1000\text{-}1100\text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения при 796 см^{-1} относится к колебаниям Ti-OH. По сравнению с АСОТ на ИК-спектре комплексной соли полосы поглощения имеют несколько меньшую ширину и интенсивность, что связано с адитивностью, которая связана с влиянием алюминия, присутствующего в соли. Однако говорить о сильном искажении ИК-спектра не приходится, т.к. соль содержит незначительное количество алюминия (не более 5%).

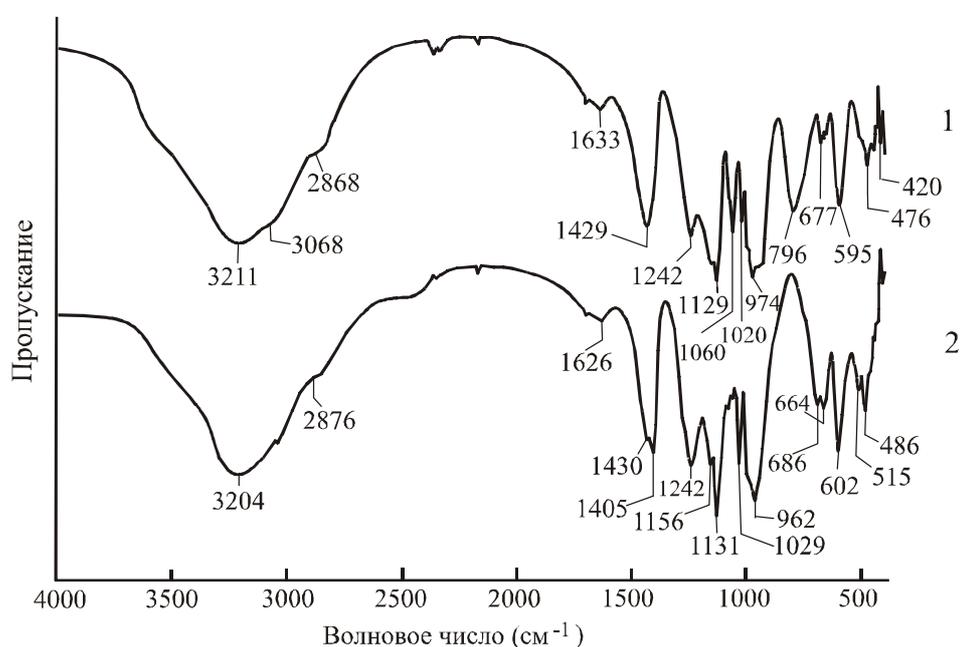


Рисунок 3.7. ИК-спектры титановой соли и композиции: 1 – АСОТ $((\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$; 2 – АСОТ+ААК $((\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$

Анализируя рентгенограммы солей (рисунок 3.8.) четко идентифицируется титановая и титано-алюминиевая фазы, представленные соответственно АСОТ и АСОТ + ААК. Основные пики АСОТ $d = 9.7; 4.9; 4.7; 3.89; 3.77; 3.53; 3.38; 3.25; 3.14; 3.03 \text{ \AA}$; пики ААК $d = 7.0; 5.47; 4.99; 4.33; 4.1; 3.69; 3.27; 3.06; 2.96; 2.88; 2.80 \text{ \AA}$.

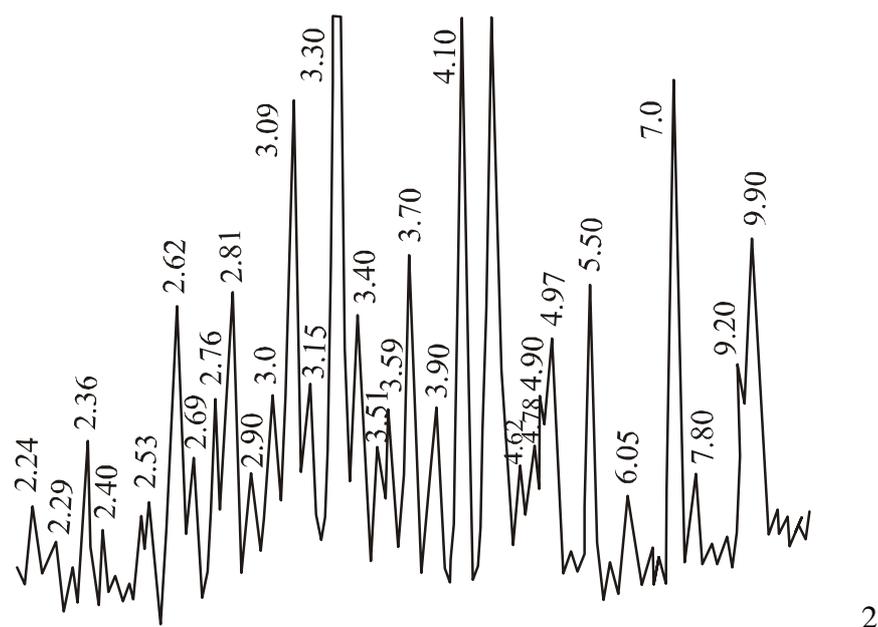
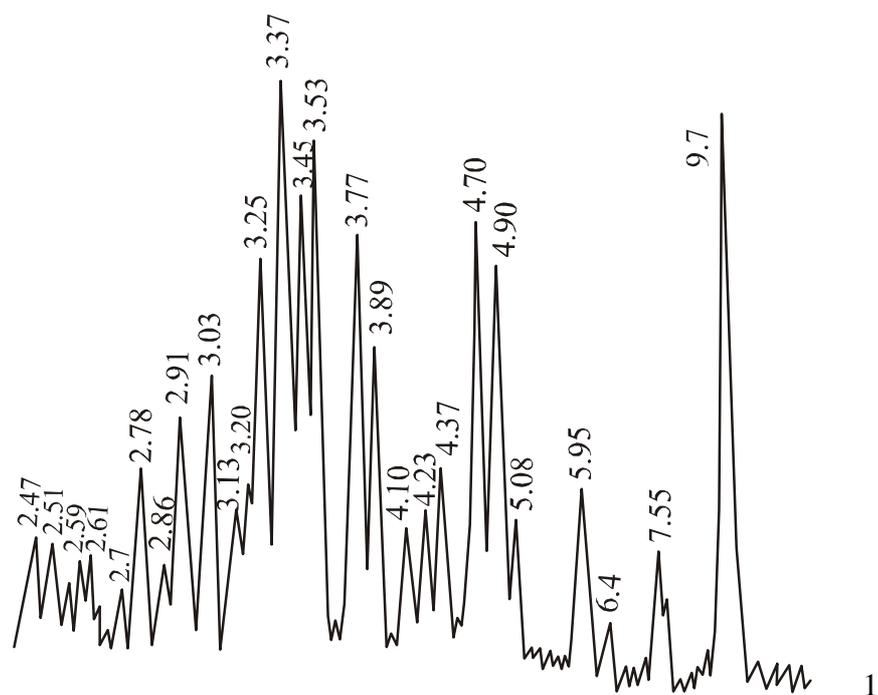


Рисунок 3.8. Рентгенограммы титановой и титано-алюминиевой солей:
 1 – ACOT $((\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$; 2 – ACOT+AAK $((\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 $+ \text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$

Помимо указанных фаз присутствуют пики относящиеся к неизвестной фазе, однако идентифицировать ее не представляется возможным ввиду ее очень малого количества. Возможно лишь предположить, что это могут быть

следы примесных соединений, содержащихся в сфеновом концентрате. При сравнении «чистой» и титано-алюминиевой солей, установлено уменьшение интенсивности пиков АСОТ, т.к. ААК по степени раскristаллизации значительно превосходят раскristаллизацию АСОТ.

Таким образом, установлено, что в процессе реagentной кристаллизации из титано-алюминиевых растворов помимо аммонийной соли титана(IV) формируется еще одна фаза - алюмоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. По данным химического анализа и ДТА и ТГ рассчитана формула титановой соли $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 1.0\text{H}_2\text{O}$. Выявлен механизм формирования комплексной соли: образование наноразмерных частиц АСОТ на первоначально сформированных макрочастицах квасцов. Определены оптимальные условия процесса кристаллизации с получением дубителя с основностью от 38 до 40%. Процесс необходимо вести при содержании высаливателей: $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб}} = 350 - 400 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4\text{своб}} = 200-220 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3 - 10 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$.

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКА СЕРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СФЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ УСТОЙЧИВОГО ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО РАСТВОРА

При переработке апатитонефелиновых руд выделяются апатит и нефелин в неполном объеме. Остальные минеральные составляющие в составе хвостов направляются на сброс. В частности, сброс в хвостохранилище только титановых минералов (сфена и титаномагнетита) по данным на 2004 г. составил около 130 тыс.т в пересчете на диоксид титана. На опытной установке ОАО «Апатит» проводятся работы по комплексной переработке апатитонефелиновых руд с получением сфенового, эгиринового, титаномагнетитового концентратов [49]. В частности, из пенного продукта нефелиновой флотации получают сфеновый концентрат. Для его использования в качестве компонента сварочных электродов его очищают обогатительными и химическими способами от примесей фосфора, серы и железа [103-105]. Попутно извлекают и эгириновый концентрат.

4.1. Исследования по очистке сфенового концентрата от минеральных примесей

Для получения сернокислотных титано-алюминиевых растворов использовали сфеновый концентрат, содержащий примесь нефелина. Объектом исследования служил сфеновый концентрат, который получается из отходов (хвостов) переработки хибинских апатитонефелиновых руд на ОАО «Апатит» с использованием только обогатительных методов. Такой концентрат содержит минералы, мас. %: сфен – 60-65, нефелин – 23-28, апатит – 5-7, эгирин – 10-15, а также небольшое количество полевого шпата, перовскита и титаномагнетита.

В основе методики очистки – обработка навески концентрата минеральной кислотой (H_2SO_4 , HCl) концентрации 80-120 г/л, продолжительность контактирования – 2-3 ч при температуре 20-50°C. Обработанные осадки промывались водой и сушились при 100°C. Для

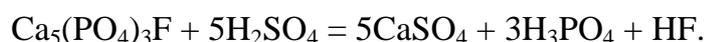
проведения двухстадийной кислотной обработки (первая стадия – очистка от нефелина, вторая стадия – от апатита) концентрат загружали вначале в 12%-ную серную кислоту. Расход кислоты соответствует ее количеству необходимому для связывания кислоторастворимых нефелиновых компонентов – алюминия, натрия и калия (стехиометрия). Суспензия перемешивается 10-15 мин, после чего декантацией сливается жидкая фаза (фильтрат). Полученный осадок распульповывали в растворе концентрации 20% серной кислотой, расход которой берется из расчета связывания «апатитового» кальция в сульфат. Процесс протекает при температуре 75-78°C в течение 3 ч. Осадок промывали 5% серной кислотой и далее водой и сушится при 100°C. Содержание компонентов в осадках в пересчете на оксиды устанавливали с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на спектро스코пе МАКС-GV. По методу ВЕТ определена удельная поверхность частиц исходного и конечных продуктов.

При кислотной обработке в исследуемых условиях не растворяются сфен, эгирин и полевые шпаты, а нефелин и апатит растворяются с различной скоростью, зависящей от концентрации кислоты. Имеют место следующие реакции:

нефелин



апатит



Растворение нефелина сопровождается переводом алюминия, кремния и щелочных элементов в жидкую фазу. Выбор концентрационных параметров кислотной обработки осуществлялся с учетом растворимости элементов и агрегативной устойчивости полученной при этом жидкой фазы [106, 107]. При растворении апатита в жидкую фазу переходит фосфор с образованием фосфорной кислоты. Удаление фосфора необходимо для устранения потери титана в процессе последующей химической переработки сфенового концентрата [40].

На рисунке 4.1 показано изменение содержания титана (по TiO_2), кремния (по SiO_2) и кальция (по CaO) в исследуемой минеральной смеси в зависимости от концентрации серной кислоты, используемой для обработки. Содержание примесных компонентов в обработанных пробах приведено в таблице 4.1.

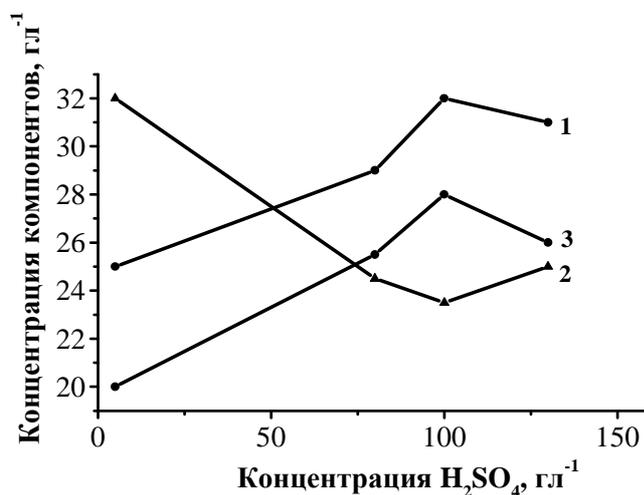


Рисунок 4.1. Влияние концентрации кислоты на извлечение компонентов концентрата: 1 – TiO_2 ; 2 – SiO_2 ; 3 – CaO

Таблица 4.1. Вещественный состав концентрата до и после его кислотной обработки, мас. %

Компонент	Исходный концентрат, мас. %	Содержание и степень очистки, мас. %		
		Раствор H_2SO_4 80 г·л ⁻¹	Раствор H_2SO_4 100 г·л ⁻¹	Раствор H_2SO_4 120 г·л ⁻¹
TiO_2	26.7	30.2	32.5	33.4
Na_2O	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_2O_3	6.47	3.22 (50.2)	2.05 (68.3)	1.5 (76.8)
P_2O_5	2.41	0.90 (53.5)	0.54 (73.4)	0.51 (78.8)
K_2O	1.36	0.64 (52.9)	0.56 (58.8)	0.52 (61.8)

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что с повышением концентрации серной кислоты в исследуемом концентрате постепенно снижается концентрация щелочных компонентов и алюминия. Содержание серы (в виде сульфатного иона) в осадках при этом повышается, что

свидетельствует о взаимодействии серной кислоты с апатитом с образованием сульфата кальция. При концентрации H_2SO_4 $120 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ реакция протекает интенсивнее, чем в более разбавленных растворах. Содержание железа изменяется незначительно лишь за счет растворения титаномагнетита.

При использовании для обработки концентрата раствора 10% соляной кислоты в течение 2 ч без нагревания происходит интенсивное разложение нефелина с переходом кислоторастворимых соединений в жидкую фазу и с осаждением кремния в виде гидрогеля. Его количество в обработанном концентрате повышается до 38% по SiO_2 . Степень выщелачивания алюминия и фосфора составляют соответственно 70 и 66% (таблица 4.2). При двухстадийной обработке концентрата раствором серной кислоты происходит практически 100%-ная очистка от натрия, изменение концентрации калия и алюминия незначительное. По-видимому, они остаются в осадке в виде малорастворимых сульфатов и фосфатов. Содержание титана(IV) низкое 24-28% по TiO_2 .

Таблица 4.2. Состав концентрата после обработки растворами соляной и серной кислот, мас.%

Компонент	Содержание мас.%	
	HCl - 10%	1 ст.- H_2SO_4 – 12%; 2 ст.- H_2SO_4 – 20%
Na_2O	2.66	0.01
K_2O	0.64	1.58
Al_2O_3	1.96	8.94
P_2O_5	0.81	1.33
TiO_2	27.76	23.92
SiO_2	38.10	29.70
CaO	10.89	23.96

Взаимодействие с кислотами сопровождается изменением морфологии поверхностного слоя частиц сфена за счет поверхностных новообразований, например гидратированного кремнезема. Подтверждением тому служат показатели удельной поверхности, а также данные, полученные с помощью

апатита раствором серной кислоты образуются кристаллы сульфата кальция, которые располагаются на частицах сфена.

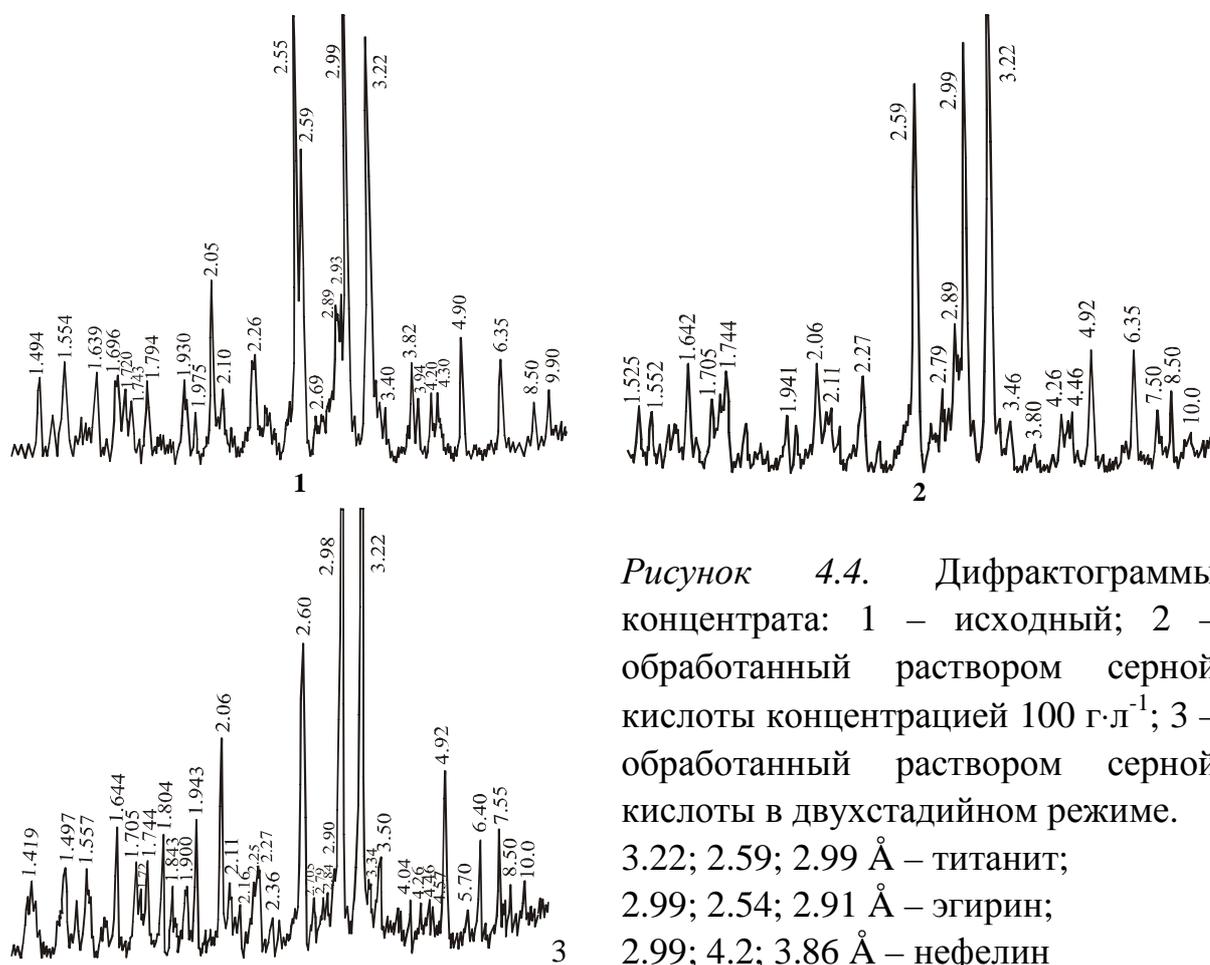


Рисунок 4.4. Дифрактограммы концентрата: 1 – исходный; 2 – обработанный раствором серной кислоты концентрацией 100 г·л⁻¹; 3 – обработанный раствором серной кислоты в двухстадийном режиме.

В результате проведенных исследований были разработаны условия химической очистки сфенового концентрата, полученного из отходов обогащения апатитнефелиновой руды. Процесс рекомендуется проводить без нагревания в режиме перемешивания при отношении $T:V_{H_2SO_4}=1:3$. Концентрация серной кислоты – не более 100 г·л⁻¹. Соблюдение указанных условий обеспечивает получение сфенового концентрата, содержащего более 90% минерала сфена (TiO_2 – 30%). Остаточное содержание нефелина не превышает 1.6% по Al_2O_3 . Такой концентрат может быть рекомендован для использования при синтезе титано-алюминиевого дубителя.

4.2. Исследования по измельчению сфенового концентрата

Для измельчения использовали сфеновый концентрат различного состава. В частности, очищенный от примесей нефелина и апатита и концентрат, содержащий эти примеси (исходный концентрат).

Очищенный сфеновый концентрат, содержащий 92% минерала сфена – титаносиликат кальция (CaSiTiO_5), представляет собой продукт серо-розового цвета, состоящий из частиц размером 0.2-0.5 мм. Состав его приведен ниже.

Химический состав	Содержание, мас.%
TiO_2	35.0-37.5
P_2O_5	≤ 0.1
Al_2O_3	≤ 0.7
$\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$	≤ 2.5
S	≤ 0.1
TR_2O_3^*	0.3-0.6

С целью эффективной химической переработки концентрат предварительно измельчается. Операция измельчения твердых материалов – известная операция, которая широко используется в химической технологии, для инициирования процессов их химического взаимодействия с кислотами (разложение), для получения стабильных гомогенных и гетерогенных смесей, для увеличения сорбционной активности и т.д. [108-110].

В промышленности измельчение проводится в аппаратах (измельчителях) различной конструкции и соответственно с различным воздействием на измельчаемый материал. Наиболее целесообразной считается классификация измельчителей по способу измельчения: раскалывающе-разламывающего действия, истирающе-раздавливающего действия, ударного действия, ударно-истирающего действия, коллоидного действия. В основу этой классификации положен главный способ, с помощью которого измельчается материал. Во всех перечисленных измельчителях происходит диспергирование материала с образованием новой поверхности. Нарушение структурного порядка зерен минерала, вызванное механическим воздействием на материал, сопровождается

уменьшением размера его частиц и соответственно увеличением удельной поверхности, аккумулярованием на них свободной энергии, и соответственно повышением химической активности поверхностного слоя. Этот механизм преобразований в той или иной степени характерен для всех типов измельчителей [44, 65, 111, 112].

Для измельчения концентрата (показатель твердости равен 6-6.5 по шкале Мооса) с размером частиц 100-150 мкм использовали шаровую, вибрационную и ударно-центробежную мельницы. Влияние продолжительности измельчения на фракционный состав концентрата приведен в таблице.

Таблица 4.3. Изменение фракционного состава от продолжительности измельчения сфенового концентрата, %

Фракция сфена, мкм / $S_{уд}$, м ² /г	2 ч	7 ч	14 ч
<40/4.67	16.68	44.5	49.8
40-63/3.2	22.27	46.3	46.4
63-80/2.9	20.92	1.6	1.4
80-90/1.26	15.45	0.9	2.2
>90/1.02	15.56	2.4	0.12

Разделение сфенового концентрата на фракции проводилось с помощью набора сит, работающих в мокром режиме. По результатам было установлено, что с увеличением времени измельчения увеличивается доля мелких частиц в концентрате. Так, увеличение продолжительности с 2 до 14 ч привело к тройному повышению содержания в пробе концентрата частиц с размером менее 40 мкм. Количество частиц с размером более 63 мкм составило 1.4%. Измельчение способствует увеличению показателя удельной поверхности частиц, что активизирует процесс их взаимодействия с реагентами [113].

Ниже приведены сравнительные данные по эффективности измельчения сфена в течение 10-12 ч в мельницах различного типа.

Фракционный состав определяли с помощью лазерного спектроанализатора «Анализитте-22».

Вибрационная мельница:

Фракция,	менее	менее	менее	менее	менее
мкм	0.38	2.41	6.57	7.90	10.0
мас.%	10	50	90	95	99

В шаровой мельнице за тот же промежуток времени получены следующие показатели:

Фракция, мкм	менее 10	10-30	30-70	более 70
мас.%	20	40	20	20

Измельчение сфена с помощью струйной или ударно-центробежной мельниц до достижения таких же показателей требует более короткий промежуток времени. Отмечено, что с повышением дисперсности материала происходит повышение его белизны. Происходит разрушение зерна сфена и аморфизация поверхностного слоя разрушенных частиц.

Также сфеновый концентрат измельчали на мельницах опытно-промышленного масштаба - струйная мельница (фирма «Полином» г. С-Пб) и ударно-центробежная мельница (Ивановский ГХТУ, кафедра механики). Продолжительность пребывания продукта в зоне измельчения в обоих случаях составляет примерно 1-2 мин. При пятикратном обороте измельчаемой исходной пробы выход самой мелкой фракции достигает 30-35%. Остальное количество сфена составляет фракцию с размером частиц менее 30 мкм. Состав, установленный с помощью лазерного спектроанализатора «Анализитте-22», представлен ниже:

Струйная мельница:

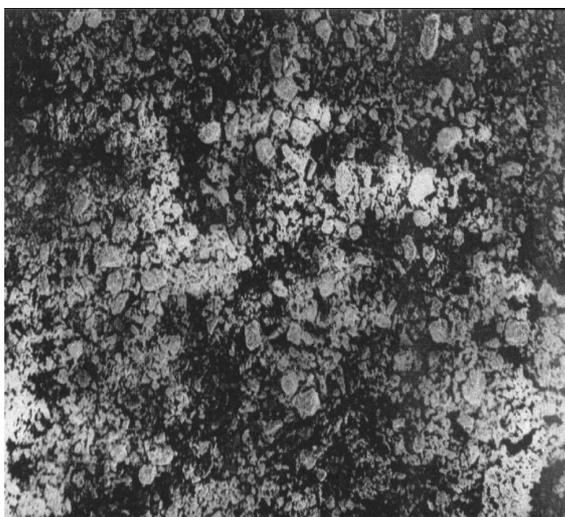
Фракция,	менее	менее	менее	менее	менее
мкм	0.38	2.41	6.57	7.90	10.8
мас.%	10	50	90	95	99

Ударно-центробежная:

Фракция,	менее	менее	менее	менее	менее
мкм	0.32	1.51	5.23	6.66	10.08
мас.%	10	50	90	95	99

Измельчение на шаровой мельнице, как по продолжительности, так и по эффекту достижения дисперсности частиц сфена (размер до 10 мкм) уступает другим типам измельчителей.

Под действием удара и истирания происходит образование новой поверхности за счет уменьшения размера частиц, увеличения удельной поверхности и соответственно повышения химической активности их поверхностного слоя. Микрочастицы измельченного концентрата образуют агрегаты, тем самым происходит компенсация поверхностного электростатического заряда, наведенного диспергированием. О глубоком изменении морфологии поверхностного слоя за счет новообразований свидетельствуют SEM-изображение частицы минерала.



а



б

*Рисунок 4.5. SEM-изображение частиц измельченного сфена:
а – общий вид образца, б – индивидуальная частица 2 мкм*

На поверхности просматривается светлый рыхлый слой новообразований, который изменяет оптические свойства измельченного материала, его белизну и желтизну. В таблице 4.4 приведены данные по

изменению оптических свойств (определялись с помощью спектрофотометра X-Rtte SP-62) измельченного сфена в зависимости от фракционного состава образцов.

Таблица 4.4. Изменение оптических свойств порошка

Дисперсность, мкм	до 2.5	до 6.6	до 7.5	до 10.0	10 - 30
Белизна, %	87.0	84.2	83.6	81.5	79.0
Желтизна, %	12.4	13.5	14.9	15.8	16.3

Примечание – Исходный титанит (фракция 100-150 мкм) имеет белизну менее 60%

Энергодисперсионный анализ частиц измельченного материала показал, что из сравниваемых образцов наибольшее преобразование поверхности характерно для частиц сфена, измельченных методом истирания. Интенсивность отклика Si более 9000, Ca – 7000 (рисунок 4.6 а), в то время как у образца измельченного ударом и раздавливанием эти показатели снижаются до 110 и 170 соответственно (рисунок 4.6 б). Этот факт свидетельствует о высокой степени аморфизации поверхности частиц титанита, полученных методом истирания.

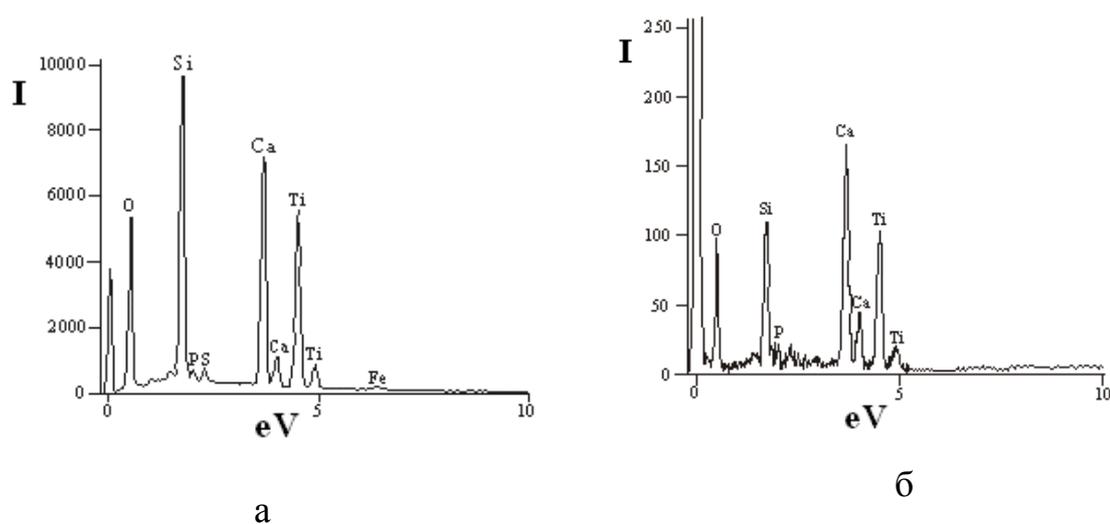


Рисунок 4.6. Энергодисперсионный анализ поверхности частиц титанита измельченных: а – в шаровой мельнице, б – в вибрационной мельнице

Для характеристики поверхностных свойств образцов измельченного титанита использовали анализатор поверхности Micrometrics ASAP-2000. Поверхностные свойства измельченного сфена приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5. Поверхностные свойства частиц титанита

Характеристики поверхности	Мельницы		
	шаровая	ударно-центробежная	вибрационная
$S_{уд}, м^2/г$	1.82	1.57	1.42
$V_{пор}, см^3/г$	0.0089	0.0053	0.0055
$V_{микропор}, см^3/г$	0.00013	0.00012	0.00033
$S_{микропор}, м^2/г$	0.33	0.30	0.73
$R_{ср}, нм$	21.71	15.68	24.07

Согласно приведенным данным удельная поверхность частиц сфена, полученных методом истирания (шаровая мельница), имеет самый высокий показатель. Доля микропор составляет 1.5% от общего объема пор, а площадь микропор составляет 18%. Использование для измельчения образца метода раскола (ударно-центробежная мельница) ведет к снижению пористости измельченного материала, что снижает показатели удельной поверхности и объема пор. Отмечено увеличение доли микропор в общем объеме пор до 6%, при этом площадь их составляет 51%. Поровая система в таком образце в основном представлена широкими мезопорами [114].

При исследовании образцов сфена рентгенофазовым методом основные линии на спектрах РФА (рисунок 4.7) наблюдаются при $d = 4.93, 3.24, 3.0, 2.6$ и 2.29 \AA , что характерно для структуры сфена.

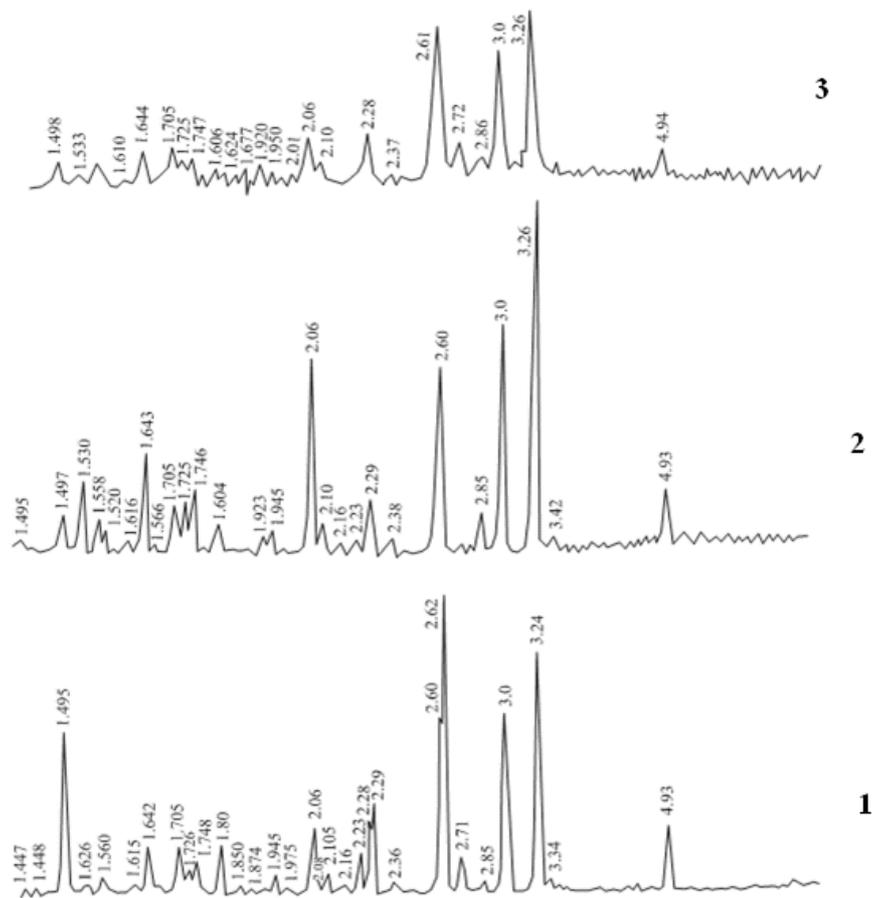


Рисунок 4.7. Рентгенограммы образцов сфена:

- 1 – исходный неизмельченный; 2 – измельченный в вибрационной мельнице;
3 – измельченный в шаровой мельнице

Согласно полученным данным наибольшее снижение интенсивности основных рефлексов наблюдается для образца сфена измельченного в шаровой мельнице. В целом, дифракционная картина свидетельствует о том, что независимо от способа измельчения структура сфена остается неизменной.

При изучении механизма разрушения зерен концентрата в присутствии минералов апатита и нефелина установлено, что поскольку сфен при измельчении разукрупняется с меньшей скоростью, чем более «мягкие» минералы апатита и нефелина, то образование новой поверхности у последних достигается раньше [115, 116]. Микрочастицы апатита и нефелина внедряются в дефекты зерен сфена, что совместно с присутствующей в дефектах газовой фазой (воздух) создают давление, позволяющее снизить

расход энергии, необходимой на дальнейшее диспергирование продукта. При этом не только ускоряется разрушение зерен сфена, но и происходит модифицирование частиц за счет оболочкового покрытия, которое стабилизирует поверхностное состояние микрочастиц.

В экспериментах использовали сфеновый концентрат с различным содержанием алюминия, полученный на ОАО «Апатит». Образцы концентрата измельчались в шаровой мельнице, затем фракционный состав материала определяли с помощью лазерного спектроанализатора «Анализитте-22». Концентраты имели следующий состав, мас. %:

$$\text{TiO}_2 = 37.1; \text{P}_2\text{O}_5 = 0.1; \text{Al}_2\text{O}_3 = 1.06; \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.37$$

$$\text{TiO}_2 = 31.1; \text{P}_2\text{O}_5 = 1.56; \text{Al}_2\text{O}_3 = 3.19; \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2.24$$

$$\text{TiO}_2 = 27.7; \text{P}_2\text{O}_5 = 0.44; \text{Al}_2\text{O}_3 = 6.73; \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2.43$$

Таблица 4.6. Распределение частиц титанита по фракциям после измельчения в шаровой мельнице

Al ₂ O ₃ = 1.06 мас. %		Al ₂ O ₃ = 3.19 мас. %		Al ₂ O ₃ = 6.73 мас. %	
Фракция, мкм	мас. %	Фракция, мкм	мас. %	Фракция, мкм	мас. %
1.831	25	3.044	25	7.578	25
2.747	40	5.038	40	13.550	40
7.966	75	16.668	75	34.293	75

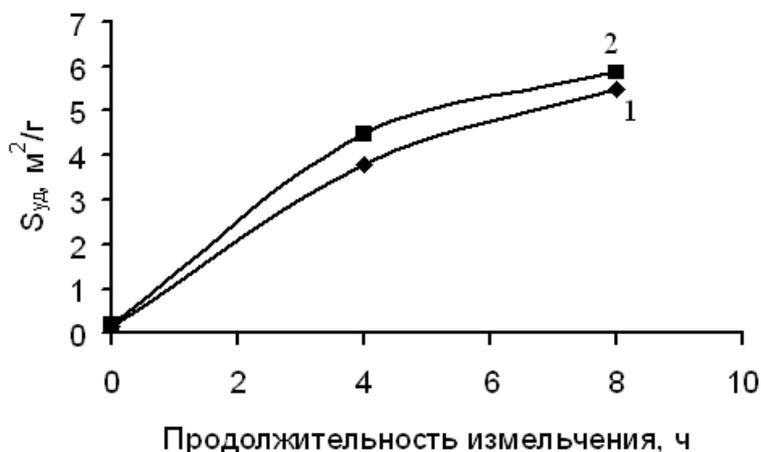


Рисунок 4.8. Зависимость удельной поверхности сфена от продолжительности измельчения:
1 – очищенный; 2 – исходный концентрат

Для обоих образцов вначале наблюдается подъем кривой, которая затем выходит на более пологий участок (рисунок 4.8). Это объясняется усилением процессов агрегации частиц минерала с уменьшением их размера в ходе обработки в мельнице. Удельная поверхность микроизмельчённых образцов повышается с уменьшением размера (диаметра) частиц.

Активность концентрата после его измельчения зависит от степени аморфизации его частиц. В образцах после измельчения определялось содержание ОН-групп по известной методике [94, 95] (таблица 4.7, рисунок 4.9).

Таблица 4.7. Содержание ОН-групп в сфеновом концентрате после измельчения

Продолжительность измельчения, ч	Очищенный сфен, моль ОН-групп/моль в-ва	Исходный сфен, моль ОН-групп/моль в-ва
0	0.1127	0.1274
2	0.1568	0.1764
4	0.1764	0.2646
6	0.2156	0.343
8	0.343	0.4018

С увеличением продолжительности измельчения концентрата более 2 ч наблюдается заметное увеличение количества ОН-групп у исходного образца концентрата, что можно объяснить более высокой степенью амморфизации его поверхности за счет присутствия «мягких» примесных минералов, в частности нефелина.

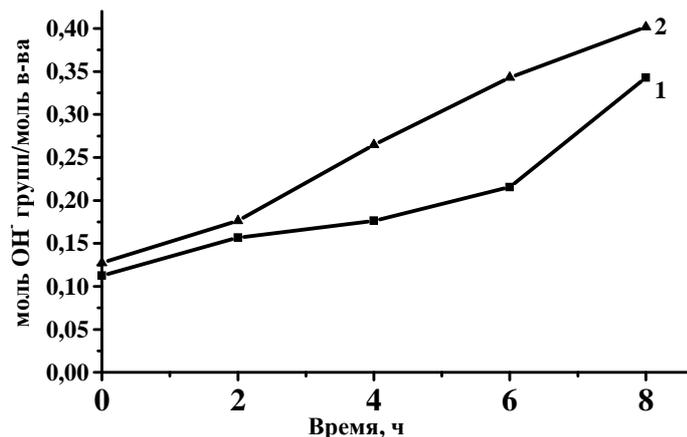


Рисунок 4.9. Зависимость содержания в образцах молей ОН - групп на моль титанита от продолжительности измельчения:
1 – очищенный; 2 – исходный концентрат

4.3. Исследование условий разложения сфенового концентрата, содержащего минеральную примесь нефелина серной кислотой с получением сульфатных титано-алюминиевых растворов

Способов сернокислотного разложения сфенового концентрата достаточно много. Практически все способы основаны на высокотемпературном (130–160°C) сернокислотном взаимодействии сфена с серной кислотой концентрации 65-85% H_2SO_4 с образованием титанового полупродукта в виде раствора или сульфатной соли (сульфата титанила моногидрата (СТМ) – $TiOSO_4 \cdot H_2O$) и кальциево-силикатного остатка (кек). Различаются эти способы количеством технологических операций, последовательностью и продолжительностью их и соответственно неодинаковой степенью извлечения титана(IV) в готовый или промежуточный продукты. Чаще всего условия проведения операции подбираются такие, чтобы достичь максимальной степени разложения минерала.

Так, один из вариантов включает сульфатизацию очищенного сфенового концентрата 68%-ой серной кислотой при расходе последней 1.5 - 1.7 т на 1 т концентрата. В результате вскрытия сфена и дозревания полученного спека титан(IV) переходит в твердую фазу в виде СТМ, который

оказывается в смеси с сульфатом кальция, кремнеземом и нескрытыми минералами. При водном выщелачивании продукта сульфатизации титан(IV) переводят в раствор, который после упарки используют для выделения чистого СТМ. Сквозное извлечение титана(IV) в СТМ – 81% [117].

Повышение степени извлечения титана(IV) из сфена до 97-99% может быть достигнуто операцией кислотной конверсии сфена в гидратированный продукт в автоклавном режиме. С этой целью сфеновый концентрат обрабатывается 22-29%-ой серной кислотой при $T:V_{ж}=1:3-3.5$. Гидратированный продукт подвергают сульфатизации 65-70%-ой серной кислотой при $T:V_{ж} = 1:3$ с переводом титана(IV) в жидкую фазу суспензии. Полученный сернокислый титановый раствор содержит $80-140 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{ TiO}_2$ [118].

Возможно вскрытие сфена с переводом титана(IV) в раствор по варианту, предусматривающему сульфатизацию концентрата 65% серной кислотой при $T:V_{ж} = 1:2.5$ в течение 4 часов. Титан(IV) переходит в жидкую фазу, степень извлечения титана(IV) составляет 88%. Недостатком этого способа является низкая стабильность титановых растворов после вскрытия [119].

Указанные выше условия усложняют процесс, сокращают срок службы технологического оборудования, предъявляют особые требования к его обслуживанию. Взаимодействие сфена с разбавленной серной кислотой (до $300 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) сопровождается очень низкой скоростью его разложением с образованием твердой фазы, содержащей гидратированные гидроксиды титана(IV) и кремния и дигидрата сульфата кальция.

Проанализировав известные данные по сульфатизации сфенового концентрата для исследования, была выбрана серная кислота с концентрацией $400-600 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. Такой выбор обеспечивает высокую стабильность титана(IV) в жидкой фазе нагретой и охлажденной реакционной массы, облегчает выбор и эксплуатацию технологического оборудования, а также приводит к получению универсального

титансодержащего промежуточного продукта (в виде раствора), который служит основой для последующих синтезов разнообразной титансодержащей продукции.

В качестве объекта исследования использовался измельченный сфеновый концентрат (содержание минерала – 92%, а TiO_2 – 35-37%) с различной дисперсностью частиц. Концентрация серной кислоты при разложении изменялась от 400 до 600 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ H_2SO_4 ; процесс протекает в изотермических условиях при температуре 108-115°C, соответствующей температуре кипения суспензии; массовое соотношение сфена и кислоты в исходной смеси соответствовало $T:V_{\text{ж}} = 1:3$.

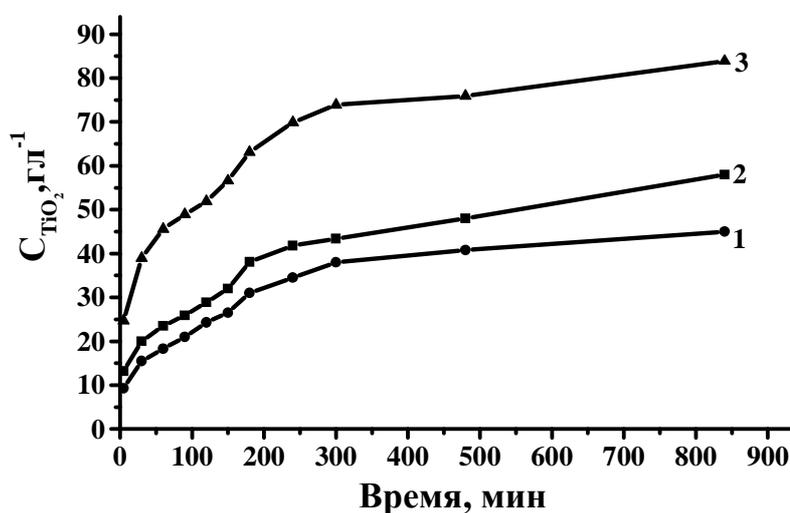


Рисунок 4.10. Влияние концентрации серной кислоты на извлечение титана(IV) из сфенового концентрата в жидкую фазу.

Концентрация серной кислоты в ($\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$): 1 – 400; 2 – 500; 3 – 600

Судя по характеру кривых, изображенных на рисунке 4.10 процесс разложения сфена протекает в две стадии. Обе они связаны с диффузионным транспортом реагента (H_2SO_4) к компонентам сфена. Поскольку скорость этого процесса на поверхности и внутри зерна минерала различные, то и стадии условно названы внешне диффузионная и внутри диффузионная. На первой стадии химическая реакция протекает на активированной поверхности частиц минерала с выщелачиванием компонентов из сфена в жидкую фазу и началом образования твердых продуктов реакции, в первую

очередь кремнезема. Положительное влияние на скорость реакции оказывают повышение температуры и концентрации серной кислоты. Продолжительность этой стадии составляет примерно 3 часа. По данным РФА в твердой фазе, отобранной на этой стадии, присутствует преимущественно сфен, аморфная фаза кремнезема и в меньшем количестве ангидрит. По мере увеличения в реакционной массе количества продуктов реакции процесс замедляется. Анализ твердой фазы, проведенный с помощью растрового микроскопа, свидетельствует о том, что продукты реакции (аморфный $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и кристаллический CaSO_4) 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 и проникновением в поры зерна минерала. Скорость реакции на этой стадии значительно меньше, чем на первой. Приблизительно через 7 ч скорость выщелачивания компонентов настолько мала, что можно говорить о псевдоравновесном состоянии системы, нарушить которое возможно лишь внешним воздействием. Механизм растворения на обеих стадиях процесса одинаков. Изменяется только его скорость (рисунок 4.11). Реальная степень выщелачивания титана(IV) в жидкую сернокислотную фазу и соответственно степень разложения сфена в зависимости от условий проведения процесса колеблется от 35 до 90% [120]. Лимитирующей стадией процесса является вторая стадия.

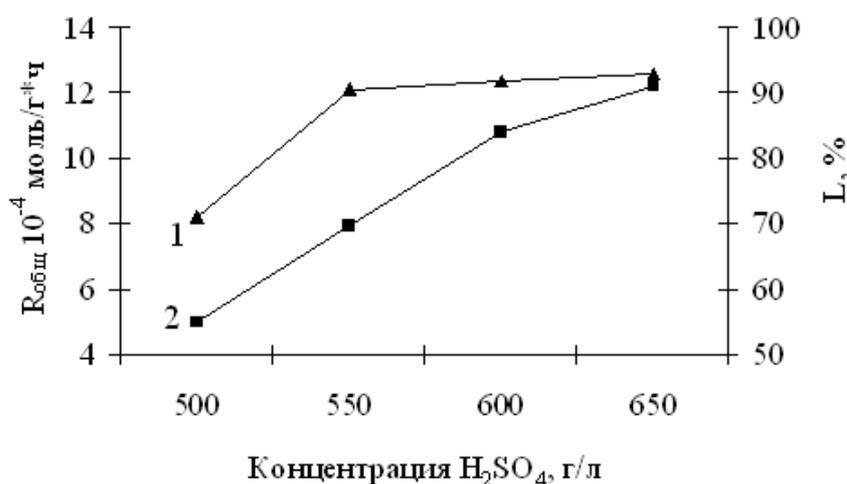


Рисунок 4.11.
Влияние кислотности раствора на:
1 – скорость выщелачивания титана(IV) из сфена ($R_{\text{общ}}$),
2 – степень извлечения титана(IV) в жидкую фазу (L)

Также исследовалось влияние соотношения твердой и жидкой фаз на степень перехода титана(IV) из сфенового концентрата в жидкую фазу (рисунок 4.12). Содержание серной кислоты было выбрано 550 г·л⁻¹, соотношение твердой и жидкой фаз 1:3 и 1:4.

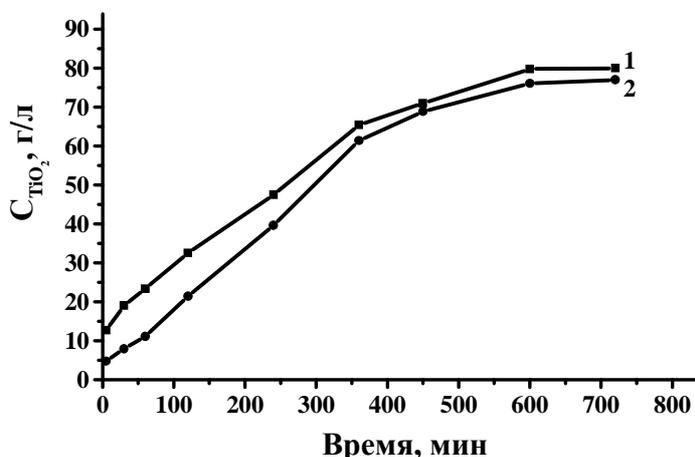
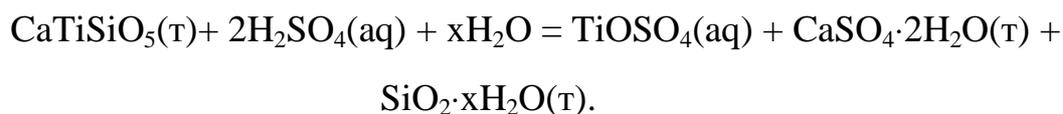


Рисунок 4.12. Кинетические кривые извлечения титана(IV) из сфенового концентрата с различным соотношением Т:V_ж:
1 – Т:V_ж=1:4; 2 – Т:V_ж=1:3.

Концентрация серной кислоты играет решающую роль в процессе разложения сфена. Взаимодействие сфена с серной кислотой протекает по следующей реакции:



При сульфатизации происходит выщелачивание компонентов сфена в жидкую сернокислотную фазу с последующим образованием твердых продуктов реакции – сульфата кальция и аморфного кремнегеля. Титан(IV) из-за высокой растворимости концентрируется в жидкой фазе. Поскольку процесс взаимодействия сфена с серной кислотой относится к гетерогенным, то скорость его разложения зависит не только от концентрации серной кислоты, температуры, соотношения твердой и жидких фаз, но и от дисперсности частиц твердой фазы.

Измельченный сфен разделяли на три фракции: <28 мкм, 28-63 мкм и 63-100 мкм. В процессе разложения из реакционной массы отбирали пробы (через 30, 120, 180, 240, 300, 420 мин. от начала нагревания), разделяли их на жидкую и твердую фазы и определяли их состав. В жидкой фазе устанавливали содержание титана(IV) общего и реакционно-активного, существующего в виде мономерных сульфатных комплексов типа $[\text{TiO}(\text{SO}_4)]^{2-}$ или полимерных комплексов с низкой степенью полимеризации, объединенных оксо-гидроксо мостиковой связью [73]. В таблице 4.8 приведены данные по состоянию титана в исследуемых сульфатных растворах с концентрацией серной кислоты 400 - 600 г·л⁻¹ при постоянной концентрации титана(IV), равной 80 г·л⁻¹ по TiO₂.

Таблица 4.8. Изменение содержания титана(IV) в жидкой фазе при сернокислотном разложении сфенового концентрата

Фракция титаниста, мкм	Исходная концентр. H ₂ SO ₄ , г·л ⁻¹	Содержание титана(IV), г·л ⁻¹ через минут						
		30	120*	180	240*	300	420	1440*
<28	550	19.6	57.8/57.0	69.5	81.0/80.3	86.2	97.2	97.0/96.8
<63	550	6.4	26.9/26.5	38.0	47.8/47.5	56.0	75.5	78.2/78.0
28-63	550	5.6	20.8/20.4	27.6	35.0/34.3	42.0	52.4	50.1/50.0
63-100	550	3.6	17.6/17.2	24.0	28.0/27.8	33.0	42.6	47.6/47.0
<100	600	10.3	38.4/38.0	46.4	54.6/54.2	66.0	76.8	78.9/78.0
<100	500	9.2	26.1/25.9	31.0	38.4/38.2	47.0	52.2	55.0/52.3
<100	400	7.8	21.8/21.3	30.5	36.0/-	37.2	46.2	50.4/50.0

*Числитель – содержание общего титана(IV), знаменатель – содержание реакционно-активного титана(IV)

Влияние дисперсного состава сфена (рисунок 4.13) сказывается на кинетике его растворения в большей степени, чем изменение кислотности в изученном интервале.

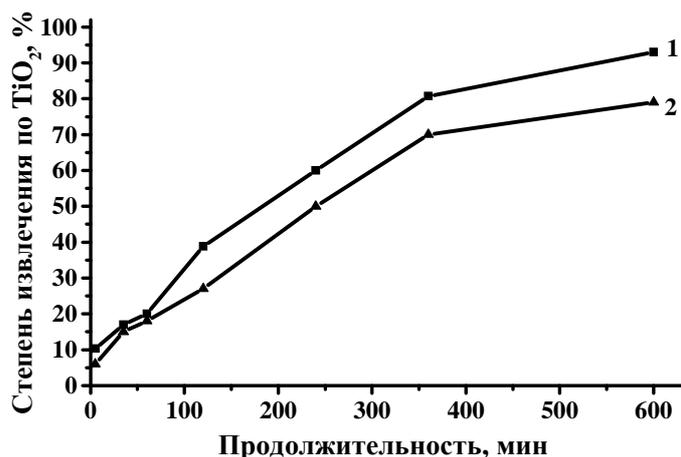


Рисунок 4.13. Влияние дисперсности частиц сфенового концентрата на степень извлечения титана в раствор.

1 – фракция частиц меньше 40 мкм; 2 – фракция частиц 63 – 80 мкм

Уменьшение скорости растворения для 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.

С целью выявления влияния алюминия на извлечение титана(IV) при вскрытии сфенового концентрата с примесью нефелина были проведены опыты по разложению образцов сфенового концентрата полученных на ОПУ «Пигмент» ОАО «Апатит». Состав концентратов, мас. %:



Концентраты перед процессом разложения измельчались, использовали фракцию с размером частиц менее 40 мкм. Концентрация серной кислоты 550 г·л⁻¹ (рисунок 4.14 и 4.15).

Повышение в сфеновом концентрате содержания алюминия приводит 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.

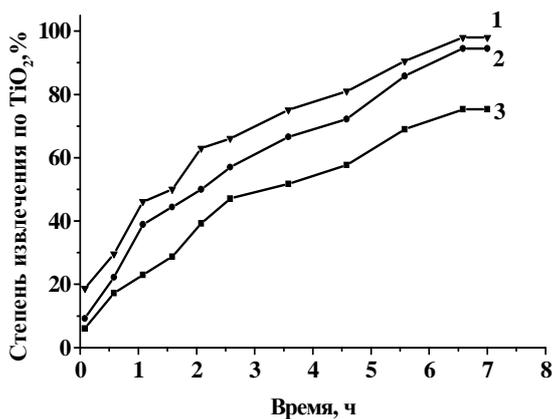


Рисунок 4.14. Влияние содержания алюминия в сфеновом концентрате на степень извлечения титана(IV) из концентрата: 1 – Al₂O₃ менее 0.5 мас.%; 2 – Al₂O₃ 3 мас.%; 3 – Al₂O₃ 6 мас.%.

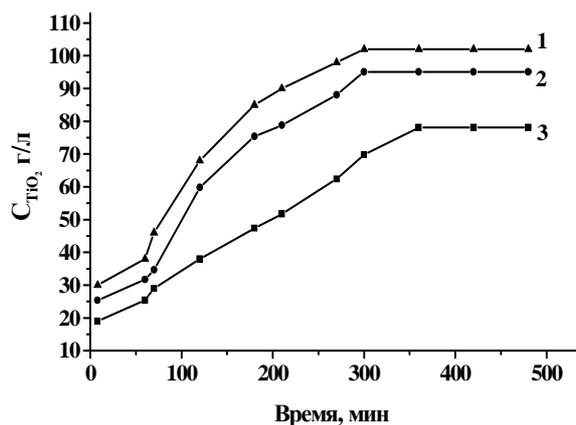


Рисунок 4.15. Изменение концентрации титана(IV) в фильтрате при разложении сфенового концентрата с различным содержанием алюминия в концентрате: 1 – Al₂O₃ менее 0.5 мас.%; 2 – Al₂O₃ 3 мас.%; 3 – Al₂O₃ 6 мас.%.

Исследование твердой фазы, образующейся при разложении очищенного и содержащего нефелин концентратов с помощью ТГ и ДТГ (рисунок 4.16) показали, что потери массы до 200°С, связанные в основном с удалением свободной и частично кристаллизационной воды, возрастают примерно в 10 раз с повышением, что обусловлено увеличением в осадке количества гидратированного кремнезема. Далее примерно до 1000°С убыль массы для осадка 1 составляет 2 % и незначительной интенсивности эффект отмечен при 806°С, что может быть связано с десульфатизацией соединений кальция. Для осадка 2 убыль массы – 6%. Два эффекта от 200 до 300°С и два при 530°С и 683°С связаны, по-видимому, с кристаллизацией аморфного фосфата титана. Присутствие фосфат-иона обусловлено примесью в исходном концентрате минерала апатита.

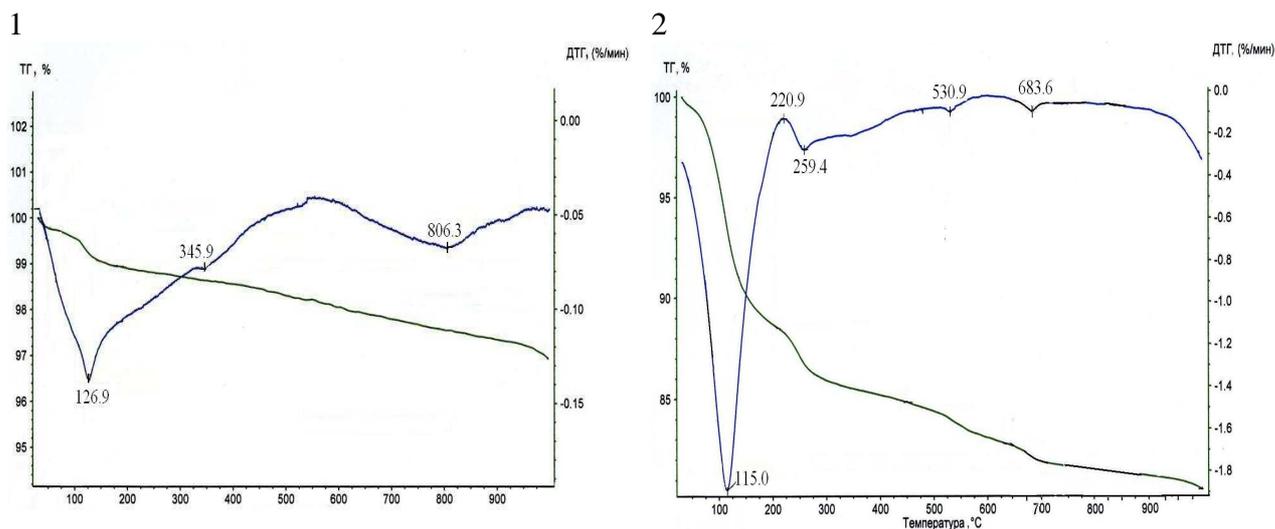


Рисунок 4.16. ТГ и ДТГ твёрдых фаз после сульфатизации очищенного концентрата (1) и нефелинсодержащего концентрата (2)

В результате проведенных исследований и анализа полученных данных был выбран оптимальный режим получения титанового и титано-алюминиевого раствора при сернокислотном разложении сфенового концентрата, содержащего в качестве примесной фазы нефелин.

Процесс сульфатизации микроизмельченного сфенового концентрата (менее 40 мкм), содержащего минеральную примесь нефелина (не более 4% по Al_2O_3) рекомендуется проводить в системе с исходной концентрацией серной кислоты не менее $550 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ при соотношении твердой и жидкой фаз 1:3.5-3.8. Выполнение предъявляемых условий проведения операции сульфатизации обеспечивает получение устойчивых титанового и титано-алюминиевого растворов с содержанием свободной кислоты $400\text{-}500 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ используемого для кристаллизации титанового и титано-алюминиевого дубителя кож.

Глава 5. ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ТИТАНОВЫХ И ТИТАНОВО-АЛЮМИНИЕВЫХ ДУБИТЕЛЕЙ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

Основу синтеза составляют операции кристаллизации титаносодержащей соли и ее стабилизирующей промывки.

Кристаллизация – один из наиболее распространенных способов получения твердой фазы. Главным условием кристаллизации является «пересыщение» среды, которое создается добавкой в раствор высаливающих реагентов [121]. Кристаллизация начинается с образования кластеров, состоящих из молекул кристаллизующего вещества. Кластеры укрупняются до размера – 1нм, превращаясь в нанокристаллы. С образованием нанокристаллов происходит снижение «пересыщения» вплоть до достижения их растворимости. В этих условиях происходит разрушение мелких и дефектных нанокристаллов и рост упорядоченных микрокристаллов с их объединением в агрегаты и далее в агломераты по следующей схеме: *нанокристаллы — микрокристаллы — агрегаты — агломераты — истинный монокристалл.*

Таким образом, размер частиц твердой фазы в процессе кристаллизации может меняться от 1 нм до 10 и более микрон.

5.1. Исследование условий кристаллизации титановых солей методом введения высаливателя – сульфата аммония

В данной работе в качестве высаливающего реагента использовали сульфат аммония в кристаллическом виде, в виде концентрированной суспензии, а также в виде насыщенного раствора. Высаливатель вводили в раствор сульфата титана(IV), полученный в процессе сернокислотного разложения сфенового концентрата с различным содержанием нефелина (0.5 до 6% по Al_2O_3).

Изучалось влияние концентрации титана(IV) и алюминия в исходных растворах, режимов введения в них высаливателей на степень перехода названных компонентов в конечный продукт, на дисперсность частиц, формирующейся при кристаллизации твердой фазы и соответственно на состав и свойства получаемых титановых солей. Результаты интерпретировались с учетом того, что получаемые соли должны обладать свойствами, присущими титановым дубителям (см. ниже).

Основность, мас.%	– 39-41
pH раствора, содержащего 50 г·л ⁻¹ TiO ₂	– 1.1-1.5
Содержание TiO ₂ , мас.%	– 15-20
Al ₂ O ₃ , мас.%	– 0.5-1.5
Fe ₂ O ₃ , мас.% не более	– 0.03

На рисунке 5.1. представлен график осаждения твердой фазы из сульфатных растворов титана (50 и 80 г·л⁻¹ TiO₂) в зависимости от количества вводимого в них кристаллического сульфата аммония при одинаковой концентрации Al₂O₃ – 1% по отношению к TiO₂.

Первая порция сульфата аммония в количестве равном [TiO₂]·1.66 + [Al₂O₃]·1.29, (1.66, 1.29 – фактор пересчета соответственно на титан(IV) и алюминий) соответствует 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 солевая масса в системе постепенно наращивается и процесс фазообразования значительно ускоряется. Частицы твердой фазы растут и группируются в агрегаты в достаточно регулируемом режиме. Размер агрегатов 15-23 мкм. Степень высаливания в зависимости от исходной концентрации титана(IV) изменяется незначительно. Алюминий практически полностью осаждается в виде алюмоаммонийных квасцов.

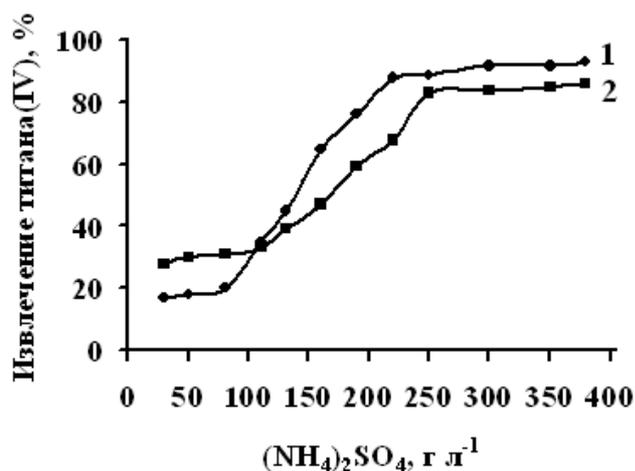


Рисунок 5.1. Расход сульфата аммония на извлечение титана(IV) из раствора в виде соли: 1 – содержание титана(IV) в растворе для высаливания 50 г·л⁻¹; 2 – 80 г·л⁻¹

При добавке в раствор сульфата аммония вначале образуются кристаллы «алюминиевой» фазы из-за более низкой растворимости, а поскольку они имеют еще несовершенную структуру, то обладают зарядом, благодаря которому на их поверхности начинают образовываться (кристаллизоваться) частицы титановой фазы. Этот механизм может реализовываться частично. Поэтому кроме композиционного продукта в процессе кристаллизации формируются и отдельные монофазы титановых и алюминиевых соединений в виде АСОТ и ААК.

Для определения влияния концентрации алюминия в растворе на основность соли были проведены опыты с использованием растворов с различной концентрацией этого компонента и при различном режиме дозирования высаливателя – сульфата аммония.

Режимы введения сульфата аммония:

- 1 - сульфат аммония добавлялся вначале процесса одновременно
- 2 - сульфат аммония добавлялся порциями в течение всего процесса высаливания.

Полученные результаты экспериментов приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1. Основность соли при различных режимах дозирования $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (концентрация титана в растворе $\text{TiO}_2 - 70 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 380 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$)

№ п/п	Содержание Al_2O_3 (%) в концентрате, используемом для получения раствора	Основность соли при различных режимах введения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
		режим 1	режим 2
1	0.5	40.28%	41.77%
2	3.0	38.54%	41.96%
3	6.0	30.66%	35.03%

Установлено, что, как при одновременном введении $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, так и при его постепенном дозировании в сульфатный раствор титана(IV) основность понижается с повышением количества алюминия в растворе. При высоком содержании алюминия (3) отмечается значительное снижение основности. Причем в режиме 1 снижение заметнее. Поскольку основность является лимитирующим показателем дубящих свойств титановых солей, то ее значение регламентируется потребителями в пределах ее изменения от 39 до 41. Этот показатель ниже, чем у дубителей известных методов их получения, в которых дубитель обладал основностью 42-45. Этот показатель несколько выше, чем у исследуемых образцов соли, что связано с присутствием в последних фазы «кислого» АСОТ (см. гл. 3). Известно, что чем выше основность титановой соли (в указанных пределах), тем легче поднять рН кожи до требуемой величины и тем лучше происходит процесс дубления. Поэтому можно сделать вывод, что оба режима добавки сульфата аммония приемлемы до содержания алюминия в исходном концентрате не более 3% по Al_2O_3 .

Для определения фазового и дисперсного состава солей в процессе кристаллизации из сульфатно-аммонийной суспензия отбирались пробы, и определялся их фазовый состав и размер частиц формирующихся солей. Для этого использовали оптический микроскоп МИН-8. Полученные результаты наблюдения приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2. Размер частиц дубителя, мкм

Время отбора проб, мин	Размер частиц (0.5% Al ₂ O ₃ в концентрате)		Размер частиц (3% Al ₂ O ₃ в концентрате)		Размер частиц (6% Al ₂ O ₃ в концентрате)	
	1	2	1	2	1	2
15	7	-	3.5	-	7	-
30	7	3.5	7	3.5	7	3.5
45	7	7	10.5	7	10.5	7
60	7	7	14	7	14	7
75	10.5	7	14	7	14	7
90	10.5	10.5	14	10.5	17.5	10.5
105	10.5	10.5	14	10.5	17.5	14
120	10.5	10.5	14	14	17.5	14

По размерам частиц соли, приведенным в таблице видно, что при 1 режиме кристаллизации (добавление (NH₄)₂SO₄ одновременно) частицы АСОТ твердой фазы получаются более крупные, чем при 2 режиме кристаллизации. Это связано с тем, что процесс кристаллизации в первом случае протекает с высоким содержанием сульфата аммония в солевой массе.

Одним из важных параметров, от величины которого зависят свойства титановой соли, является концентрация титана(IV) в производственном растворе. Поскольку производственный раствор представляет собой смесь основного фильтрата (после сернокислотного разложения сфенового концентрата) и промывной воды (от промывки продуктов реакции, образующихся при разложении), то концентрация в нем титана(IV) может изменяться в достаточно заметных пределах от 50 до 130 г·л⁻¹ по TiO₂.

Таблица 5.3. Влияние концентрации TiO_2 на процесс кристаллизации и свойства АСОТ

TiO_2 , г·л ⁻¹	Степень высаливания, %	Скорость фильтрования суспензии, л/м ² ч	Размер частиц, мкм	Основность, %
130.5	86.0	120	5-7	37.1
125.0	90.2	245	5-10	39.5
100.4	95.3	450	12-15	41.5
80.0	96.7	520	12-20	43.0
42.5	95.0	520	15-20	41.0

Наиболее оптимальной концентрацией титана(IV) в производственном растворе следует считать 80-90 г·л⁻¹ по TiO_2 . Использование таких растворов способствует практически полному переходу титана(IV) из раствора в осадок, получению средне вязких суспензий, которые эффективно разделяются при фильтровании, что обеспечивает высокие технические свойства конечного продукта в виде АСОТ. При использовании для высаливания титано-алюминиевых растворов зависимость между концентрацией основного компонента и свойствами композиционного конечного продукта сохраняется. Кристаллооптический анализ показал, что композиционный продукт представляет собой смесь двух фаз (рисунок 5.2). Основную массу пробы составляют $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Зерна индивидуальны, с размером 2.5-5 мкм. Частицы алюмоаммонийных квасцов – $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ размером 12-30 мкм.

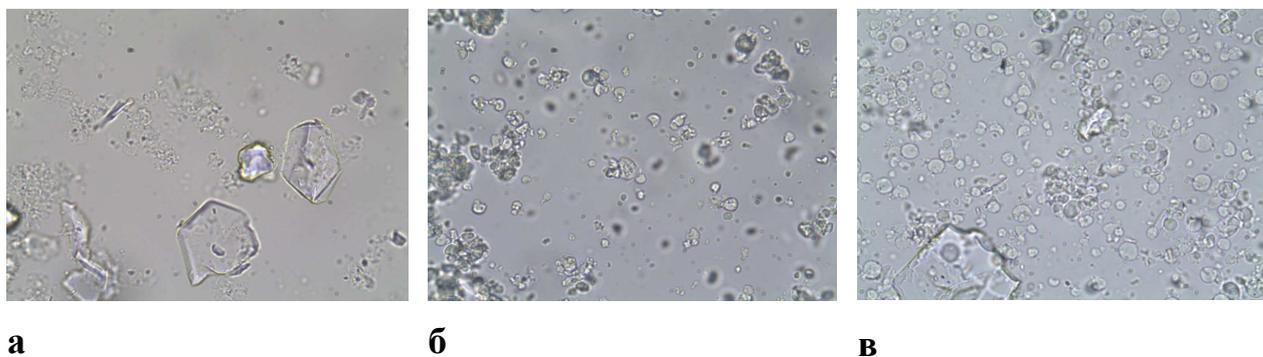


Рисунок 5.2. Изображение частиц твёрдых фаз: а – алюмоаммонийные квасцы; б – АСОТ; в – алюмоаммонийные квасцы и АСОТ. Увеличение 200

Интересным представлялось изучить влияние агрегативного состояния высаливающего агента на свойства получаемой при кристаллизации соли. В качестве высаливателей использовались кристаллический сульфат аммония, раствор сульфата аммония, а также суспензия с концентрацией 1000-1200 г·л⁻¹ (NH₄)₂SO₄ (таблица 5.4).

Таблица 5.4. Данные для сравнения образцов дубителя, полученного с добавкой сульфата аммония в различном состоянии

Показатели	Характеристика высаливателя – (NH ₄) ₂ SO ₄		
	кристаллический	суспензия – 1000 г·л ⁻¹	насыщенный раствор
Размер частиц, мкм	15-20	12-14	5-7
Основность, %	44.0	40.6	38.9
TiO ₂ , мас. %	98.0	99.0	98.7
Al ₂ O ₃ , мас. %	0.25	0.15	0.20
Fe ₂ O ₃ , мас. %	0.03	0.02	0.02

Показатели, приведенные в таблице (размер частиц, основность и состав титановой соли) свидетельствуют о том, что ее состав практически не изменяется. Состояние высаливателя влияет на основность продукта. 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, из которого проводится высаливание.

Возможность использования для высаливания вместо кристаллического реагента суспензии сульфата аммония позволяет организовать технологию получения дубителя по малоотходному варианту с использованием сульфато-аммонийных жидких стоков. При этом экономические и экологические показатели такой технологии возрастут.

5.2. Исследование поведения титана(IV) в водных растворах

Основная область применения изучаемых солей это процесс дубления. При дублении соли используются в виде растворов, поэтому необходимо изучить поведение растворов этих солей: формы нахождения титана(IV), устойчивость к гидролизу, порог кристаллизации; pH растворов.

В определенных концентрационных пределах титановый раствор имеет высокую степень устойчивости, причем устойчивость растворов обратно пропорциональна показателю основности дубителя, но растет с увеличением концентрации его в растворе. Чем ниже температура растворения дубителя, тем выше устойчивость дубящих растворов. Растворимость дубителя в воде играет важную роль при получении растворов, в которых происходит процесс контактирования дубящего средства и кожи. Если растворимость дубителя хорошая, то заданная концентрация раствора достигается при его полном растворении. Состав раствора соответствует тем показателям (содержание титана(IV) и кислотность), которые определяются составом дубителя. В случае если растворимость его низкая (когда содержание алюминиевых квасцов выше заданного значения, когда срок хранения дубителя истекает, происходят его структурные преобразования, в частности моногидратная форма дубителя переходит в безводную по реакции: $((\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2)$ состав раствора изменяется. Происходит снижение концентрации титана(IV) и повышение кислотности, остается большое количество нерастворимого остатка и эффективность использования дубителя в целом уменьшается [122, 123].

Низко концентрированные растворы титанового дубителя для дубления следует получать только разбавлением растворов с более высокой концентрацией, в противном случае происходит гидролиз уже на стадии добавления дубителя в воду.

Для характеристики растворов АСОТ и АСОТ+ААК определены показатели их вязкости и pH при различном содержании в них TiO_2 и Al_2O_3 .

Чем выше концентрация TiO_2 в растворе, тем вязкость должна быть выше. Эта зависимость сохраняется для растворов АСОТ с концентрацией 40 и $60 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ TiO_2 . В более разбавленных растворах (от 20 до $5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) за счет гидролиза с образованием гидроксо-оксокомплексов титана(IV) происходит увеличение показателя вязкости и чем ниже концентрация титана(IV), тем выше показатель вязкости (рис. 5.3). Если в концентрированных растворах повышение рН на вязкости выражено незначительно, то в разбавленных наблюдается увеличение показателя на 15-20%.

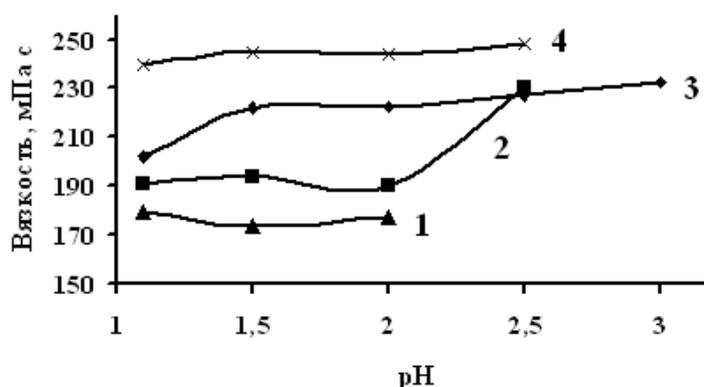


Рисунок 5.3. Влияние рН на вязкость исходных растворов АСОТ:
 1 – концентрация TiO_2 - $40 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$; 2 – $20 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$; 3 – $5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$; 4 – $60 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$

Изменение рН растворов сульфата титана(IV) в зависимости от их концентрации и примеси ААК приведено на рисунке 5.4. Повышение концентрации TiO_2 в растворе сульфата титана(IV), содержащем ААК, сопровождается снижением показателя рН. Увеличение примеси ААК в пределах 0-6 мас.% по Al_2O_3 существенно не сказывается на величине рН.

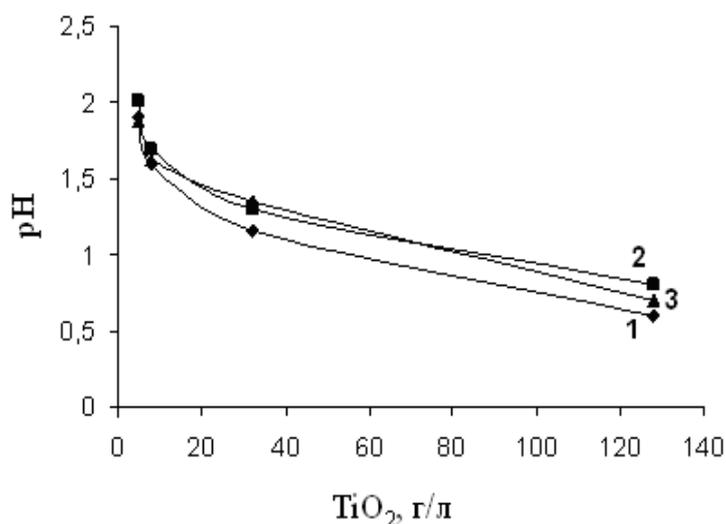


Рисунок 5.4. Изменение pH в зависимости от концентрации TiO_2 при содержании ААК (по Al_2O_3), мас. %: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 6

Значение pH тем выше, чем ниже концентрация и выше основность, причем изменение основности в большей мере влияет на значение pH, чем концентрация. При увеличении основности от 30 до 40% значение pH изменяется незначительно, при дальнейшем повышении основности значение pH резко возрастает.

Порог кристаллизации (продолжительность периода, после которого начинается образование осадка) увеличивается по мере повышения в растворе алюминия (рисунок 5.5). Устойчивость растворов обратно пропорциональна их основности, чем выше основность, тем ниже устойчивость. Рост концентрации TiO_2 в растворе несколько ускоряет процесс фазообразования, а также приводит к снижению размера частиц осадка в 1.3-1.5 раза.

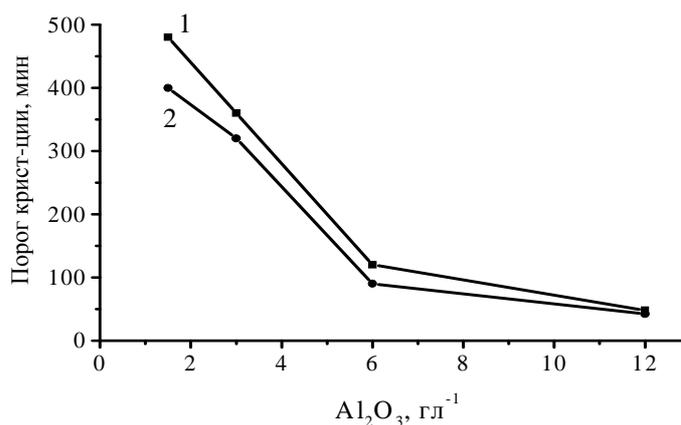
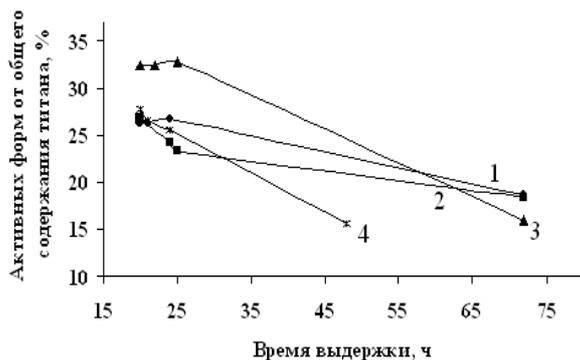


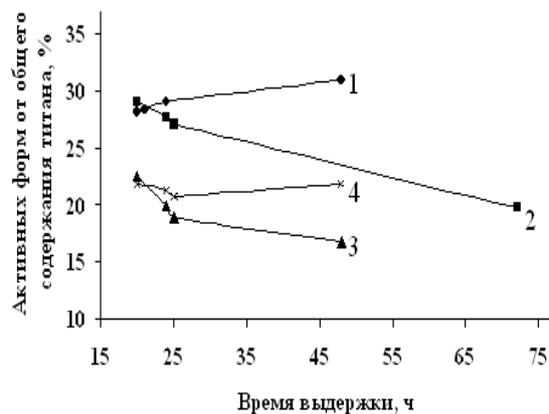
Рисунок 5.5. Влияние концентрации алюминия в титановом растворе на его агрегативную устойчивость: 1 – TiO₂ 40 г·л⁻¹; 2 – TiO₂ 60 г·л⁻¹

Агрегативная устойчивость растворов сульфата титана(IV), приготовленных с добавкой ААК, снижается с повышением его концентрации. При выдержке растворов с концентрацией Al₂O₃ более 2 мас.% наблюдается образование в них осадков в виде алюмоаммонийных квасцов. Растворы исследуемых солей предполагается использовать в качестве дубителей кож, то при их приготовлении следует учитывать, что их устойчивость и активность дубящих компонентов (титан(IV) и алюминий) более высокая в концентрированных растворах, чем в растворах с низкой концентрацией TiO₂. Для дубления рекомендуются растворы 40-60 г·л⁻¹ по TiO₂, а содержание в них ААК не должно превышать 2 мас.% по Al₂O₃.

Экспериментальные данные [124], полученные при исследовании состояния титана(IV) в растворах АСОТ с различными концентрационными и временными параметрами при различных значениях рН представлены на рисунках 5.6-5.8.

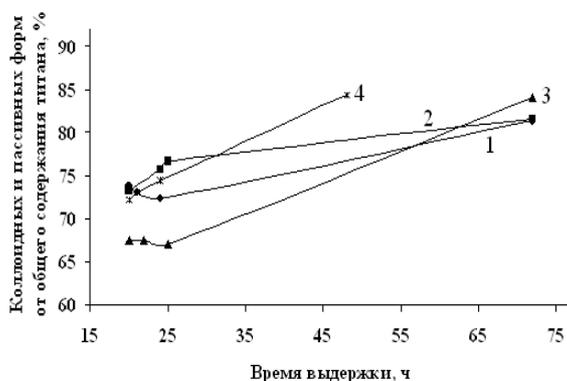


а) $\text{TiO}_2 - 40 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$

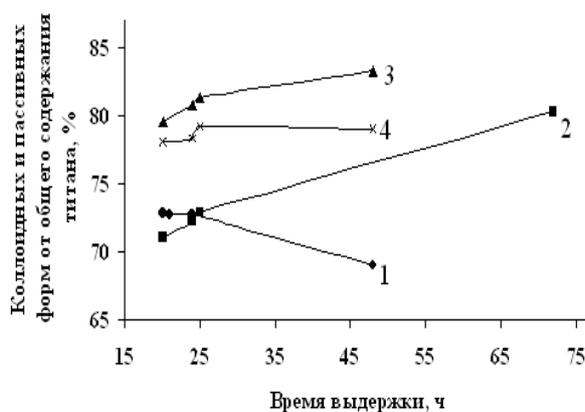


б) $\text{TiO}_2 - 20 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$

Рисунок 5.6. Изменение содержания активных форм титана(IV) при выдержке растворов с рН: 1 – 1.5; 2 – 2.0; 3 – 2.5; 4 – 3.0



а) $\text{TiO}_2 - 40 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$



б) $\text{TiO}_2 - 20 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$

Рисунок 5.7. Изменение содержания пассивных и коллоидных форм титана(IV) при выдержке растворов с рН: 1 – 1.5; 2 – 2.0; 3 – 2.5; 4 – 3.0

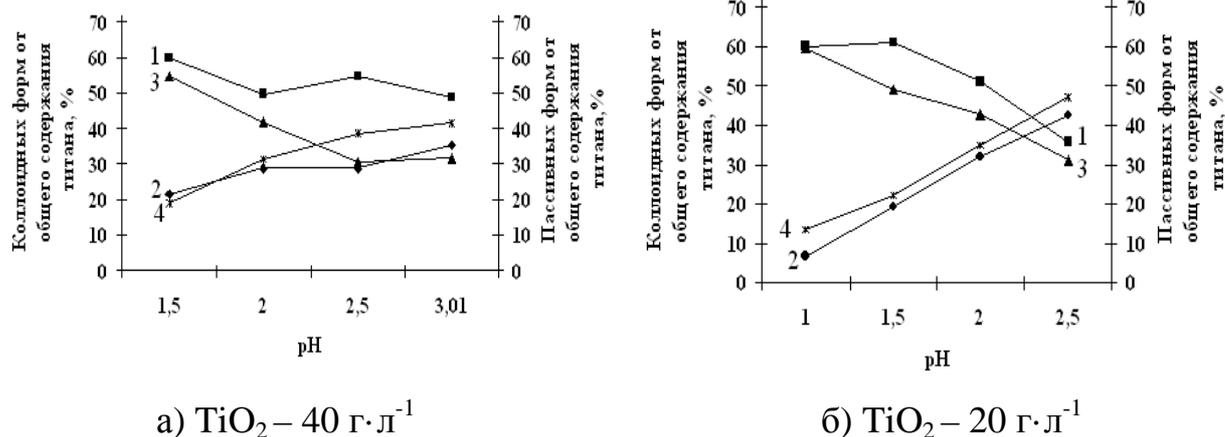


Рисунок 5.8. Изменение содержания коллоидного и пассивного титана в растворе от pH при их выдержке: 1 – 72 ч, коллоидные формы; 2 – 72 ч, пассивные формы; 3 – 20 ч, коллоидные формы; 4 – 20 ч, пассивные формы

Анализируя представленные данные можно сказать следующее. Чем выше концентрация в сульфатном растворе титана(IV), тем больше его реакционная активность. При увеличении продолжительности выдержки и повышении pH 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 pH раствора инициирует процесс образования пассивных форм титана(IV).

Поскольку дубление кожи – это диффузионный процесс, связанный с проникновением дубящих компонентов в дерму и взаимодействием с ее коллагеном. В концентрированном дубящем растворе с pH менее 1,5, где титан(IV) находится преимущественно в молекулярно дисперсном состоянии, диффузия протекает быстро, но прочного связывания с коллагеном не происходит. Также неудовлетворительно происходит дубление в растворе с низкой концентрацией титана(IV) и показателем pH более 2. Такая система неустойчива за счет глубокого гидролиза дубящего

компонента, что затрудняет процесс его проникновения в кожу. Наилучший эффект получается при наличии, как активных, так и пассивных форм, что имеет место в условиях оптимальной концентрации дубителя в растворе, соответствующей 40-60 г·л⁻¹ по TiO₂. В этих условиях молекулярно дисперсный титан(IV) легче проникает внутрь дермы, а более крупные гидроксо-оксо комплексы титана(IV) взаимодействуя с коллагеном, образуют прочные поперечные связи.

Изменение концентрации алюминиевого соединения в растворе влияет на реакцию активностью титана(IV), а также на степень гидролиза, т.е. на кислотность раствора и состав титанового комплекса. В разбавленных растворах гидролиз идет быстрее и глубже и при этом получают более высокоосновные соединения титана(IV), что влияет на увеличение его связывания с коллагеном. В то же время кислотность растет благодаря более глубокому гидролизу, что приводит к большему поглощению кислоты гольем. Совокупность всех этих факторов оказывает влияние на диффузию и связывание с коллагеном титановых комплексов.

При растворении композиционной соли (АСОТ+ААК) получают растворы с более низким рН, чем при растворении АСОТ. Это способствует повышению реакционной активности титана(IV). Кроме того алюминий, взаимодействуя с активными формами титана(IV) образует метастабильные комплексы, которые способствуют повышению устойчивости титана(IV) к гидролизу (стабильность раствора). Данные, приведенные в таблице, отражают показатели стабильности раствора «чистого» сульфата титана(IV) и с примесью алюминия (таблица 5.5.) и подтверждают написанное выше.

Таблица 5.5. Влияние содержания алюминия на стабильность растворов титана(IV) к гидролизу

TiO ₂ , г·л ⁻¹	Al ₂ O ₃ , г·л ⁻¹	Стабильность, усл.ед	Порог кристаллизации, мин
50	0	200	-
50	1.5	300	480
50	3	210	360
50	6	220	120
50	12	210	48

Чем выше показатель стабильности, тем больше в растворе активных форм титана. Этот факт свидетельствует о том, что ион алюминия способен образовывать с титаном(IV) метастабильный комплекс (связь посредством ОН⁻-групп), который более устойчив к гидролизу. Такие комплексы способны при дублении проникать в дерму кожи и вступать во взаимодействие с молекулами белков не только на ее поверхности, но и в нанопорах.

Титано-алюминиевый дубитель, содержащий значительное количество малоолифицированных форм (с основностью 39-42%), без предварительной кислотной подготовки быстро проникает внутрь дермы, что делает возможным проводить дубление непосредственно по обеззоленному голюю.

Проведенные исследования позволили уточнить параметры процесса кристаллизации. Оптимальными условиями процесса кристаллизации выбран постепенный процесс введения высаливателя в сульфатный раствор титана(IV), а также возможность использования для высаливания вместо кристаллического реагента суспензии сульфата аммония с получением соли с удовлетворительными свойствами.

Глава 6. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ДУБИТЕЛЯ ИЗ СФЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА С УТИЛИЗАЦИЕЙ ОСНОВНЫХ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ОТХОДОВ

Проведенные исследования по разработке параметров и режимов сернокислотной технологии нефелинсодержащего сфенового концентрата явились основой предлагаемого способа получения титанового дубителя, содержащего соединения алюминия. Для практического использования данной технологии рассмотрена возможность использования технических реагентов в технологии вскрытия сфенового концентрата и кристаллизации титановых солей, в частности, технической серной кислоты и сульфата аммония, содержащих примеси железа(II и III), а также технической воды.

Теоретически железо(III) не влияет на степень разложения сфена и его присутствие в продукционном растворе, предназначенном для кристаллизации титанового дубителя, не лимитирует содержание этой примеси. Это связано с тем, что при кристаллизации дубителя из растворов в известных условиях, железо(III) не образует самостоятельных фаз и остается в жидкой фазе. Присутствие ее в осажденной твердой фазе (кристаллический осадок) обусловлено лишь неполноценной промывкой осадка от маточного раствора. Влияние примесного состава исходных материалов на свойства конечного продукта оценивались по изменению содержания в нем регламентируемых примесей.

На операции разложения концентрата использовали серную кислоту марки ХЧ - оп.1 и техническую серную кислоту - оп.2. В опыте с технической кислотой промывку кристаллического осадка проводили технической водой (таблица 6.1). В качестве промывных растворов использовали четыре насыщенных раствора сульфата аммония, приготовленных с использованием дистиллированной и технической воды (дист. р-р, техн. р-р), а также смешанных сульфато-аммонийных промрастворов, приготовленных с использованием технической (т) и дистиллированной (д) воды (таблица 6.2).

Таблица 6.1. Условия кристаллизации с использованием технических реагентов

№ опыта	Исходная пульпа		Состав основного фильтрата			Состав пром. воды				Масса осадка, г	Выход TiO ₂ , %
	Сфен, г	H ₂ SO ₄ , г·л ⁻¹	V, мл	H ₂ SO ₄ , г·л ⁻¹	TiO ₂ , г·л ⁻¹	V _{исх.} , мл	H ₂ SO ₄ , г·л ⁻¹	TiO ₂ , г·л ⁻¹	V, мл		
1	250	595.9	510	638.5	107.8	100	602.8	49.5	90	468	80
2	250	622.5	465	606.6	102.1	100	595.9	57.1	92	442	78

Таблица 6.2. Технические свойства дубителей

Показатели	H ₂ SO ₄ – ХЧ (на операции разложения)				Техническая H ₂ SO ₄ (на операции разложения)			
	дист р-р	1т:1д	2т:1д	техн р-р	дист. р-р	1т:1д	2т:1д	техн. р-р
	Промывка дубителя				Промывка дубителя			
Основность, %	42.7	40.8	39.5	39.6	42.9	40.2	39.1	39.5
П.п.п. (потери при прокаливании 800°С), %	81.29	80.3	82.03	80.69	81.4	81.85	81.45	80.57

Данные приведенные в таблице свидетельствуют о том, что использование технических материалов при синтезе дубителя незначительно снижают показатель основности – не более чем на 1%, что соответствует ошибке определения данного показателя.

Состав конечных продуктов (после их прокаливания при температуре 800°С) приведен в таблице 6.3.

Таблица 6.3. Содержание примесей в дубителе, полученном при использовании технических материалов.

мас. %	Серная кислота марки ХЧ (разложение)				Техническая серная кислота (разложение)			
	дист. р-р	1д:1т	2д:1т	техн. р-р	дист. р-р	1д:1т	2д:1т	техн. р-р
	промывка дубителя				промывка дубителя			
TiO₂	97.7	97.8	97.6	97.9	97.9	97.8	98.1	98.1
Al₂O₃	1.23	1.25	1.25	1.27	1.23	1.29	1.24	1.31
P ₂ O ₅	0.37	0.28	0.32	0.32	0.69	0.49	0.42	0.36
Fe₂O₃	0.30	0.31	0.32	0.36	0.36	0.45	0.42	0.48
SiO ₂	0.017	0.02	0.02	0.05	0.016	0.04	0.02	0.03
CaO	0.04	0.03	0.05	0.04	0.07	0.08	0.05	0.06

Содержание титана(IV) и алюминия в дубителях, полученных с использованием технических материалов (техническая кислота и техническая вода), практически не отличается от содержания их в дубителях, синтезированных в условиях с чистыми реактивами. Содержание железа (по Fe₂O₃) при этом несколько повышается – примерно на 10-12%. Основное загрязнение дубителя происходит по всей вероятности при его промывке. Этот факт следует учитывать и проводить промывку дубителя раствором сульфата аммония, приготовленным с применением очищенной воды.

На основании проведенных исследований предложена технологическая схема переработки сфенового концентрата с получением титанового дубителя. Технологическая схема включает основные стадии, составляющие ее основу:

- очистка нестандартного сфенового концентрата с целью получения заданного состава;

- измельчение очищенного сфенового концентрата;
- разложение очищенного сфенового концентрата, содержащего заданное количество модификатора (нефелина), с использованием технической серной кислоты с получением сернокислотного титансодержащего раствора;
- кристаллизация из производного титансодержащего раствора титано-алюминиевого соединения путем введения технического сульфата аммония;
- промывка (стабилизация структуры) насыщенным раствором сульфата аммония, приготовленным с использованием технического реагента и водного конденсата, с получением конечного продукта – титано-алюминиевого дубителя кож.

Принципиальная технологическая схема представлена на рисунке 6.1.

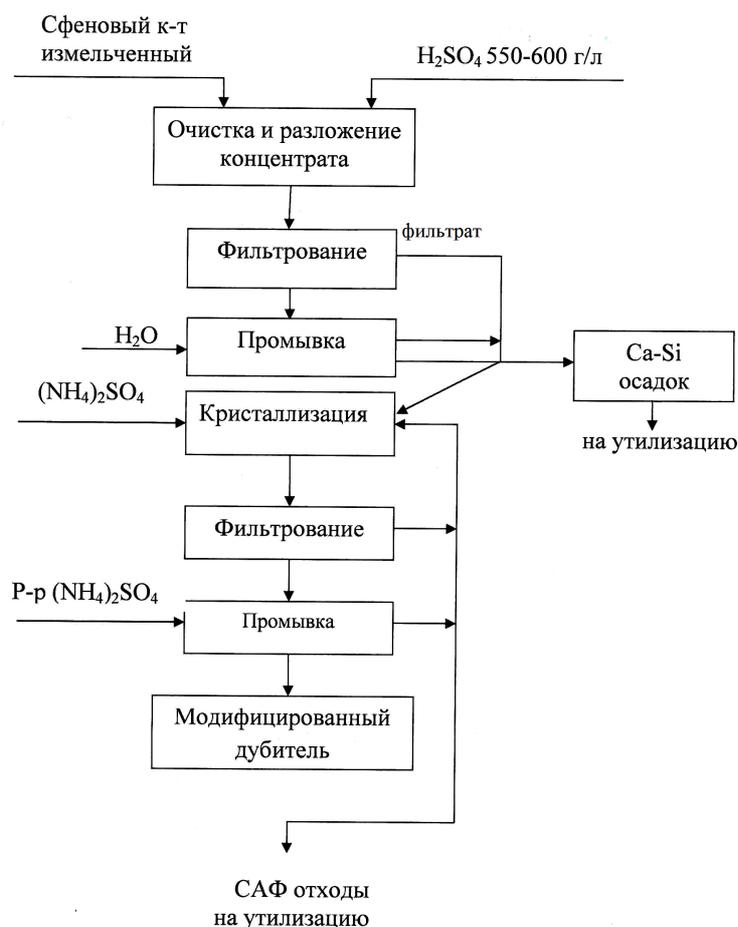


Рисунок 6.1. Технологическая схема получения титано-алюминиевого дубителя из сфенового концентрата, содержащего нефелин

6.1. Утилизация твердых и жидких отходов

Вопросы утилизации отходов обогащения и переработки минерального сырья актуальны во всем мире. Растущий объем добычи и переработки минерального сырья приводит к увеличению отходов, что порождает экологические проблемы, особенно серьезные для северных регионов. В связи с этим исследования по их утилизации с получением новых видов продукции, имеющих спрос на рынке, актуальны [125].

6.1.1. Утилизация твердых отходов

В процессе сернокислотной обработки происходит постепенное выщелачивание компонентов в жидкую фазу с последующей консервацией их в новые соединения, которые самостоятельно или в совокупности с другими соединениями являются конечными продуктами. Разработанная технология сфенового концентрата, содержащего нефелин в качестве минеральной примеси предполагает перевод титана(IV) и алюминия в раствор, однако остается и твердый остаток, содержащий соединения кальция, кремния и титана(IV). Состав отходов химической переработки сфена варьируется в пределах, мас. %: CaSO_4 – 40-45; SiO_2 – 15-20; TiO_2 – 5-10, остальное вода и свободная серная кислота. Утилизация этих отходов предполагает решение трех основных технологических задач:

- нейтрализация и модифицирование влажного сульфатного остатка;
- обезвоживание полученного продукта;
- измельчение продукта до требуемой степени дисперсности частиц.

Первый и наиболее простой способ утилизации получаемого остатка – его использование в качестве вяжущего материала в составе портландцемента. Данная ветвь исследования достаточно интенсивно прорабатывается и имеет хорошие результаты.

Более экономичный способ применения этого остатка – его модифицирование с получением пигментных продуктов, используемых в строительной и лакокрасочной индустрии.

Первый способ осаждения состоит в добавлении в суспензию известкового молока до $pH = 6-6.5$. При этом происходит нейтрализация избыточного количества серной кислоты с образованием дигидрата сульфата кальция (гипса), а титан(IV) осаждается в виде гидроксида. Полученную смесь выдерживают при перемешивании 1 час, затем фильтруют, осадок высушивают и измельчают.

Таблица 6.4. Характеристика и состав проб кальций силикатного продукта

Характеристики	Проба №1 (термообработка при 200°C)	Проба №2 (термообработка при 700°C)
Цвет	белый	белый с небольшим кремовым оттенком
Насыпная плотность, г/см ³	0.40	0.70
Содержание влаги	не более 1%	не более 1%
pH водной вытяжки	6-7.5	6-7
Содержание, мас. %		
CaSO ₄	65-70	60-65
SiO ₂	20-25	25-30
TiO ₂	5-7	7-10
Маслоёмкость, г/100г		38,4

Полученный порошок белого цвета (проба 1), обладающий удовлетворительной укрывистостью, можно использовать в составе строительных смесей и шпатлевок для внутренних работ (таблица 6.4).

Возможность использования кальций силикатного наполнителя исследовали на примере сухой строительной смеси, содержащей в качестве связующего сополимерный порошок Neolith P3500. Известняковую муку в составе сухих строительных смесей(ССС) заменяли на кальций силикатный наполнитель полностью и в количестве около 30%. Рецептура ССС приведена в таблице 6.5.

Таблица 6.5. Рецепттура ССС, содержащая кальций силикатный наполнитель

Наименование компонента	Количество, мас.%		
	Обр. 1 (стандарт)	Обр. 2 (полная замена)	Обр. 3 (частичная замена)*
Известняковая мука CaCO ₃ Turkcarb 100	94.7	-	62.0
Эфир целлюлозы Mecerlose FMC 2070	0.7	0.7	0.7
Сополимерный порошок Neolith P3500	3.0	3.0	3.0
ПАВ диспергатор Esapon 1850	0.04	0.04	0.04
Волокна целлюлозы Technocel 500-1	1.56	1.56	1.56
Кальцийсиликатный наполнитель (проба 1)	-	94.7	32.7
Итого:	100	100	100

Полученные ССС разбавляли водой, шпаклевочную массу наносили на асбоцементные пластины толщиной 2-3 мм, разравнивали шпателем и высушивали. После высыхания оценивали внешний вид шпатлевки.

При полной замене известняковой муки на кальций силикатный наполнитель (обр. 2) ССС приобретает серый цвет, для получения шпатлевки с удобной для работы вязкостью необходимо применение значительно большего количества воды (более чем в 2 раза) по сравнению со стандартной, шпаклевочная масса получается не такая пластичная, как для обр. 1 и 3. Вследствие этого увеличивается влагоудержание шпаклевочного слоя и замедляется высыхание. В процессе высыхания на шпаклевочном слое образуются множественные трещины.

Шпатлевка, полученная по рецептуре 3, незначительно отличается от стандартной по цвету, удобству нанесения, времени высыхания, ровности и сплошности высохшего шпаклевочного слоя. После отверждения образуется ровный шпаклевочный слой без трещин, который хорошо шлифуется.

Бежевый цвет кальций силикатного наполнителя (проба 2) позволяет применять его в рецептурах ЛКМ ярких цветов или цветов, имеющих желтый оттенок (таблица 6.6).

Рецептура эмали ПФ-115 с заменой 10% пигментного диоксида на кальций силикатный наполнитель приведена ниже

Наименование компонента	Количество, мас.%	
	опытная	стандартная
Лак ПФ-060 (52 %-ный)	60.64	60.60
Диоксид титана Р-02	24.25	27.00
Кальций силикатный наполнитель (проба №2)	2.7	–
Уайт-спирит	4.96	4.96
Крон свинцовый желтый	1.92	1.92
Сажа Р-802	0.06	0.06
Сиккатив СЖК-1	3.55	3.54
Крон лимонный	1.92	1.92
ИТОГО:	100.00	100.00

Эмаль ПФ-115, содержащая кальций силикатный наполнитель, соответствует всем требованиям ГОСТ 6465.

Таблица 6.6. Рецептатура краски МА-15, светло-голубой

Наименование компонента	Количество, мас.%	
	опытная	стандартная
Олифа К-4	43.54	43.54
Диоксид титана Р-02	5.69	5.69
Оксид цинка	–	11.39
Кальций силикатный наполнитель (проба №2)	22.35	–
Микробарит МВ-10-1	25.58	36.54
Флотореагент Оксаль Т-66	0.26	0.26
Сиккатив СЖК-1	2.55	2.55
Пигмент голубой фталоцианиновый	0.03	0.03
ИТОГО:	100.00	100.00

Наполнитель, полученный из отхода сернокислотной технологии сфенового концентрата, можно использовать:

- для частичной замены диоксида титана (не более 10 масс. %) в составе алкидных эмалей типа ПФ-115 ярких цветов, а также цветов желтых тонов, без ухудшения их свойств;

- в составе масляных красок наполнитель можно использовать для полной замены оксида цинка (цинковых белил), а также частичной замены микробарита. Применение наполнителя в таком количестве позволяет получать материал без существенного ухудшения показателей качества материала.

Второй способ заключается в осаждении растворимой части титана(IV), перешедшей в жидкую фазу из кислого титансодержащего остатка, путем термического гидролиза, который проходит в режиме кипения. По окончании нагревания в суспензию добавляют фосфорную кислоту до остаточного содержания TiO_2 в жидкой фазе не более $0.5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. Этот способ обеспечивает формирование осадка оболочкового строения. Осадок отделяют от жидкой фазы, промывают водой и прокаливают при 700°C , получая пигментный наполнитель следующего состава, мас. %: TiO_2 – 10-13, $CaSO_4$ – 55-60; $SiO_2\cdot H_2O$ – 22-25; P_2O_5 – 5-8. Полученный наполнитель можно применять в составе сухих смесей и некоторых красок, что подтверждено испытаниями, проведенными в ОАО «НПК ЯрЛИ» (г. Ярославль). Установлено, что в масляных красках светлых тонов (МА-25, ГОСТ 10503-71) возможна 30% замена белого пигмента на пигментный наполнитель; в воднодисперсионной краске ЭВА-27А (ГОСТ 19214-73) – на 50% [126].

Кальций силикатный остаток использовали также для получения железоксидного пигмента. В этом случае твердые частицы отхода являются центрами кристаллизации гидроксида железа – $FeO(OH)$. Синтез продукта протекает по классической методике, включающей следующие операции:

- приготовление раствора железного купороса ($FeSO_4\cdot 7H_2O$) – $120-125 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ по Fe_2O_3 ;
- добавка в «купоросный» раствор кислого остатка;

- нагревание суспензии до 90°C, выдержка при перемешивании и пропускании через нее воздуха в течение 12-15 ч.;
- фильтрование суспензии с отделением осадка;
- термообработка осадка при температуре 500-700°C.

В зависимости от температуры прокаливания и расхода купороса можно получить пигментный наполнитель с различной интенсивностью окрашивания: красный, красно-оранжевый, красно-коричневый, коричневый (таблица 6.7). Пигментные продукты таких оттенков широко применяют в составе сухих строительных смесей, а также материалов для отделки крыш.

Таблица 6.7. Свойства железосодержащих пигментных наполнителей

Показатель	Коричневый (t = 700°C)	Красно-коричневый (t = 500°C)
Массовая доля Fe ₂ O ₃ , %	40.3	70.6
Массовая доля ВРС, %	1.0	1.0
рН водной вытяжки	6.5	6.97
Укрывистость, г·м ⁻³	35.4	26.9
Маслоемкость, г/100 г	20.0	46.1
Дисперсность, мкм	35	40

Таким образом, проведенная работа подтвердила возможность получения качественных пигментных продуктов из отходов сернокислотной переработки сфенового концентрата, которые можно использовать в составе сухих смесей и лакокрасочных материалов.

6.1.2. Утилизация жидких стоков

Усредненный состав сульфатно-аммонийных стоков приведен в таблице 6.8.

Таблица 6.8. Характеристика жидких стоков

Фильтрат	Содержание, г·л ⁻¹			
	(NH ₄) ₂ SO ₄	TiOSO ₄	CaSO ₄	H ₂ SO ₄ своб.
после кристаллизации дубителя	190-210	5-6	1-1.5	280-310
после промывки дубителя	360-370	1-2	0.3-0.5	90-100

Рассмотрено несколько вариантов утилизации сульфатно-аммонийных стоков (САФ). Один из них предполагает получение алюмокалиевых квасцов. В настоящее время производство квасцов основано на растворении металлургического гидроксида алюминия в серной кислоте с последующим введением в полученный раствор сульфата калия и/или аммония и кристаллизацией из него квасцов. Высокая стоимость гидроксида алюминия обуславливает высокую себестоимость получаемых по этому методу квасцов, вследствие чего они пока не нашли широкого применения.

Для проведения исследований фильтрат и промывной раствор смешивали. Получение квасцов проводили путем добавки в раствор, расчетного количества нефелина. Количество серной кислоты в растворе соответствовало стехиометрически необходимому для связывания Al_2O_3 , Na_2O и K_2O . Методика получения квасцов разработана в лаб. №22 с использованием стоков опытно-промышленного передела сфенового концентрата, который проводился по регламенту, разработанному в лаб. №21. Конечным продуктом является продукт, состоящий из смеси квасцов:



Состав, мас. %: Al_2O_3 – 9.6÷9.7; NH_4 – 2.5÷2.7; K_2O – 1.9÷2; Na_2O – 0.005÷0.001; Fe_2O_3 – 0.002÷0.006; TiO_2 – 0.001÷0.005; SiO_2 – 0.012÷0.015 [127].

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.

Методика эксперимента: в раствор САФ постепенно при перемешивании добавляли 25%-ный раствор аммиака(NH_4OH). Количество аммиака брали из расчета достижения в суспензии рН равного 5-5.5. Суспензию выдерживали в течение 2-3 ч с целью формирования осадка. Осадок отфильтровывали и промывали водой. Цвет влажного осадка был

бежевый, влажность его составляла 17.3%; фильтрат - бесцветный, прозрачный. Высушенный на воздухе осадок подвергали термообработке. Наблюдается изменение окраски осадка и изменение его веса, данные приведены в таблице 6.9.

Таблица 6.9. Характеристика осадка

Температура, °С	Цвет осадка	Потери при прокаливании, %
200	светло-коричневый	13.2
550	зеленый	40.0
850	темно-коричневый	16.8

Общие потери веса после сушки и прокаливании – 87.3%

Состав прокаленного при 850°С осадка, мас. %:

Al ₂ O ₃ -	1.45	TiO ₂ -	29.99
P ₂ O ₅ -	4.13	Cr ₂ O ₃ -	0.415
SiO ₂ -	0.47	Nb ₂ O ₅ -	11.76
CaO -	0.06	Fe ₂ O ₃ -	41.5

Осадок содержит помимо титана(IV) и железа(III), значительное количество ниобия(V). Фильтрат, представляющий собой раствор сульфата аммония, который упаривали с получением суспензии, содержащей 1000-1200 г·л⁻¹ (NH₄)₂SO₄ и использовали в качестве высаливающего компонента (оборотный сульфат аммония) на операции кристаллизации дубителя (см. глава 5).

Таким образом, показано, что технология получения дубителей из сфенового концентрата может быть реализована в малоотходном варианте с утилизацией твердых отходов и жидких сульфатно-аммонийных фильтратов. При этом получают товарные продукты: пигментные наполнители, алюмоаммонийные и алюмокалиевые квасцы или полупродукты, которые используются в качестве сырья для получения других видов титансодержащей продукции.

Глава 7. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНО-АЛЮМИНИЕВОГО ДУБИТЕЛЯ ИЗ НЕФЕЛИНСОДЕРЖАЩЕГО СФЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Разработанная в лабораторных условиях технология была опробована в опытно-промышленных условиях на ОПУ «Пигмент» ОАО «Апатит».

Технологическая схема с материальным потоком и схема аппаратурно-технологическая представлены соответственно на рисунках 7.1.,7.2. При проведении испытаний использованы технические реагенты, процесс проводили в оборудовании, которым укомплектовано химическое отделение установки.

Описание технологической схемы (основные технологические операции)

Разложение измельченного сфенового концентрата.

Концентрированная серная кислота из емкости-дозатора (поз. 1) подается в бак-реактор (поз. 2), объемом 1 м³, куда предварительно заливается заданное количество холодной воды из мерника (поз. 25). Реактор снабжен люками для подачи сырья и материалов и обратным холодильным устройством для конденсации парогазовой фазы, выделяющейся в процессе разложения. Расход кислоты берется из расчета получения кислого раствора с концентрацией 550-580 г·л⁻¹ H₂SO₄. В раствор кислоты при работающей мешалке из бункера (поз. 3) загружается измельченный сфеновый концентрат, в количестве соответствующем отношению T:V_{к-ты} =1:3.3-3.5, далее включается обогрев. Процесс разложения концентрата проводится при кипении – 112-110°С в течение 7-10 ч. Затем обогрев отключается, и суспензия самопроизвольно охлаждается, после чего подается на камерный фильтр (поз. 4). Осадок на фильтре промывается подкисленной водой. Расход кислоты из расчета массового отношения компонентов равного T:Ж=1:0.5. Фильтрат и промывода объединяются в емкости-накопителе (поз. 5). Полученный при этом производственный титановый раствор отстаивается

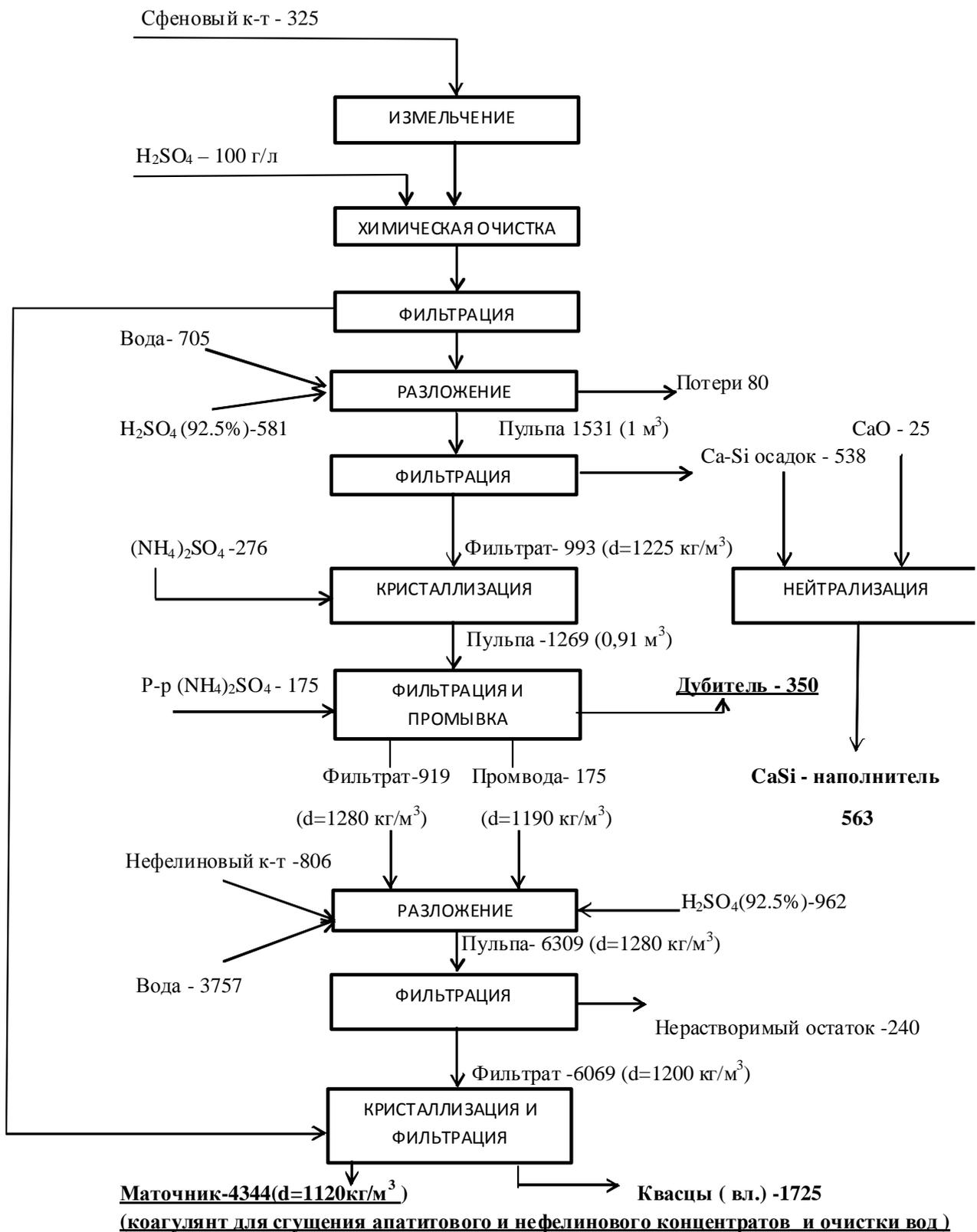


Рисунок 7.1. Технологическая схема получения дубителя из сфенового концентрата с материальным потоком (кг/час)

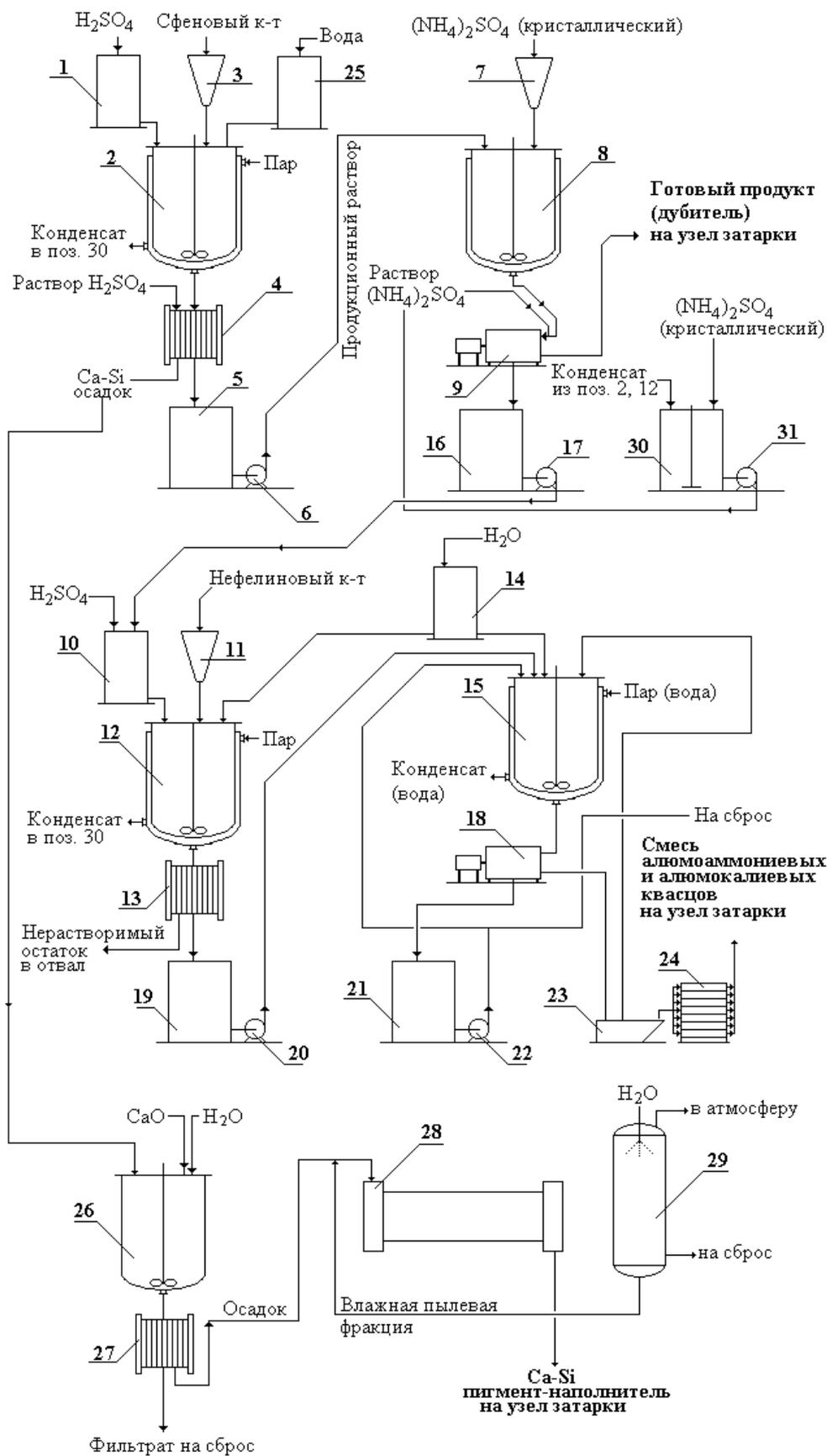


Рисунок 7.2. Аппаратурно-технологическая схема получения дубителя из сфенового концентрата

(осветляется) не менее суток. Промытый остаток с фильтра поступает на утилизацию с получением пигмента-наполнителя.

Синтез титанового дубителя методом кристаллизации. Раствор, полученный при разложении сфенового концентрата, анализируется на содержание H_2SO_4 и титана (по TiO_2). Данные используются в расчете необходимого для кристаллизации количества сульфата аммония. Осветленный производственный раствор из бака-приемника (поз. 5) центробежным насосом (поз. 6) подается в реактор-кристаллизатор (поз. 7). В раствор с помощью дозатора (поз. 8) при медленном перемешивании (скорость вращения мешалки - 30 об/мин) добавляется кристаллический сульфат аммония в расчетном количестве. Сумма высаливающих компонентов в свободном состоянии в растворе должна быть равна $[H_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4]_{своб.} 550-600 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. Серная кислота не добавляется. Продолжительность введения сульфата аммония – 1-1.5 ч. Для исключения формирования в процессе кристаллизации безводной соли СТА температура при кристаллизации не должна превышать 30°C . Далее полученная суспензия сливается из реактора-кристаллизатора. Фильтрование, полученной в кристаллизаторе суспензии, осуществляется в периодическом режиме с помощью фильтрующей центрифуги (поз. 9), где кристаллический осадок промывается насыщенным раствором сульфата аммония $400-450 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. Расход промывной воды из расчета $T:V_{\text{промывды}} = 1:0.35$. Промытый продукт подсушивается на фильтре и поступает на узел затарки (мешки, бик-беги). Фильтрат собирается в сборнике (поз. 16) и направляется на утилизацию с получением аммонийных алюмокалиевых квасцов.

Утилизация твердых технологических отходов с получением кальций силикатных наполнителей. Промытый осадок поступает в бак (поз. 26) на утилизацию методом нейтрализации известковым молоком. Расход известкового молока с концентрацией 10-15% по CaO соответствует получению суспензии с pH -6.5-7.0. Фильтрование суспензии осуществляется на фильтр-прессе (поз. 27). Влажный осадок через шнековое устройство

поступает во вращающуюся электропечь (поз. 28), где подвергается термообработке при $t = 180-200^{\circ}\text{C}$. Пыле-газовая фаза очищается в скруббере (поз. 29) от пыли, которая в виде влажного осадка поступает в электропечь. Конечным продуктом этого отделения является пигментный наполнитель, который поступает в отделение затаривания и далее потребителю - используется в качестве сухих строительных смесей или при изготовлении ЛКМ. Нейтральная жидкая фаза является отходом производства.

Получение аммонийных алюмокалиевых квасцов. В реактор (поз. 12) с помощью мерников (поз. 10, 14) заливается расчетное количество воды, фильтрата и промывды, серной кислоты, после чего, при перемешивании, в раствор из бункера-дозатора (поз. 11) засыпается расчетное количество нефелинового концентрата (НК). Пульпа перемешивается в течение заданного времени, после чего проводится фильтрование суспензии с помощью камерного фильтра (поз. 13). Кислотонерастворимый остаток, представляющий собой минеральные примеси – эгирин, полевые шпаты сбрасывается в отходы. Фильтрат собирается в баке-сборнике (поз. 19), откуда насосом (поз. 20) перекачивается в реактор-кристаллизатор с мешалкой (поз. 15), где осуществляется кристаллизация смеси алюмоаммониевых и алюмокалиевых квасцов. По завершении процесса кристаллизации пульпа квасцов сливается на фильтрующую центрифугу (поз. 18). Фильтрат собирается в баке-сборнике (поз. 21), откуда насосом (поз. 22) направляется на сброс или потребителю для использования в качестве коагулянта-флокулянта. Квасцы с центрифуги сгружаются в кубель (поз. 23) и, после сушки в электросушилке (поз. 24), затаривается. При необходимости, смесь квасцов подвергается перекристаллизации для очистки их от примесей. Параметры процесса:

- концентрация кислоты на разложении нефелинового концентрата – 15% H_2SO_4 ;
- время разложения – 10-15 минут;
- температура кристаллизации смеси квасцов – $9-13^{\circ}\text{C}$;

- отношение $J:T_{(вл.)}$ при перекристаллизации – 0.8-0.9.

Укрупненная партия (полученная в лабораторных условиях) квасцов испытана в ЦНИИКП в процессе подготовки кож для дубления.

В общей сложности при проведении опытно-промышленных испытаниях разработанной технологии переработано 2 т нефелинсодержащего сфенового концентрата, с концентрацией 1.64% по Al_2O_3 . Получено 1.5 т дубителя и 300 кг пигмента-наполнителя.

Проведены испытания титанового дубителя на кожевенных заводах - ООО «Шевро» (г. Острогожск), ООО «Соболь» (г. Санкт-Петербург), «Спасский кожевенный завод» (г. Рязань), ОАО «Богородский завод хромовых кож» (г. Богородск Нижегородской обл.). Испытания пигмента-наполнителя проводились на ООО «ЭВИСМА» (г. Москва). Получены положительные акты испытаний (Приложения 1-4). Совместно с ОАО «ЦНИИКП» разработаны Технические условия ТУ 2157-000-00302267–2012 «Титано-алюминиевый дубитель».

Проведена ориентировочная технико-экономическая оценка производства титанового дубителя мощностью 3000т/год (Приложение 5).

Расходные коэффициенты по сырью, материалам и энергетическим средствам:

Наименование	Ед. измерения	Кол-во на 1 т сфенового к-та
Серная кислота конц. ($d=1827.26 \text{ кг/м}^3$)	кг	3793.8
Вода	кг	18324.9
$(NH_4)_2SO_{4\text{крис.}}$	кг	1041.2
Нефелиновый концентрат	кг	2 475.7
СаО	кг	196.9
Ткань фильтровальная	п.м.	0.6
Пар	Гкал	0.1
Электроэнергия	кВт·ч	569.1

Выход продукции:

Наименование	Ед. измерения	Кол-во на 1 т сфенового к-та
Дубитель	кг	1076.9
Са-Si наполнитель	кг	1732.3
Квасцы (влажные)	кг	5307.7

Расчет годового объема реализации готовой продукции

Наименование продукта	Количество, т/год	Цена, руб./т	Стоимость, тыс.руб.
Дубитель	3230.7	35000	113074.5
Ca-Si наполнитель	5196.9	3800	19748.2
Квасцы	15923.1	8000	127384.8
ИТОГО			260207.5

Смета годовых эксплуатационных затрат

Элементы затрат	Значение показателя, тыс.руб.
Сырье и материалы	39528.3
Энергетические ресурсы	9813.4
Оплата труда основных производственных работников	52254.7
Отчисления на соц. нужды	15781.0
Амортизационные отчисления	13133.4
Цеховые расходы	15152.2
Налоги, включаемые в себестоимость продукции	4581.9
Итого	150244.9

Валовая прибыль: $260207.5 + 4581.9 - 150244.9 = 114544.5$ тыс.руб.

Годовая (налогооблагаемая) прибыль:

$260207.5 - 150244.9 = 109962.6$ тыс.руб.

Налог на прибыль (20%): $= 21992.5$ тыс.руб.

Чистая прибыль: $109962.6 - 21992.5 = 87970.1$ тыс.руб.

Срок окупаемости капитальных затрат:

$(98199.0 + 112928.9) / 87970.1 \approx 2.5$ года.

Рентабельность реализованной продукции:

$87970.1 / 260207.5 \cdot 100\% = 33.8\%$.

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 TiO_2 - Al_2O_3 - H_2SO_4 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O , реализуемой без выдерживания её 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 её концентрационными параметрами (содержание сульфата аммония и алюминия) и основностью, которая является основным показателем свойств дубителя.

4. Изучено поведение титана(IV) в сульфатных средах с рН 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%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Герасимова Л.Г. Технология переработки сфенового концентрата с получением титановых солей / Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова, Е.С. Щукина // Химическая технология. – 2008. – Т. 9. – №6. – С. 241-244.
2. Пат. 11092 Англия. Improvements in and connected with the Manufacture of Leather and the Preservation and Curing of Skins / M.C. Lamb; Peter Spence and Sons Ltd. – № 190111092; заявл. 30.05.1901; опубл. 30.08.1902.
3. Пат. 2123832 США, Н.Кл. 149-5. Treatment of hides, skins and leather / Alphons O. Jaeger; Richard Herrlinger; American Cyanamid, Chemical Corporation. - № 95280; заявл. 10.08.36; опубл. 12.07.38.
4. Пат. 2195715 США, Н.Кл. 149-5. Composition and process for making leather / John V. Vaughen; E.I. du Pont de Nemours and Company. - № 158510; заявл. 11.08.37; опубл. 02.04.40.
5. А.с. 233153 СССР, МКИ² С14С 3/06. Способ дубления кож и меховых шкурок / А.И. Метелкин, В.Г. Сучков, Н.И. Колесникова и др.; Центральный научно-исследовательский институт кожевенно-обувной промышленности. – № 1171009/28-12; заявл. 04.07.67; опубл. 22.06.72, Бюл. № 20.
6. Gmelin Handbuch der anorganischen chemie – 1951. – Т. 41. – Р. 323.
7. Горощенко Я.Г. Двойные сульфаты титана с сульфатом аммония/ Я.Г. Горощенко, Д.Л. Мотов и др. // Доклады АН СССР. – 1956. – Т. 41. – С. 532-534.
8. Горощенко Я.Г. Химия титана / Я.Г. Горощенко. – Киев: Наукова думка, 1970. – 415 с.
9. Горощенко Я.Г. Лабораторные работы по переработке перовскитового концентрата сплавление с серной кислотой и сульфатом аммония / Я.Г. Горощенко, В.И. Белокосков, Ю.А. Фомин, Д.Л. Мотов и др. // Сборник

- трудов по химической технологии минерального сырья Кольского полуострова. – М. – Л.: Изд-во АН СССР. – 1959. – Вып. 1. – С. 221.
10. Мотов Д.Л. Изучение четверной системы $TiO_2 - H_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ методом растворимости (изотерма $20^\circ C$) / Д.Л. Мотов // Журнал неорганической химии – 1957. – Т. 2, вып. 12. – С. 2797-2806.
 11. Маслова М.В. Изучение кинетики осаждения комплексного титано-алюминиевого дубящего материала из сернокислых растворов / М.В. Маслова, Д.Л. Мотов, Р.Ф. Охрименко, А.Т. Беляевский // Химия и химическая технология в освоении природных ресурсов Кольского полуострова: тез. докл. науч. конф. – Апатиты, 1998. – С. 11.
 12. Мотов Д.Л. Исследование двойных сульфатов титанила и аммония / Д.Л. Мотов // Журнал неорганической химии. – 1959. – Т.4. – №9. – С. 2026-2033.
 13. А.с. 234598 СССР, МКИ² С14С 3/00. Способ получения титанового дубителя для кож / Д.Л. Мотов, В.И. Константинов, В.Г. Румянцев, В.И. Белокосков и др.; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра АН СССР. – № 1450168/4; заявл. 05.09.69; опубл. 17.01.70, Бюл. № 18.
 14. Пат. 2057184 РФ, МКИ⁶ С14С 3/00, С14С 3/04. Способ получения титанового дубителя для кож / А.Л. Беляев, В.А. Богатырев, Т.А. Романович, Р.П. Сидько, М.Г. Штуца; Производственное объединение «Чепецкий механический завод». – № 94015143/12; заявл. 06.04.94; опубл. 27.03.96, Бюл. № 9.
 15. Пат. 2057185 РФ, МКИ⁶ С14С 3/00, С14С 3/04. Способ получения титанового дубителя для кож / А.Л. Беляев, В.А. Богатырев, Н.В. Вакурова, Т.А. Романович, Р.П. Сидько, М.Г. Штуца; Производственное объединение «Чепецкий механический завод». – № 94015638/12; заявл. 27.04.94; опубл. 27.03.96, Бюл. № 9.
 16. Пат. 2085591 РФ, МПК⁶ С14С 3/00 3/04. Способ получения титанового дубителя из титансодержащего сырья с вредными для дубления

- примесями и способ выработки кож / Д.Л., Мотов, В.А Маслобоев., В.Т Калинин, А.И. Николаев, Л.П. Тюркина и др.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол.науч.центра РАН. – № 93048273/12; заявл.19.10.93; опубл. 27.07.97, Бюл. № 21.
17. Герасимова Л.Г. Поведение титана(IV) в сульфатных растворах / Л.Г. Герасимова, Р.Ф. Охрименко, Н.М. Жданова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1998. – № 10. – С. 13-15.
 18. Мотов Д.Л. Физико-химия и сульфатная технология титано-редкометалльного сырья. Ч.1 / Д.Л. Мотов. – Апатиты: изд-во Кольского научного центра РАН, 2002. – 189 с.
 19. Быховский Л.З. Сравнительная геолого-экономическая оценка месторождений титана России / Л.З. Быховский, Л.П. Тигунов, Е.А. Калиш// Титан. – 2010. – №1. – С. 4-10.
 20. Быховский Л.З. Нетрадиционные источники получения титана и редких металлов/ Л.З. Быховский, В.С. Кудрин, Л.П. Тигунов и др. // Геология, методы поисков, разведки и оценки месторождений твердых полезных ископаемых. Обзорная информация. – М.: Геоинформцентр, 2003. – Вып. 4-5. – 100 с.
 21. Парфенов О.Г. Проблемы современной металлургии титана / О.Г. Парфенов, Г.Л. Пашков. – Новосибирск: СО РАН, 2008. – 279 с.
 22. Маслова М.В. Получение алюмосодержащих материалов для экологически безопасного дубления кож из отходов переработки апатито-нефелиновых руд: Автореферат дис... канд. техн. наук. – Апатиты, 1999. – 22 с.
 23. Тигунов Л.П. Титановые руды России: состояние и перспективы освоения / Л.П. Тигунов, Л.З. Быховский, Л.Б. Зубков. – М.: ФГУП ВИМС, 2005. – 104 с.
 24. Пахомов Ф.П. Титаномагнетитовые месторождения России: Минерально-сырьевая база, перспективы освоения и комплексного использования. Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая /

- Ф.П. Пахомов, Л.П. Тигунов, Л.З. Быховский. – М.: РИС ВИМС, 2010. – №30. – 138 с.
25. Калинин В.Т. Гидрометаллургическая комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометального и алюмосиликатного сырья / В.Т. Калинин, А.И. Николаев, В.И. Захаров. – Апатиты: КНЦ РАН, 1999. – 225 с.
26. Калинин В.Т. Титановая и редкометальная продукция на базе минерального сырья Кольского полуострова / В.Т. Калинин, А.И. Николаев. – Апатиты: КНЦ РАН, 2005. – 14 с.
27. Мелентьев Г.Б. Перспективы горно-технологического предпринимательства в Карело-Кольском регионе с позиций инвестиционной геополитики/ Г.Б. Мелентьев // тез. Докл. III Международной научно-практической конференции «Темпы и пропорции социально-экономических процессов в регионах Севера», 7-9 апреля 2005. Апатиты: КНЦ РАН. 2005. – Т. 2. – С. 25-28.
28. Резниченко В.А. Электрометаллургия и химия титана / В.А. Резниченко, В.С. Устинов. – М.: Наука, 1982. – 277 с.
29. Резниченко В.А. Титаномагнетиты. Месторождения, металлургия, химическая технология / В.А. Резниченко, Л.И. Шабалин. – М.: Наука, 1986. – 293 с.
30. Резниченко В.А. Нетрадиционное железо-редкометальное сырье – комплексное его использование / В.А. Резниченко, А.А. Морозов // Химическая технология. – 2000. – №5. – С. 16-27.
31. Николаев А.И. Переработка нетрадиционного титаносодержащего сырья Кольского полуострова / А.И. Николаев. – Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1991. – 116 с.
32. Николаев А.И. Перовскитовый концентрат – перспективное комплексное титаносодержащее сырье / А.И. Николаев, В.Б. Петров и др. // Ж. Комплексное использование минерального сырья. – 1989. – № 4. – С. 31-34.

33. Герасимова Л.Г. Получение комплексного диоксида титана из перовскита / Л.Г. Герасимова, Ж.Ю. Заонегина и др. // ЛКМ – 1988. – № 1. – С. 8-10.
34. Химическая технология лопаритового концентрата. Сборник статей под ред. Герасимовой Л.Г. Апатиты: Изд. КНЦ РАН. 1992. 112 с.
35. Мотов Д.Л. Продукт переработки лопарита – аммоний титанилсульфат – как минеральный дубитель кож/ Д.Л. Мотов // Развитие редкометалльной промышленности в России на базе лопарита: сб. трудов IV научной конференции (22-24 мая 2001г.). – СПб. – 2001. – С. 192-197.
36. А.с. 779375 СССР, МКИ³ С09С 1/36 Способ получения титано-кальциевой пигментной композиции / Д.Л.Мотов, Л.Г.Герасимова, А.Г. Бабкин и др.; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского филиала АН СССР. – №2512514/23-26; заявл. 26.07.77; опубл. 15.11.80, Бюл. №42.
37. Брыляков Ю.Е. Перспективы комплексного использования апатит-нефелиновых руд / Ю.Е. Брыляков, Н.Я. Васильева и др. // Горный журнал. – 1999. – №9. – С. 12-15.
38. Коробов Б.Л. Минерально-сырьевая база ОАО «Апатит» / Б.Л. Коробов, Н.П. Томчук // Горный журнал. – 1999. – №5. – С. 19-22.
39. Найфонов Т.Б. Флотационное обогащение комплексных титановых и циркониевых руд / Т.Б. Найфонов, В.И. Белобородов, И.Б. Захарова. – Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1994. – 156 с.
40. Федоров С.Г. Химическая переработка минеральных концентратов Кольского полуострова / С.Г. Федоров, А.И. Николаев, Ю.Е. Брыляков и др. – Апатиты: КаэМ, 2003. – 196 с.
41. Бобков С.П. Процессы в дисперсных средах / С.П. Бобков. – Иваново: Изд-во ИГТУ, 1997. – 249 с.
42. Сборник трудов V Международной конференции. Теоретические и экспериментальные основы создания новых высокоэффективных

- химико-технологических процессов и оборудования. – Иваново. – 26-28 июня, 2001. – 457 с.
43. Бобков С.П. Современные подходы к исследованию процесса механической активации // Межвузовский сборник трудов «Процессы в дисперсных средах» / С.П. Бобков. – Иваново. 1997. – С. 28-37.
 44. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. 2-е изд. / Е.Г. Аввакумов. – Новосибирск: Наука, 1986. С. 305.
 45. Склокин Л.И. Новые направления в гидрометаллургии лопаритового концентрата / Л.И. Склокин, Н.В. Зоц, С.В. Шестаков и др. // Цветные металлы. – 2000. - № 10. – С. 48 – 53.
 46. Герасимова Л.Г. Пигменты и наполнители из природного титансодержащего сырья и техногенных отходов / Л.Г. Герасимова. – Апатиты: изд. КНЦ РАН, 2001. – 96 с.
 47. Усачев П.А. Эколого-технологические проблемы комплексной переработки минерального сырья / П.А. Усачев. – М.: Наука, 1992. – 192 с.
 48. Плешаков Ю.В. Технология комплексного обогащения хвостов нефелиновой флотации / Ю.В. Плешаков, А.И. Алексеев, Ю.Е. Брыляков, А.И. Николаев // Обогащение руд. – 2004. – № 2. – С. 15-17.
 49. Брыляков Ю.Е. Перспективные направления в технологии переработки концентратов комплексного обогащения апатито-нефелиновых руд / Ю.Е. Брыляков, А.И. Николаев, Л.Г. Герасимова // Горный журнал. – 2009. – № 9. – С. 62-65.
 50. Пат. 2273524 РФ, МПК В03В 7/00, В03С 1/00 (2006.01). Способ переработки пенного продукта обратной нефелиновой флотации/ Ю.Е. Брыляков, М.Е. Быков, Н.Я. Васильева и др.; ОАО «Апатит». – № 2004111619/03; заявл.16.04.04; опубл. 10.04.06, Бюл. № 10.
 51. Герасимова Л.Г. Переработка отходов обогащения апатито-нефелиновых руд / Л.Г. Герасимова, А.И. Николаев, М.В. Маслова //

- сб. Инновационный потенциал Кольской науки – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН. – 2006. – С.47-52.
52. Маслова М.В. Исследование сернокислотной переработки сфена на титано-алюминиевый материал / М.В. Маслова, Д.Л. Мотов, Л.Г. Герасимова // Комплексная переработка хибинских апатито-нефелиновых руд: сб. статей. – Апатиты. 1999. – С. 23-27.
53. Маслова М.В. Сернокислотное вскрытие сфенового концентрата в присутствии гидроксида алюминия / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова, Д.Л. Мотов // Химическая технология. – 2002. – № 6. – С. 24-29.
54. Герасимова Л.Г. Получение диоксида титана при солянокислотной переработке перовскита / Л.Г. Герасимова, Р.Ф. Охрименко, Ю.Г. Бычenea // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. – № 4. – С. 7-10.
55. Петров В. Б. Солянокислотное разложение лопаритового концентрата / В. Б. Петров, А. И. Николаев, Н.В. Зоц и др. // Химическая технология. – 2003. – № 3. – С. 29-32.
56. Склокин Л.И. Гидрофторидная технология редкометалльного сырья Кольского региона / Л.И. Склокин, В.Т. Калинин // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – М.,1998. – Т.2. – С. 484.
57. Николаев А.И. Титан и его соединения: ресурсы, производство, рынки, перспективы / А.И. Николаев, Ф.Д. Ларичкин, Л.Г. Герасимова и др. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2011. – 152 с.
58. Маслова М.В. Композиционные сорбенты для очистки жидких радиоактивных отходов / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова // V Российская конференция по радиохимии «Радиохимия – 2006», 23 – 27 октября 2006. – Дубна. – 2006. – С. 110-111.
59. Мясоедова Г.В. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред / Г.В. Мясоедова, В.А. Никашина // Российский химический журнал. – 2006. – Т.1, №5. – С. 55-63.

60. Маслова М.В. Исследование сорбционных свойств композиционного материала на основе фосфата титана по отношению к ионам цветных металлов / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова, Н.В. Мотина // ЖПХ. – 2008. – Т.81, В.1. – С. 35-40.
61. Пат. 2197430 РФ, МПК⁷ C01G 23/00, C22B 3/08. Способ переработки отходов апатито-нефелиновой флотации/ С.Г. Федоров, Ю.Е. Брыляков, А.И. Алексеев и др.; ОАО «Апатит». – №2000115502/12; заявл. 14.06.00; опубл. 27.01.03, Бюл. № 3.
62. Эвенчик Э.Д. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Э.Д. Эвенчик, А.А. Бродский.– М.: Химия, 1987. – 464 с.
63. Соколов Р.С. Химическая технология / Р.С. Соколов.– М.: Изд. Владос, 2003. – Ч. 1. – 386 с.
64. Мотов Д.Л. Сфен и его химическая переработка на титановые пигменты / Д.Л. Мотов, Г.К. Максимова. – Л.: Наука, 1983. – 88 с.
65. Avvakumov E.G. Сборник тез. докл. III International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» («FBMT 2009») / E.G. Avvakumov, A.M. Kalinkin, E.V. Kalinkina. – Новосибирск. – С. 228.
66. Горячев А.А. Серноокислотная переработка сфенового концентрата / А.А. Горячев, Н.С. Двугубский // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1990. – № 4. – С. 30-34.
67. А.с. 1611909 СССР, МКИ⁵ C09C 1/36. Способ переработки сфенового концентрата / Д.Л. Мотов, А.Г. Артеменков, Г.Н. Дубошин и др.; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского филиала АН СССР. – № 4660038/31-26; заявл. 07.03.89; опубл. 07.12.90, Бюл. № 45.
68. А.с. 1331828 СССР, МКИ⁴ C01G 23/00, C09C 1/36. Способ переработки сфенового концентрата / Д.Л. Мотов, Л.Г. Герасимова, А.Г. Артеменков и др.; Институт химии и технологии редких элементов и

- минерального сырья Кольского филиала АН СССР. – №4009670/31-26; заявл. 20.01.86; опубл. 23.08.87, Бюл. № 31.
69. Пат. 2096331 РФ, МПК⁶ C01G 23/00, C09C 1/36. Способ переработки сфенового концентрата / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова, Н.Я. Васильева и др.; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН. – № 96113664/25; заявл. 26.06.96; опубл. 20.11.97, Бюл. № 32.
70. Пат. 2179528 РФ, МПК⁷ C01G 23/00, C22B 3/08. Способ переработки сфенового концентрата / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова, Р.Ф. Охрименко и др.; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН. – № 2000117888/12; заявл. 05.07.00; опубл. 20.02.02, Бюл. № 5.
71. Метелкин А.И. Титановое дубление / А.И. Метелкин, Н.Т. Русакова. – М.: Легкая индустрия, 1980. – 152 с.
72. Мотов Д.Л. Физико-химические основы и сернокислотная технология титано-редкометалльного сырья Севера России/ Д.Л. Мотов // «Природопользование в Евро-Арктическом регионе: опыт XX века и перспективы» (труды Междунар. конф., посвященной 70-летию Кольского научного центра РАН, Апатиты, 2-4 ноября 2000 года). – Апатиты, 2001. – С. 278-291.
73. Годнева М.М. Химия подгруппы титана: сульфаты, фториды, фторосульфаты из водных сред / М.М. Годнева, Д.Л. Мотов. – М.: Наука, 2006. – 302 с.
74. Лазарева И.В. Взаимодействие сфена с раствором серной кислоты / И.В. Лазарева, Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова, Р.Ф. Охрименко // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, № 1. – С. 18-21.
75. Маслова М.В. Утилизация минеральных отходов горно-обогатительного комплекса / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова // Горно-информационный бюллетень. – 2004. – Вып.6. – С. 253-255.

76. Артеменков А.Г. Изучение процесса взаимодействия сфенового концентрата с серной кислотой / А.Г. Артеменков, Д.Л. Мотов, Л.Г. Герасимова, Л.А. Сафонова // Физико-химические и технологические исследования переработки минерального сырья. – Апатиты: Изд-во КФАН СССР, 1989. – С. 68-71.
77. Герасимова Л.Г. Изучение условий сульфатизации сфенового концентрата / Л.Г. Герасимова, Д.Л. Мотов, Л.А. Сафонова и др. // Химико-технологические исследования сырья Кольского полуострова. – Л.: Наука, 1987. – С. 3-7.
78. А.с. 1611909 СССР, МКИ⁵ С09С 1/36. Способ переработки сфенового концентрата / Д.Л. Мотов, А.Г. Артеменков, Л.Г. Герасимова и др.; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского филиала АН СССР. – № 4660038/31-26; заявл. 07.03.89; опубл. 07.12.90, Бюл. № 45.
79. Мотов Д.Л. Физико-химия и сульфатная технология титано-редкометалльного сырья. Ч.2 / Д.Л. Мотов. – Апатиты: изд-во КНЦ РАН, 2002. – 163 с.
80. А.с. 1225815 СССР, МКИ⁴ С01G 23/00. Способ получения титано-циркониевого сульфата аммония/ Д.Л. Мотов, Л.П. Тюркина; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского филиала АН СССР. – № 2450918/23-26; заявл. 03.02.77; опубл. 23.04.86, Бюл. № 15.
81. Годнева М.М. Изучение комплексообразования в концентрированных сульфатных растворах титана(IV) и циркония(IV) методом солевых добавок / М.М. Годнева, Д.Л. Мотов, Р.Ф. Охрименко // Журнал неорганической химии. – 1992. – Т. 37, №6. – С. 1322-1327.
82. Маслова М. В. Алюмосиликатное нейтрализующее средство в титановом дублировании / М. В. Маслова, Д. Л. Мотов // Кожевенно-обувная промышленность. – 1998. – № 5. – С. 29-30.

83. Маслова М. В. Особенности действия нейтрализующих средств при титановом дублении / М. В. Маслова, Д. Л. Мотов // Кожевенно-обувная промышленность. – 1999. – № 3. – С. 30-31.
84. Covington A.D. Tannagers based on Al(III) and Ti(IV) complexes / A.D. Covington, R.L. Sykes // JALCA. – 1978. – V. 82. – P. 1369-1373.
85. А.с. 1068480 СССР, МКИ³ С14С 3/04. Способ получения комплексного минерального дубителя / У.К. Мадиев, А.С. Турарова, И.П. Страхов и др.; Джамбульский технологический институт легкой и пищевой промышленности. – № 3459359/28-12; заявл. 31.03.82; опубл. 23.01.84, Бюл. № 3.
86. Мадиев У.К. Взаимодействие солей алюминия и титана в растворе и использование их для дубления / У.К. Мадиев // Кожевенно-обувная промышленность. – 1978. – №4. – С. 28-32.
87. А.с. 707287 СССР, МКИ² С09С 23/00, С14С 3/00. Способ переработки лопаритового концентрата / Д.Л. Мотов, Л.П. Тюркина, А.Г. Бабкин и др.; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского филиала АН СССР. – №2662266/23-26; заявл. 07.09.78; не публ.
88. А.с. 1227678 СССР, МКИ⁴ С14С 3/00, 3/04. Способ получения минерального дубителя / Д.Л. Мотов, Л.П. Тюркина; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского филиала АН СССР. – №2485605/28-12; заявл. 11.05.77; опубл. 30.04.86, Бюл. №16.
89. Годнева М.М. Кинетика изменения реакционной способности титана в концентрированных растворах титанилсульфатов и влияние на нее добавок солей / М.М. Годнева, Н.А. Цветкова // Переработка и физико-химические свойства соединений редких элементов. – Апатиты: изд. Кольского филиала АН СССР, 1983. – С. 42-46.
90. Годнева М.М. Свойства комплексных титано-алюминиевых дубителей / М.М. Годнева, Д.Л. Мотов, Р.Ф. Охрименко, Р.А. Попова //

- Исследования по химии и технологии редкометалльного сырья. – Апатиты: изд. Кольского филиала АН СССР, 1983. – С. 52-62.
91. Горелик С.С. Рентгенографический и электронооптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Д.Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 2002. – 360 с.
92. Годнева М.М. Кинетика изменения реакционной способности титана(IV) в растворах титанилсульфатов аммония / М.М. Годнева, Д.Л. Мотов, Р.Ф. Охрименко // Физико-химические основы редкометалльного сырья. – Апатиты: изд. Кольского филиала АН СССР, 1983. – С. 18-22.
93. Лившиц М.Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок: Учеб. пособие для техникумов. – 3-е изд., перераб. и доп. / М.Л. Лившиц.– М.: Высш. шк., 1987. – 264 с.
94. Герасимова Л.Г. Изучение состава твёрдой фазы, выделенной при нагревании кислых растворов сульфата титана / Л.Г. Герасимова, Р.Ф. Охрименко, Н.М. Жданова // Журнал прикладной химии. – 2002 – Т. 75, вып. 6. – С. 895-897.
95. Бирюк И.В. О составе продуктов термического гидролиза сульфата титанила / И.В. Бирюк, Я.Г. Горощенко // Укр. Химический журнал. – 1973. – Т. 39, Вып. 3. – С. 101-103.
96. Герасимова Л.Г. Гидроксиды титана и композиции на их основе. Получение и применение / Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова. – М.: ООО «Издательство «ЛКМ-пресс», 2011. – 88 с.
97. Липатников В.Е. Физическая и коллоидная химия / В.Е. Липатников, К.М. Казаков. – М.: Высш. шк., 1981. – 230 с.
98. Герасимова Л.Г. Технология сфенового концентрата с получением титановых солей / Л.Г. Герасимова, Е.С. Щукина, М.В. Маслова // Химические технологии. – 2008. – № 4. – С. 25-29.
99. Конотопчик К.У. Исследование механизма формирования дисперсной фазы ГДТ при гидролизе серноокислых растворов сульфатов титана(IV)

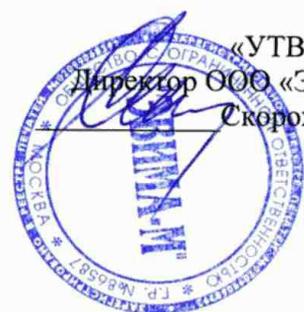
- / К.У. Конотопчик, И.П. Добровольский, Н.В. Типикина.– Исследования в области технологии двуокиси титана и железосодержащих пигментов (Сборник научных трудов) – Москва, 1982. – С. 3-14.
100. Маслова М.В. Изучение кристаллизации в системе $TiO_2(Al_2O_3) - H_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ при получении титаноалюминиевого дубителя / М.В. Маслова, Д.Л. Мотов, Л.Г. Герасимова // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т.74, Вып.6. – С. 894-897.
101. Motov D. L. Fluoric, Sulfatic and Fluorosulfatic Compounds of Group IV Elements: Forming and Properties / D. L. Motov, M.M. Godneva. – SPb.: Nauka, 2009. – 307 p.
102. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Издательство «Мир», 1966. – 412 с.
103. Григорьев А.В. Экологические аспекты развития ОАО «Апатит» / А.В. Григорьев, Э.Э. Шаль // Горный журнал. – 1999. – №9. – С. 67-70.
104. Беляевский А.Т. Диагностика поведения апатита и его сростков со сфеном в разбавленных минеральных кислотах / А.Т. Беляевский, А.И. Николаев, В.Б. Петров, Ю.Г. Бычеля // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, №10. – С. 1585-1588.
105. Николаев А.И. Получение компонентов электродных покрытий и флюсов при химической очистке природных и технических продуктов от примесей серы и фосфора / А.И. Николаев, В.Б. Петров, Н.Я. Васильева // II международная конференция по сварочным материалам стран СНГ. Дуговая сварка. Материалы и качество на рубеже века. сборник докладов. – Орел. – 2001. – С. 172-174.
106. Айлер Р. Химия кремнезема / Р. Айлер. – М: Мир, 1982. – Ч.1. – 416 с.
107. Лайнер Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными методами / Ю.А. Лайнер. – М.: Наука, 1982. – 207 с.

108. Сиденко П.М. Измельчение в химической промышленности / П.М. Сиденко. – М.: Химия, 1977. – 367 с.
109. Бобков С.П. Современные подходы к исследованию процесса механической активации // Межвузовский сборник трудов «Процессы в дисперсных средах» / С.П. Бобков. – Иваново, 1997. – С. 28-37.
110. Heinicke G. Tribochemistry / G. Heinicke. – Munchen; Wien: Carl Hanser, 1984. – 495 p.
111. Герасимова Л.Г. Получение минерального пигмента из сфенового концентрата / Л.Г. Герасимова, И.В. Лазарева, М.В. Маслова, Р.Ф. Охрименко // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2003. – № 2-3. – С. 34-37.
112. Калинин А.М. Физико-химические процессы, протекающие при механической активации титан- и кальцийсодержащих минералов / А.М. Калинин // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т.80, № 10. – С. 1585-1591.
113. 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. – №5. – 2012. – С. 263-267.
114. 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.
115. Fletcher N.H. Enhanced dissolution following extended milling / N.H. Fletcher, N.J. Welham // Journal of the American Institute of Chemical Engineers. – 2000. – № 46. – P. 666-669.
116. Tangeman J. High-temperature heat capacity and thermodynamic properties for end-member titanite (CaTiSiO_5) / J. Tangeman, D. Xirouchakis // Physical Chemistry of Minerals. – 2001. – № 28. – P. 167-176.

117. Мотов Д.Л. Комплексная технология сфена при переработке апатито-нефелиновой руды // Комплексная переработка хибинских апатито-нефелиновых руд: Сб. статей. – Апатиты: 1999. – С. 16-22.
118. Артеменков А.Г. Кинетика взаимодействия сфенового концентрата и 65-70 %-ной серной кислоты с растворением титана(IV) / А.Г. Артеменков, Д.Л. Мотов // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т.69, № 3. – С.373-377.
119. Горячев А.А. Сернокислотная переработка сфенового концентрата / А.А. Горячев, Н.С. Двегубский // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1990. – №4. – С. 30-34.
120. Лазарева И.В. Разработка технологии композиционных пигментов из отходов обогащения апатитонефелиновых руд: автореф. дис. ... канд. техн. наук. / И.В. Лазарева. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН. 2005. – 21 с.
121. Мелихов И.В. Пути использования кристаллизации для получения твердых продуктов с заданными свойствами / И.В. Мелихов // Химическая промышленность. – 1997. – №7. – С. 488-500.
122. Суркова А.В. Влияние сульфатотитанила аммония (СТА) на полуфабрикат шубной овчины / А.В. Суркова, И.Ш. Абдуллин, А.С. Парсанов // Кожевенно-обувная промышленность. – 2010. – №1. – С. 34- 35.
123. Суркова А.В. Влияние кислотно-щелочной среды и концентрации титанового(IV) дубителя на процесс дубления меховой овчины / А.В. Суркова, И.Ш. Абдуллин, Д.М. Семенов, А.С. Парсанов // Кожевенно-обувная промышленность. – 2009. – №1. – С. 30-31.
124. 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.
125. Герасимова Л.Г. Утилизация твердых отходов производства с получением пигментов и других неорганических материалов / Л.Г.

Герасимова, А.И. Николаев // Экология промышленного производства: Межотр. науч. - практ. журнал/ФГУП «ВИМИ». – 2007. – Вып. 2. – С. 34-43.

126. Герасимова Л.Г. Отходы обогащения апатитнефелиновых руд – сырье для производства строительных материалов / Л.Г. Герасимова, Е.С. Щукина // Лакокрасочная промышленность. – 2008. – № 4. – С. 22-23.
127. 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.



«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ЭВИМА-М»
Скороходова О.Н.

АННОТАЦИОННЫЙ ОТЧЕТ

по договору № 01-2191 от 12 марта 2008 г.

«Исследование возможности использования кальцийсиликатного продукта – отхода сернокислотной технологии сфенового концентрата – для получения материалов строительного назначения.»

Известно, что одним из важнейших компонентов лакокрасочных материалов (ЛКМ) являются минеральные наполнители. Содержание наполнителей в рецептуре красок может достигать 50 – 70 %, в то время как пигменты составляют от 1 до 15 %. Зачастую именно за счет выбора наполнителя решается проблема повышения качества ЛКМ. В то время как в России для наполнения ЛКМ использовался, как правило, дешевый мел, в развитых странах создавалась индустрия, производящая многочисленные минеральные продукты, принципиально изменившие подход к разработке новых материалов. Так, в США за последние 30 лет содержание диоксида титана в рецептурах красок снизилось с 20 до 10 – 12 %, а качество выпускаемых материалов повысилось.

Современная мировая лакокрасочная промышленность использует широкий ассортимент природных минералов и синтетических продуктов, позволяющих не только достичь требуемых свойств лакокрасочных покрытий (декоративных, физико-механических, защитных и др.), но и контролировать уровень себестоимости. За рубежом вместо термина “filler” (наполнитель) в настоящее время широко используется понятие “pigment-extender” (буквально – усилитель свойств пигмента). Особое значение имеет применение так называемых функциональных наполнителей.

По данным маркетинговой компании Ceresana Research, занимающейся анализом рынков сырья для лакокрасочной промышленности, основным наполнителем, применяемым в Европе для производства ЛКМ, является карбонат кальция различных типов – 76 % рынка. Использование остальных наполнителей в рецептурах ЛКМ распределяется следующим образом (доля от объема европейского рынка, %): доломит – 7, тальк – 7, каолин – 2, кварц – 3, барит – 3, другие – 2.

В нашей стране импорт наполнителей для лакокрасочной, резинотехнической, бумажной отраслей промышленности, производства пластмасс достаточно велик, и, начиная с 1998 г., ежегодно возрастает. В отечественном производстве широко применяется финский тальк, австрийский и турецкий карбонат кальция, турецкий барит и другие продукты. В то же время производство отечественных наполнителей российскими предприятиями осваивается крайне медленно.

Целью работы, выполняемой по договору, явилась разработка рецептур ЛКМ и сухих строительных смесей (ССС), содержащих кальций силикатный наполнитель, образующийся в качестве отхода при серноокислотной технологии сфенового концентрата.

Для исследования Заказчиком были представлены два образца кальций силикатного наполнителя: проба №1 – рекомендован для использования в составе СССР, проба №2 (прокаленный наполнитель) – для ЛКМ.

1. Применение кальций силикатного наполнителя в составе ЛКМ

Типовыми ЛКМ, широко применяемыми в массовом жилищном строительстве и быту, являются эмаль ПФ-115, выпускаемая в больших объемах отечественными предприятиями, и масляная краска МА-15.

В соответствии с планом работ по договору на 1 этапе работы были разработаны базовые рецептуры эмали ПФ-115, кремовой, и краски МА-15, светло-голубой, и определены показатели качества, нормируемые ГОСТ 6465.

При проведении рецептурных замен в пигментной части ЛКМ особенно важно, чтобы цвет и размер частиц пигмента или наполнителя не ухудшали качества материала.

Бежевый цвет наполнителя позволяет применять его в рецептурах ЛКМ ярких цветов или цветов, имеющих желтый оттенок.

Нами было предложено заменить 10 % (по массе) диоксида титана марки Р-02 на кальций силикатный наполнитель, так как это не влияет на цвет покрытия (кроме белого).

Рецептура эмали ПФ-115 приведена в табл.1.

Таблица 1.

Рецептура эмали ПФ-115, кремовой, с частичной заменой диоксида титана на кальций силикатный наполнитель

Наименование компонента	Количество, мас.%	
	опытная	стандартная
Лак ПФ-060 (52 %-ный)	60.64	60.60
Диоксид титана Р-02	24.25	27.00
Кальций силикатный наполнитель (проба №2)	2.7	–
Уайт-спирит	4.96	4.96
Крон свинцовый желтый	1.92	1.92
Сажа Р-802	0.06	0.06
Сиккатив СЖК-1	3.55	3.54
Крон лимонный	1.92	1.92
ИТОГО:	100.00	100.00

В табл. 2 приведены основные свойства эмали ПФ-115, полученной по стандартной рецептуре, содержащей диоксид титана марки Р-02, и исследуемый кальций силикатный наполнитель. В таблице также приведены значения показателей для эмали ПФ-115, выпускаемой 1 сортом по ГОСТ 6465 – 76.

Таблица 2.

Свойства эмали ПФ-115 и покрытий на ее основе

Наименование показателя	Значение для эмали ПФ-115		
	стандартной	опытной	Норма по ГОСТ 6465 (1 сорт)
1. Цвет пленки эмали	кремовый		Должен находиться в пределах допустимых отклонений картотеки
2. Внешний вид пленки	соответствует		После высыхания эмаль должна образовывать гладкую, однородную без расслаивания, оспин, потеков, морщин и посторонних включений поверхность. Допускается незначительная однородная шагрень.
3. Блеск пленки по фотоэлектрическому блескомеру ФБ-2, %	54	50	не менее 50
4. Степень перетира, мкм	15	15	не более 25
5. Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре (20±2) °С, с	68	63	60 – 120
6. Степень разбавления до вязкости 28-30 с по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм, %	12	10	не более 25
7. Время высыхания при температуре (20±2) °С, ч, не более			
- до степени 1	6	6	12
- до степени 3	10	10	24
8. Укрывистость высушенной пленки, г/м ²		50	не более 90
9. Твердость покрытия по маятниковому прибору типа М-3, усл. ед.	0.3	0.3	не менее 0.25
10. Эластичность покрытия при изгибе, мм	1	1	не более 1
11. Прочность пленки при ударе по прибору типа У-1, см	50	50	не менее 40
12. Адгезия пленки, баллы	1	1	не более 1
13. Стойкость покрытия к статическому воздействию воды при температуре (20±2) °С, ч	8	8	не менее 2

Из представленных данных видно, что эмаль ПФ-115, содержащая кальций силикатный наполнитель, соответствует всем требованиям ГОСТ 6465.

Масляные краски, в частности МА-15, содержат в своем составе в качестве пленкообразователя натуральную или синтетическую олифу, а также большее количество пигментов и наполнителей. В качестве пигментов, как правило, используют диоксид титана и оксид цинка (цинковые белила), а наполнителей - микробарит.

Нами разработана рецептура краски МА-15, в которой на кальций силикатный наполнитель полностью заменены белила цинковые и 30 % микробарита.

Рецептура краски МА-15 приведена в табл.3, а ее свойства – в табл. 4.

Таблица 3.

Рецептура краски МА-15, светло-голубой

Наименование компонента	Количество, мас.%	
	опытная	стандартная
Олифа К-4	43.54	43.54
Диоксид титана Р-02	5.69	5.69
Оксид цинка	–	11.39
Кальций силикатный наполнитель (проба №2)	22.35	–
Микробарит МВ-10-1	25.58	36.54
Флотореагент Оксаль Т-66	0.26	0.26
Сиккатив СЖК-1	2.55	2.55
Пигмент голубой фталоцианиновый	0.03	0.03
ИТОГО:	100.00	100.00

Таблица 4.

Основные свойства краски МА-15, содержащей кальций силикатный наполнитель

Наименование показателя	Значение для краски	
	опытной	стандартной
1. Цвет пленки краски	Светло-голубой	
2. Внешний вид пленки	После высыхания краска образует гладкую, однородную без оспин, потеков, морщин и посторонних включений поверхность.	
3. Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм, с	97	85
4. Массовая доля нелетучих веществ, %	79	79
5. Время высыхания до степени 3 при температуре (20.0±0.5) °С, ч	10	10
6. Степень перетира, мкм	50	50
7. Укрывистость сухой пленки, г/м ²	158,7	156

Из данных табл. 4 видно, что в составе краски МА-15 возможно использование кальций силикатного наполнителя в большом количестве для замены одного из пигментов – оксида цинка и части наполнителя (микробарита). Опытный образец краски характеризуется несколько более высокой вязкостью, а по всем остальным показателям не уступает стандартному материалу.

II. Применение кальций силикатного наполнителя в составе ССС

Возможность использования кальций силикатного наполнителя исследовали на примере сухой строительной смеси, содержащей в качестве связующего сополимерный порошок Neolith P3500. Известняковую муку в составе ССС заменяли на кальций силикатный наполнитель полностью и в количестве около 30 %.

Рецептура полученной ССС приведена в табл. 5.

Таблица 5.

Рецептура ССС, содержащей различное количество кальций силикатного наполнителя

Наименование компонент	Количество, масс.%		
	Обр. 1 (стандарт)	Обр. 2 (полная замена)	Обр. 3 (частичная замена)*
Известняковая мука CaCO ₃ Turkcarb 100	94.7	-	62.0
Эфир целлюлозы Mecellose FMC 2070	0.7	0.7	0.7
Сополимерный порошок Neolith P3500	3.0	3.0	3.0
ПАВ диспергатор Esapon 1850	0.04	0.04	0.04
Волокна целлюлозы Technocel 500-1	1.56	1.56	1.56
Кальций силикатный наполнитель (проба 1)	-	94.7	32.7
Итого:	100	100	100

Полученные ССС разбавляли водой, шпаклевочную массу наносили на асбоцементные пластины толщиной 2 - 3 мм, разравнивали шпателем и высушивали. После высыхания оценивали внешний вид шпатлевки.

При полной замене известняковой муки на кальций силикатный наполнитель (обр. 2) ССС приобретает серый цвет, для получения шпатлевки с удобной для работы вязкостью необходимо применение значительно большего количества воды (более чем в 2 раза) по сравнению со стандартной, шпаклевочная масса получается не такая пластичная, как для обр. 1 и 3. Вследствие этого увеличивается

влагоудержание шпаклевочного слоя и замедляется высыхание. В процессе высыхания на шпаклевочном слое образуются множественные трещины.

Шпатлевка, полученная по рецептуре 3, незначительно отличается от стандартной по цвету, удобству нанесения, времени высыхания, ровности и сплошности высохшего шпаклевочного слоя. После отверждения образуется ровный шпаклевочный слой без трещин, который хорошо шлифуется.

III. Выводы

Исследование возможности применения кальций силикатного продукта – отхода сернокислотной технологии сфенового концентрата показало:

1. Наполнитель можно использовать для частичной замены диоксида титана (не более 10 мас.%) в составе алкидных эмалей типа ПФ-115 ярких цветов, а также цветов желтых тонов, без ухудшения их свойств;
2. В составе масляных красок наполнитель можно использовать для полной замены оксида цинка (цинковых белил), а также частичной замены микробарита. Применение наполнителя в таком количестве позволяет получать материал без существенного ухудшения показателей качества материала;
3. До 30 % наполнителя в сухих строительных смесях можно заменять на кальций силикатный продукт, получая шпатлевки хорошего качества: без изменения цвета и внешнего вида высушенного шпаклевочного слоя.



«Утверждаю»

Начальник ЦЛ ОАО «Апатит»

Д.В. Андросик

АКТ

об изготовлении опытной партии модифицированного титанового дубителя

**в рамках выполнения совместной работы с ИХТРЭМС по
хоздоговору №2169 от 01.02.2012г и по теме:**

«Разработка технологии синтеза и выпуск опытных партий наномерного модифицированного титанового дубителя и пигментных наполнителей для производства натуральных кож» по Государственному контракту от 27.02.2012 г. № 12411.0816900.19.034 на выполнение НИОКР «Разработка базовой энергосберегающей малоотходной экологозащитной технологии производства натуральной кожи и меха на базе ресурсосберегающих процессов и наномерных материалов» Шифр «НАНО»

Мы, нижеподписавшиеся сотрудники ИХТРЭМС КНЦ РАН в лице заведующего сектором «Функциональные материалы из титансодержащего сырья и техногенных отходов» доктора технических наук Герасимовой Л.Г. и сотрудника ОАО «Апатит» в лице начальника отделения химической продукции ЦЛ ОАО «Апатит» Алексеева А.И, составили настоящий акт о том, что на опытно-промышленной установке «Пигмент» ОАО «Апатит» по оптимизированной в лаб. №21 технологии наработана опытная партия модифицированного титанового дубителя кож из сфенового концентрата - техногенного отхода обогатительного передела апатито-нефелиновой руды. Нарработку дубителя проводили с использованием технических реагентов по схеме, включающей:

- двухстадийное серноокислотное разложение смеси сфенового концентрата и модификатора, которым служил щелочной алюмосиликатный минерал – нефелин, с выщелачиванием титана и алюминия в серноокислую жидкую фазу, образующейся при этом суспензии (продолжительность выдержки при кипении 7-8ч с последующим охлаждением в реакторе);
- фильтрование суспензии и промывка твердого остатка, объединение фильтрата и промывки с получением продукционного титансодержащего раствора;

Баланс по основным компонентам:

Выход по титану в продукционный раствор - 85 %

Выход по алюминию 70 %

Выход по натрию 65,3 %

Выход по калию 49,4 %

В осадке растворимого титана 6,5%

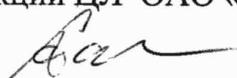
Степень разложения концентрата равна - 92%

- кристаллизацию модифицированного титанового дубителя из производственного титансодержащего раствора;
- промывку дубителя насыщенным раствором сульфата аммония с целью стабилизации её структуры.

Показатели свойств модифицированного дубителя соответствуют требованиям, приведенным в проекте Технических условий «Модифицированный титановый дубитель», который согласован с разработчиками методик дубления.

Наработанная партия модифицированного титанового дубителя в количестве 200 кг направлены на дальнейшие испытания в ОАО «ЦНИИКТ».

Начальник отделения химической
продукции ЦЛ ОАО «Апатит»



Алексеев А.И.

Руководитель работы
зав. сектором института, д.т.н.



Л.Г. Герасимова

Утверждаю:

Генеральный директор

ОАО «ЦНИИКП»



В.Г. Богомолов
« » 2012 г.

Утверждаю:

Генеральный директор

ОАО «Спасский
кожевенный завод»



Д.И. Черемисин
« » 2012 г.

АКТ

об изготовлении опытной партии натуральной кожи с применением
наномерного титаноалюминиевого дубителя.

Комиссия, в составе представителей ОАО «Спасский кожевенный завод»: заместителя директора по технологии Голубевой Е.И., технолога предприятия Андрюниной Л.И. и представителей ОАО «ЦНИИКП»: заведующей лабораторией технологии нового ассортимента кож Кленовской Н.В., старшего научного сотрудника Галушкиной Т.А., составили настоящий акт в том, что в июле-августе 2012 г. в рамках госконтракта ОАО «ЦНИИКП» с Минпромторгом России по НИОКР «Разработка базовой энергосберегающей малоотходной экологозащитной технологии производства натуральной кожи и меха на базе ресурсосберегающих процессов и наномерных материалов» Шифр «Нано» в условиях опытного производства ОАО «Спасский кожевенный завод» была изготовлена партия натуральной кожи в количестве 1825 кв.дм по разработанной ОАО «ЦНИИКП» технологии производства натуральной кожи с применением наномерного титаноалюминиевого дубителя.

Опытные работы проводили на сырье крупного рогатого скота. Отмочно-зольные процессы и операции проводились по методике предприятия.

Далее опытные кожи обрабатывали с использованием наномерного титаноалюминиевого дубителя до получения полуфабриката «краст» согласно технологии производства натуральной кожи с применением наномерного титаноалюминиевого дубителя, разработанной в ОАО «ЦНИИКП» в рамках госконтракта.

Последующие процессы и операции проводили по методике, действующей на предприятии.

Проведение процессов с использованием наномерного титаноалюминиевого дубителя дает возможность:

- сократить расход дубящих соединений хрома на 70%, по сравнению с типовой методикой производства кож для верха обуви;
- снизить содержание хромовых солей в отработанных дубильных растворах до 0,7 г/л;
- сократить длительность производственного цикла на 8,5%;
- сократить энергозатраты на 11,5%;
- расширить ассортимент выпускаемых кож.

Органолептическая оценка показала, что в готовом виде кожи были мягкие, хорошо наполнены по топографическим участкам, по химическим, физико-механическим и санитарно-гигиеническим показателям соответствовали требованиям технического задания государственного контракта. (Протокол испытаний прилагается).

Технология производства натуральной кожи с применением наномерного титаноалюминиевого дубителя рекомендуется к освоению в производстве кож для верха обуви.

Дубитель получен на опытной установке ОАО «Апатит».

От ОАО «Спасский кожевенный завод»

Зам.ген.директора по технологии

Технолог

От ОАО «ЦНИИКП»

Зав.лабораторией, к.т.н.

Старший научный сотрудник

От ИХТРЭМС:

Зав. сектором института, д.т.н.

Голубева Е.И.

Андрюнина Л.И.

Кленовская Н.В.

Галушкина Т.А.

Герасимова Л.Г.

Утверждаю:

Генеральный директор

ОАО «ЦНИИКП»



В.Г. Богомолов

« »



Утверждаю:

Генеральный директор

ОАО «БЗХК»



В.И.Точилин

2012 г.



АКТ

о выпуске опытной партии натуральной кожи для верха обуви с применением наномерного титаноалюминиевого дубителя.

Мы, нижеподписавшиеся, главный технолог ОАО «БЗХК» Чиж Л.Е., начальник экспериментального цеха Тушнова Е.В. и представители ОАО «ЦНИИКП» заведующая лабораторией технологии нового ассортимента кож Кленовская Н.В., старший научный сотрудник Галушкина Т.А. составили настоящий акт в том, что в июле 2012 г. в рамках госконтракта ОАО «ЦНИИКП» с Минпромторгом России по НИОКР «Разработка базовой энергосберегающей малоотходной экологозащитной технологии производства натуральной кожи и меха на базе ресурсосберегающих процессов и наномерных материалов» Шифр «Нано» в условиях опытного производства ОАО «БЗХК» была изготовлена партия натуральной кожи в количестве 1814 кв. дм по разработанной ОАО «ЦНИИКП» технологии производства натуральной кожи с применением наномерного титаноалюминиевого дубителя (получен на установке ОАО «Апатит»).

Для проведения опытных работ была подобрана партия сырья крупного рогатого скота одного развеса (бычина легкая). Отмочно-зольные процессы и операции проводились по действующей на предприятии технологии. Двоение в голье не проводили.

Преддубильные и дубильные процессы производства кожи проводили по технологии, разработанной ОАО ЦНИИКП с применением наномерного титаноалюминиевого дубителя. Полуфабрикат после дубления наномерным титаноалюминиевым дубителем имел белый цвет, был хорошо наполнен, равномерно двоился.



Додубливание титаноалюминиевого полуфабриката осуществляли хромовым дубителем с расходом 1,2 %, считая на оксид хрома. Последующие процессы и операции проводили по методике, действующей на предприятии.

В готовом виде кожи были мягкие, хорошо наполнены, с приятной лицевой поверхностью и по своим показателям соответствовали требованиям, предъявляемым к натуральным козам для верха обуви.

Настоящим актом по результатам проведенных работ подтверждено, что использование экологически безопасного наномерного модифицированного титаноалюминиевого дубителя по разработанной ОАО «ЦНИИКП» технологии позволяет:

- сократить расход дубящих соединений хрома на 65% по сравнению с типовой методикой производства кож для верха обуви;
- сократить длительность производственного цикла на 9,5%;
- снизить содержание хромовых солей в отработанных дубильных растворах более чем в 3,0 раз до 1,5 г/л (5,1 г/л по действующей технологии);
- сократить энергозатраты на 13%.

Кожи, выработанные по технологии производства натуральной кожи с применением наномерного титаноалюминиевого дубителя из шкур крупного рогатого скота, по техническим характеристикам отвечает требованиям технического задания государственного контракта. (Протокол испытаний прилагается.).

Разработанная ОАО «ЦНИИКП» технология рекомендуется для внедрения в производство.

От ОАО «БЗХК»

Главный технолог



Чиж Л.Е.

Начальник экспериментального цеха



Тушнова Е.В.

От ОАО «ЦНИИКП»

Заведующая лабораторией, к.т.н.



Кленовская Н.В.

Старший научный сотрудник



Галушкина Т.А.

От ИХТРЭМС КНЦ РАН:

Зав.сектором, д.т.н.



Герасимова Л.Г.

ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ТИТАНОВОГО ДУБИТЕЛЯ ИЗ СФЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

1. Основные положения

Для определения экономической эффективности производства титанового дубителя из сфенового концентрата принимаются следующие данные:

1. Объем переработки – 3000 тонн сфенового концентрата в год.
2. Расходные коэффициенты по сырью, материалам и энергетическим средствам:

Наименование	Ед. измерения	Кол-во на 1 т сфенового к-та
Серная кислота конц. ($d=1827.26 \text{ кг/м}^3$)	кг	3793.8
Вода	кг	18324.9
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ крист.	кг	1041.2
Нефелиновый концентрат	кг	2475.7
СаО	кг	196.9
Ткань фильтровальная	п.м.	0.6
Пар	Гкал	0.1
Электроэнергия	кВт·ч	569.1

3. Выход продукции.

Наименование	Ед. измерения	Кол-во на 1 т сфенового к-та
Дубитель	кг	1076.9
Ca-Si наполнитель	кг	1732.3
Квасцы (влажные)	кг	5307.7

2. Расчет капитальных затрат, амортизационных отчислений

2.1. Расчет капитальных затрат на оборудование

- а) Стоимость оборудования по массе.

При определении стоимости оборудования по массе принята методика расчета применяемая на ОАО «Уралхиммаш» и ОАО «Курганхиммаш» для определения отпускной цены на производимое оборудование.

Общая масса оборудования: 419.33 т.

Цена тонны металла: 156.8 тыс.руб.

Стоимость оборудования по массе: 65750.9 тыс.руб.

б) Неучтенное оборудование (45% от стоимости оборудования по массе).

Стоимость неучтенного оборудования: 29587.9 тыс.руб.

в) Общая стоимость оборудования без учета монтажа: 95338.8 тыс.руб.

г) Стоимость монтажа (3% от общей стоимости оборудования: 2860.2 тыс.руб.

ж) Общая стоимость оборудования: 98199.0 тыс.руб.

2.2. Расчет затрат на строительные работы

Принято как 115% от стоимости оборудования без учета монтажа:

112928.9 тыс.руб.

2.3. Расчет амортизационных отчислений

а) Амортизационные отчисления на оборудование. Определяются по формуле:

$$A = \frac{ПС - ЛС}{СС}$$

где: ПС – первоначальная стоимость оборудования;

ЛС – ликвидационная стоимость оборудования;

СС – нормативный срок службы оборудования.

Ликвидационная стоимость оборудования определялась как стоимость металлолома по массе.

Цена лома (по данным «Уральской биржи металлов»): 5.6 тыс.руб./т.

Масса металлолома: 608.03 т.

ПС – 95338.8 тыс.руб.;

ЛС – 3405.0 тыс.руб.;

СС – 7 лет.

Амортизационные отчисления на оборудование: 13133.4 тыс.руб.

3. Расчет затрат на производство

3.1. Расчет затрат на сырье и материалы

Наименование продукта	Количество, т/год	Цена, руб./т	Стоимость, тыс.руб.
Сфеновый к-т	3000.0	4200	12600.0
Серная к-та	11381.4	100	11381.1

(NH ₄) ₂ SO ₄ крист.	3123.6	1850	5778.7
Нефелиновый к-т	7427.1	900	6684.4
СаО	590.7	3500	2067.5
Вода	54974.7	16.2	890.6
Ткань фильтровальная	1800.0	70.0	126.0
ИТОГО			39528.3

3.2. Расчет затрат на энергетические ресурсы

Наименование	Ед. измерения	Кол-во	Цена за ед., руб.	Стоимость, тыс.руб.
Пар	Гкал	300	1866.0	559.8
Электроэнергия	кВт·ч	1707300	5.42	9253.6
ИТОГО				9813.4

3.3. Расчет численности персонала и затрат на оплату труда

При определении численности обслуживающего персонала определен статус модуля – цех по переработке сфенового концентрата.

Численность персонала по обслуживанию модуля по переработке сфенового к-та составляет 100 человек, в том числе:

а) основные рабочие:

Наименование	Кол-во смен	Человек в смену	Всего ¹ , чел.
Оператор пульта управления	4	1	5
Аппаратчик подготовки сырья, отпуска полупродуктов и готовой продукции	4	2	10
Аппаратчик разложения сфена	4	1	5
Аппаратчик разложения нефелина	4	1	5
Аппаратчик фильтрации	4	2	10
Аппаратчик синтеза дубителя	4	1	5
Аппаратчик синтеза Са-Si наполнителя	4	1	5
Аппаратчик синтеза квасцов	4	1	5
Аппаратчик сушки готовой продукции	4	2	10
Фасовщик	4	2	10
Крановщик	4	1	5
Водитель погрузчика	4	1	5
ВСЕГО			80

¹ С учетом подменных рабочих.

Численность основных рабочих рассчитана по количеству рабочих мест, исходя из нормативов обслуживания основных технологических узлов с учетом АСУТП и составляет 80 человек.

б) Вспомогательные рабочие: 12 человек.

Для обслуживания и текущего ремонта технологического оборудования, электротехнологического оборудования, приборов КИПиА, контроля технологического процесса производства предусмотрены дежурные вспомогательные рабочие, численность которых определена в количестве 12 человек.

в) Руководители и специалисты: 8 человек. Численность руководителей и специалистов принята в количестве, необходимом для управления самостоятельным цехом.

Для расчета фонда заработной платы принята среднемесячная заработная плата в размере 25200 тыс.руб. Для каждой категории работников использовалась шкала корректировки оплаты труда с учетом квалификационного уровня.

Квалификационный уровень	Балл
Руководители и специалисты	3.1
Основные рабочие	1.7
Вспомогательные рабочие, служащие	1.0

Категория работников	Численность, чел.	З/п с учетом кв. балла, руб.	Годовой ФОТ, тыс. руб.	Отчисления на соц. нужды (30.2%), тыс.руб.
Руководители и специалисты	8	78120	7499.5	2264.9
Основные рабочие	80	42840	41126.4	12420.2
Вспомогательные рабочие	12	25200	3628.8	1095.9
ИТОГО			52254.7	15781.0
ВСЕГО з/п с отчислениями				68035.7

3.4. Расчет цеховых затрат

Цеховые затраты включают обслуживание объектов вспомогательного назначения, необходимых для нормального функционирования производства и состоят:

Наименование статей затрат	Стоимость, тыс.руб.
1. З/п работников не задействованных в производственном процессе:	1512.0
вспом. рабочие - 3 чел.	907.2
служащие - 2 чел.	604.8
2. Отчисления на соц. нужды	456.6
3. Расходы на охрану труда и технику безопасности	2612.7
4. Содержание машин и оборудования	9193.4
5. Прочие цеховые расходы	1377.5
ИТОГО	15152.2

Расходы на охрану труда и технику безопасности приняты – 5% от фонда оплаты труда работников задействованных в производственном процессе.

Содержание машин и оборудования – 70% от амортизации оборудования.

Прочие цеховые расходы – 10% от суммы п.п.1-4.

3.5. Налоговые отчисления

Налоговые отчисления на имущество (2.2% от ОПФ) – 4581.9 тыс.руб.

4. Расчет годового объема реализации готовой продукции

Наименование продукта	Количество, т/год	Цена, руб./т	Стоимость, тыс.руб.
Дубитель	3230.7	35000	113074.5
Ca-Si наполнитель	5196.9	3800	19748.2
Квасцы	15923.1	8000	127384.8
ИТОГО			260207.5

5. Смета годовых эксплуатационных затрат

Элементы затрат	Значение показателя, тыс.руб.
Сырье и материалы	39528.3
Энергетические ресурсы	9813.4
Оплата труда основных производственных работников	52254.7
Отчисления на соц. нужды	15781.0

Амортизационные отчисления	13133.4
Цеховые расходы	15152.2
Налоги, включаемые в себестоимость продукции	4581.9
Итого	150244.9

Валовая прибыль: $260207.5 + 4581.9 - 150244.9 = 114544.5$ тыс.руб.

Годовая (налогооблагаемая) прибыль:

$260207.5 - 150244.9 = 109962.6$ тыс.руб.

Налог на прибыль (20%): $= 21992.5$ тыс.руб.

Чистая прибыль: $109962.6 - 21992.5 = 87970.1$ тыс.руб.

Срок окупаемости капитальных затрат:

$(98199.0 + 112928.9) / 87970.1 \approx 2.5$ года.

Рентабельность реализованной продукции:

$87970.1 / 260207.5 \cdot 100\% = 33.8\%$.

Рентабельность основных средств:

$87970.1 / (98199.0 + 112928.9) \cdot 100\% = 41.7\%$.

Рентабельность производства:

$87970.1 / 150244.9 \cdot 100\% = 58.6\%$.