



УКРАЇНА

(19) UA (11) 95187 (13) C2

(51) МПК

C01G 23/053 (2006.01)

C01G 23/047 (2006.01)

C01G 23/08 (2006.01)

C22B 3/08 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПІГМЕНТНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ З НЕЗНЕХРОМЛЕНИХ ІЛЬМЕНІТОВИХ КОНЦЕНТРАТИВ

1

(21) а201006406

(22) 25.05.2010

(24) 11.07.2011

(46) 11.07.2011, Бюл.№ 13, 2011 р.

(72) ЛАПІН ЄВГЕН ВАСИЛЬОВИЧ, ВОЛКОВ ВОЛОДИМИР МИКОЛАЙОВИЧ, ДОЛЯ ЛЕОНІД ПЕТРОВИЧ, СТЕПАНИЩЕНКО ВІКТОР ЛЕОНІДОВИЧ, КАРПЦОВ СЕРГІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ, ЛАВРИК ВІРА ІВАНІВНА, ДЕНШІКОВ ОЛЕГ ВОЛОДИМИРОВИЧ, ШИНКАРЕНКО ВОЛОДИМИР ЛУКИЧ, ДОЛЯ ОЛЕКСІЙ ЛЕОНІДОВИЧ, ВАКАЛ СЕРГІЙ ВАСИЛЬОВИЧ

(73) ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "СУ-МИХІМПРОМ"

(56) UA 34171 A 15.02.2001

UA 80994 C2 26.11.2007

UA 80993 C2 26.11.2007

EA 009207 B1 27.10.2003

GB 1037399 C1 27.07.1966

GB 1092102 22.11.1967

2

(57) 1. Спосіб одержання пігментного діоксиду титану з незнехромлених ільменітових концентратів, що включає розкладання незнехромлених ільменітових концентратів сірчаною кислотою при нагріванні реакційної суміші гострою парою, відновлення отриманих розчинів, коагуляцію шламу в розчині флокулянтном з наступним очищенням розчинів від шламу, кристалізацію, упарювання, гідроліз титанілсульфату, фільтрацію, прожарювання, який **відрізняється** тим, що розкладання незнехромлених ільменітових концентратів проводять завчасно підігрітою до температури 40-60°C сірчаною кислотою з кінцевою концентрацією 92% при нагріванні реакційної суміші гострою парою до температури 80°C, а подальшу коагуляцію проводять з використанням флокулянта у кількості 0,39-0,40кг/т діоксиду титану.

2. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що очищення розчину від шламу проводять до досягнення густини розчину на рівні 1,52-1,54г/см³.

Винахід належить до технології виробництва пігментного діоксиду титану з ільменітових концентратів, зокрема до переробки незнехромлених ільменітових концентратів. Пігмент діоксиду титану використовують у лакофарбовій, паперовій, шкіряній, будівельній та інших галузях промисловості.

Відомий спосіб одержання пігментного двоокису титану з ільменітових концентратів, що не містять сполук Cr_2O_3 , який включає сушіння та розмел ільменіту, розкладання ільменітового концентрату, відновлення, очищення на барабанних вакуум-фільтрах, кристалізацію, видалення залізного купоросу, упарювання, приготування зародків двоокису титану анатазної та рутильної модифікації, гідроліз, фільтрацію, відбілювання та сульфування, прожарювання, очищення газу, сухий розмел, поверхневу обробку, сушіння, струменевий розмел, упаковання, який вибираємо за прототип.

(див. Деклар. патент №34171 А, МПК C01G23/00, Бюл. №1, 2001р.)

Даний спосіб не дозволяє переробляти ільменіти, наприклад, Вольногорського родовища, вміст Cr_2O_3 в яких у 30 разів перевищує норму, для одержання пігментного двоокису титану з пігментними показниками згідно з ТУ У 24.1-05766356-054:2005.

Нами поставлена задача одержання пігментного двоокису титану з незнехромлених ільменітових концентратів, при цьому максимально вивести сполуки хрому з процесу, отримати максимальний ступінь розкладання ільменіту, забезпечити якість продукції відповідно до вимог ТУ У 24.1-05766356-054:2005 та розширити сировинну базу для виробництва пігментного двоокису титану.

Поставлена задача в запропонованому способі одержання пігментного діоксиду титану з незнехромлених ільменітових концентратів, що включає

(13) C2

(11) 95187

(19) UA

сушіння та розмел ільменіту, розкладання незнехромлених ільменітових концентратів сірчаною кислотою, відновлення отриманих розчинів, коагуляцію шламу в розчинах флокулянтном з наступним очищенням розчинів від шламу, кристалізацію, видалення купоросу, упарювання, приготування зародків двоокису титану анатазної та рутильної модифікацію, гідроліз титанілсульфату, фільтрацію, відбілювання та сульфування, прожарювання, очищення газу, сухий розмел, поверхневу обробку, сушіння, струменевий розмел, упаковання досягається тим, що згідно з винаходом, розкладання незнехромлених ільменітових концентратів сірчаною кислотою здійснюють шляхом попереднього підігрівання сірчаної кислоти до температури 40-60°C. Реакція проводиться з кінцевою концентрацією кислоти 92% з подальшим «поштовхом реакції» гострою парою при температурі, що не перевищує 80°C, після чого реакція розкладання проходить екзотермічно. Це забезпечує хід реакції таким чином, що значна частина сполук хрому не переходить в розчин, а залишається у шламі. Відновлення отриманих розчинів проводять з використанням обрізі жерсті, що дозволяє проводити процес при температурі 65-68°C та утримувати концентрацію Ti_2O_3 на рівні 2,5-4,5г/дм³, а стадію коагуляції проводять за рахунок використання флокулянтів в кількості 0,39-0,4 кг/т двоокису титану з використанням технології відстоювання, при якій густина розчинів після очищення складе 1,52-1,54г/дм³.

Суть винаходу полягає в тому, що розкладання незнехромлених ільменітових концентратів (наприклад Вольногорського родовища), що містять до 1,2% Cr_2O_3 , починають з попереднього підігрівання кислоти до 40-60°C. Реакція проводиться з кінцевою концентрацією кислоти 92% та подальшим розігріванням реакційної суміші гострою парою (так званий "поштовх реакції"). При цьому оптимальна температура суміші складає не більше 80°C та створюються умови для зберігання хрому в нерозчинному вигляді, що дозволяє виводити його зі шламом при відстоюванні. При кінцевій концентрації кислоти менше 92% та температурі суміші нижче 80°C реакція протікає мляво, час розкладання концентрату різко зростає, знижується ступінь переходу титану з водонерозчинної форми у водорозчинну, збільшуються втрати титану зі шламом, зростає собівартість кінцевої продукції. При кінцевій концентрації кислоти більше 92% та температурі вище 80°C ступінь розкладання не зростає, а кількість сполук хрому, які переходять у розчин збільшується, тому енерговитрати на додаткове розігрівання є необґрунтованими. Отримані розчини відновлюють шляхом прокачування їх через обріз жерсті, відновлення ведеться до концентрації Ti_2O_3 2,5-4,5г/дм³, тим самим в умовах

екзотермічної реакції подальше розігрівання розчинів йде тільки на 15-18°C, що запобігає перегріванню розчинів, які відновлюються, відсутня втрата стабільності (стійкість до гідролізу). З метою коагуляції тонкодисперсних часток сполук хрому й кремнієвої кислоти в розчини титанілсульфату, що подаються на відстоювання, додають флокулянт у кількості 0,39-0,40кг/т TiO_2 . Якщо флокулянта добавляти меншу кількість, то не вдасться досягти достатнього ступеня очищення розчинів від нерозчинних домішок, а готовий продукт не відповідатиме вимогам ТУ У 24.1-05766356-054:2005. Збільшення витрати флокулянта вище 0,40кг/т не приносить позитивних результатів. Для втримання густини розчинів після очищення на рівні 1,52-1,54г/см³ використовують технологію відстоювання розчинів замість фільтрації, і в зв'язку з відсутністю взаємодії розчинів із водою ми отримуємо кращі пігментні показники двоокису титану.

Спосіб одержання пігментного двоокису титану з незнехромлених ільменітових концентратів проводиться за такими стадіями: сушіння та розмел ільменіту, розкладання незнехромлених ільменітових концентратів сірчаною кислотою, відновлення отриманих розчинів, коагуляція шламу в розчинах флокулянтном із наступним очищенням розчинів від шламу, кристалізація, видалення купоросу, упарювання, приготування зародків двоокису титану анатазної та рутильної модифікації, гідроліз титанілсульфату, фільтрація, відбілювання та сульфування, прожарювання, очищення газу, сухий розмел, поверхнева обробка, сушіння, струменевий розмел, упаковання.

Приклад №1

Для здійснення реакції спочатку змішують у реакторі 29т ільменітового концентрату та 50,5т 94,8% сірчаної кислоти з доведенням кінцевої концентрації кислоти до 90%, шляхом розбавлення кислоти «поштовховою» водою. Далі проводять підігрівання суміші гострою парою до температури 80°C, і реакція проходить екзотермічно протягом 10-30 хвилин, внаслідок чого реакційна суміш стає твердою. До твердого продукту розкладання додають 1,5т сірчаної кислоти й ведуть вилуджування протягом 7-8 годин. Отриманий розчин відновлюють, додають флокулянт у кількості 0,39кг/т, очищують від домішок відстоюванням та надалі проводять процес без змін.

Приклад №2, 3

Виконують аналогічно до прикладу №1, але в прикладі №2 розбавлення ведеться до кінцевої концентрації кислоти 92% та попереднє підігрівання кислоти до 50°C, а в прикладі №3 розбавлення ведеться до кінцевої концентрації кислоти 93% та попереднього підігрівання кислоти до 48°C. Параметри процесу наведені в таблиці №1. Отримані результати наведені в таблиці №2.

Таблиця №1

Параметри процесу та отримані результати	Номер досліджу		
	1	2	3
Умови досліджу:			
Маса ільменітового концентрату, т	29	29	29

Продовження таблиці №1

Маса сірчаної (94,8 %) кислоти на розкладання, т	50,5	50,5	50,5
Температура попереднього підігрівання кислоти, °С	40	50	48
Кінцева концентрація кислоти, %	90	92	93
Розігрівання реакційної суміші, °С	80	80	80
Тривалість основної реакції (після закінчення підігрівання), хв.	13	11	16
Добавка флокулянта, кг/т TiO_2	0,39	0,4	0,4

Таблиця №2

Отримані результати	Номер досліджу		
	1	2	3
Ступінь розкладання концентрату, %	84,7	91,5	90,8
Кількість шламу в невідновленому розчині, г/л	52,9	25,1	36,9
Масова частка Cr_2O_3 у шламі, %	2,21	5,6	3,92
Масова частка Cr_2O_3 у розчині, %	0,023	0,04	0,059
Співвідношення Cr_2O_3/TiO_2 у розчині, %	0,242	0,385	0,567
Густина розчинів після очищення, г/см ³	1,530	1,535	1,530
Вміст Cr_2O_3 в пасті перед прожарюванням, %	0,0004	0,0003	0,0005

Даний спосіб пройшов випробування на ВАТ «Суміхімпром» в цеху з виробництва двоокису титану, де отримано позитивні показники, що відповідають всім характеристикам відповідно до вимог ТУ У 24.1-05766356-054:2005.