



УКРАЇНА

(19) UA (11) 37777 (13) A

(51) 7 C22B34/12

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ХЛОРИДНИХ І ОКСИХЛОРИДНИХ ПУЛЬП ТИТАНОВОГО ВИРОБНИЦТВА

(21) 2000042144

(22) 14.04.2000

(24) 15.05.2001

(33) UA

(46) 15.05.2001, Бюл. № 4, 2001 р.

(72) Шкурін Борис Миколайович, Сидоренко Сергій Андрійович, Матвеев Ігор Володимирович, Кравцов Анатолій Іванович, Степаніщева Діна Фатихівна, Семенова Ірина Геннадіївна, Мішенков Сергій Васильович, Мясний Анатолій Миколайович, Гуров Валерій Петрович, Завадовська Віра Миколаївна

(73) Державний науково-дослідний та проектний інститут титану, Запорізький державний титано-магнієвий комбінат

(57) Спосіб переробки хлоридних і оксихлоридних пульп титанового виробництва, який включає випарювання, сушку вихідної пульпи в апараті-випарнику при прямому перемішуванні до повного видобування тетрахлориду титану та вивантажування сухого залишку при зворотному перемішуванні, який **відрізняється** тим, що перед вивантажуванням сухого залишку в апарат-випарник завантажують лужний реагент зі швидкістю 1,5-5,0 кг/хв до повної нейтралізації сухого залишку, а температуру в процесі завантаження підтримують у діапазоні 350-850°C, залежно від хімічного складу лужного реагенту.

Винахід стосується кольорової металургії, одержання тетрахлориду титану з титанових шлаків, а саме, - способів переробки хлоридних і оксихлоридних пульп.

Відомий "Спосіб переробки пульп тетрахлориду титану", а. с. СРСР № 239293 від 13.05.67 р., ВО1F 7/24, згідно якого пульпу фільтрують через склотканину, а виділений твердий залишок сушать безпосередньо на склотканині при температурі 140-160°C.

Твердий залишок, згідно відомого способу, одержують у вигляді агресивної форми, що забруднює навколишнє середовище. Цей твердий залишок не підлягає зберіганню на відкритому повітрі та похованню в землі, тому що він гідролізується з виділенням соляної кислоти та їдких аерозолів гідроксидів металів, а наступна його переробка складна та коштовна.

Найбільш близьким технічним рішенням є "Спосіб переробки оксихлоридної пульпи - відходу титанового виробництва", а. с. СРСР № 177618 від 26.10.64 р., С22В 34/12, згідно якого оксихлоридну пульпу (кубові залишки дистиляційних колон, що містять ванадій), випарюють у апараті-випарнику з прямим перемішуванням, пари тетрахлориду, що утворюються, конденсують у холодильнику та збирають у збірному баці. Твердий залишок після випарювання сушать, не припиняючи перемішування, до повного видобування тетрахлориду титану, потім сухий залишок вивантажують при зворотному ході мішалки в герметичний лоток на гідровиведення. Розмитий продукт спрямовують у проми-

слову каналізацію. При цьому відбувається попадання агресивних стічних вод, що містять отруйні метали, в водний басейн, а цінні компоненти, в тому числі і ванадій, безповоротно губляться, забруднюючи навколишнє середовище.

В основу винаходу поставлено задачу запобігання забруднення навколишнього середовища з одержанням товарного ванадійовмісного концентрату за рахунок забезпечення можливості утворення продукту в неагресивній і нетоксичній формі.

Поставлена задача досягається тим, що у відомому способі переробки оксихлоридних пульп, який включає випарювання, сушку вихідної пульпи в апараті-випарнику при прямому перемішуванні до повного видобування тетрахлориду титану та вивантажування сухого залишку при зворотному перемішуванні, перед вивантажуванням сухого залишку в апарат-випарник завантажують лужний реагент зі швидкістю 1,5-5,0 кг/хв до повної нейтралізації сухого залишку, а температуру в процесі завантаження підтримують в діапазоні 350-850°C, залежно від хімічного складу лужного реагенту.

Сухий залишок переробки хлоридних і оксихлоридних пульп становить собою тонкодисперсну суміш хлоридів і оксихлоридів титану, ванадію, алюмінію, заліза, що схильна до глибокого гідролізу з утворенням їдких отруйних аерозолів, які відносяться до другого класу токсичності. Сухий залишок має виражені кислотні властивості. Теоретично відомо, що кисле середовище найбільш легко нейтралізується лужними реагентами. Проте

застосування лугів для нейтралізації сухого залишку переробки хлоридних і оксихлоридних пульп безпосередньо у апараті-випарнику невідомо. Як з'ясувалося, при контактуванні сухого залишку з лугами в звичайних умовах, нейтралізація сухого залишку не відбувається. Нейтралізація сухого залишку відбувається тільки при виконанні всієї сукупності запропонованих ознак.

Процес обробки сухого залишку сухим лужним реагентом відноситься до реакції твердофазного синтезу, та для повного його проходження потрібно підвищити поверхню зіткнення реагуючих речовин і час їх контактування. Виходячи з цього, необхідними умовами для нейтралізації є постійне перемішування суміші.

Температурний діапазон процесу 350-850°C встановлений експериментально. При температурі менше 350°C поставлена задача не досягається тому, що залишок не взаємодіє з лужним реагентом, нейтралізація не відбувається та утворюється продукт у агресивній хлоридній формі. При температурі більше 850°C поставлена задача також не досягається, тому що замість порошкоподібного неагресивного сухого залишку, що утворюється, відбувається сплавлення інгредієнтів пульпи та лужного реагенту з матеріалами апарату-випарника.

Вибір температури переробки пульп у запропонованому діапазоні здійснюють дослідним шляхом, враховуючи хімічний склад лужного реагенту.

Взаємодія лужного реагенту з сухим залишком відбувається бурхливо з виділенням тепла та газоподібних продуктів реакції, тому, для запобігання підвищення тиску та температури в апараті-випарнику та безпечного ведення процесу, потрібну кількість лужного реагенту необхідно подавати поступово зі швидкістю 1,5-5,0 кг/хв. При завантажуванні лужного реагенту зі швидкістю менше 1,5 кг/хв процес переробки пульп затягується, пульпи, що утворюються в технологічному циклі, не встигають перероблятися, відбувається накопичування агресивних і отруйних продуктів. Поставлена задача не досягається. При швидкості завантаження більше 5 кг/хв виникає вибухонебезпечна ситуація з підвищенням тиску та температури, відбувається викид агресивних отруйних продуктів у атмосферу, забруднення навколишнього середовища та поставлена задача також не досягається.

Подача лужного реагенту в апарат-випарник здійснюється до повної нейтралізації хлор-іону сухого залишку з одержанням неагресивного продукту з рН не менше 7.

Таким чином, сукупність запропонованих ознак дозволяє переробити агресивні та екологічно небезпечні хлоридні та оксихлоридні пульпи з одержанням неагресивного сипкого залишку, що складається з суміші оксидів титану, алюмінію, ванадію, а також ванадатів, алюмініатів і титанатів металу лужного реагенту, що вводиться. Сухий залишок не токсичний і відноситься до 3-4 класу безпеки, може зберігатися необмежений період

часу без змін своїх характеристик, не забруднює навколишнє середовище та має споживчі властивості як ванадіймісткий концентрат.

Спосіб здійснюється таким чином.

Випарювання тетрахлориду титану та сушку сухого залишку виконують відомим способом до повного видобування тетрахлориду титану. Ступінь видобування визначають візуально шляхом відбору проби сухого залишку. В апарат-випарник завантажують лужний реагент, перемішують і встановлюють температуру 350-850°C, залежно від хімічного складу лужного реагенту, та, продовжуючи перемішувати, дозують лужний реагент у вигляді дисперсного порошку зі швидкістю 1,5-5,0 кг/хв. Контроль ступеню нейтралізації ведуть шляхом періодичного відбору проб і визначення рН суміші. При досягненні рН 7-8 дозування припиняється. Хід мішалки переводять на зворотний і здійснюють вивантажування нейтралізованого сухого залишку за відомим способом. Спосіб здійснюється на діючому промисловому обладнанні.

Приклад № 1 (прототип).

В апарат-випарник завантажили 9,0 т хлоридної пульпи. Рідка основа пульпи - тетрахлорид титану, тверді складові –  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiOCl}_2$ ,  $\text{AlOCl}$ ,  $\text{VOCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ . Після переробки пульпи, за відомим способом, одержали 450 кг сухого залишку, який складається із суміші хлоридів і оксихлоридів (продукт другого класу токсичності):  $\text{VOCl}_2$  – 18,9%,  $\text{TiCl}_3$  – 12,0%,  $\text{TiOCl}_2$  – 4,1%,  $\text{AlOCl}$  – 64,5%,  $\text{FeCl}_3$  – 0,5%, і провели його гідровидалення в герметичному лотку. Розмитий залишок відправили в промислову каналізацію.

Приклад №2 (спосіб, що пропонується).

В апарат-випарник завантажили 9,0 т суміші хлоридної та оксихлоридної пульпи на основі тетрахлориду титану. Випарювання та сушку пульпи до повного видобування тетрахлориду титану проводили за відомим способом. Ступінь видобування тетрахлориду титану визначили візуально, за відсутністю явних ознак  $\text{TiCl}_4$  у пробі сухого залишку. Потім у апараті-випарнику встановили температуру 500°C і дозували, продовжуючи перемішування, дрібнодисперсне вапно зі швидкістю 1,8 кг/хв. По ходу завантаження вапна періодично відбирали проби для контролю за ступенем нейтралізації сухого залишку. Процес нейтралізації до рН-8 продовжувався 2 години, за цей час витрачено 216 кг вапна. Після цього дозування припинили, перевели ход мішалки на зворотний для вигрібання залишку та вивантажування його в металевий з'ємний кубель. Одержали 670 кг нейтралізованого сухого залишку, який складається з суміші оксидів (продукт 3-4 класу токсичності):  $\text{VO}_2$  – 15,8%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 26,09%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,27%,  $\text{TiO}_2$  – 14,75%,  $\text{CaO}$  – 3,0%,  $\text{CaCl}_2$  – 31,88%, нерозчинна порода – 5,56%. Продукт пересипали з кубеля в транспортну тару та відправляли споживачеві.

Таким чином, застосування даного способу дозволяє запобігти забруднення навколишнього середовища та одержати товарний ванадіймісткий концентрат, який коштує 500-1000 дол. за 1 т.

---

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)  
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26  
(044) 295-81-42, 295-61-97

---

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2001 р. Формат 60х84 1/8.  
Обсяг \_\_\_\_\_ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. \_\_\_\_\_

---

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.  
(044) 268-25-22

---