

УДК 667.622.1

Исследования по созданию безотходной технологии титановых дубителей из сфенового концентрата

Л.Г. Герасимова², Е.С. Щукина¹, Д.В. Майоров¹

¹ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН

² Апатитский филиал МГТУ, кафедра химии и строительного материаловедения

Аннотация. Установлено, что из сульфато-аммонийных растворов – жидких стоков технологии дубителя – может быть получен высаливающий компонент в виде суспензии с концентрацией сульфата аммония – 1000-1200 г/л или в виде насыщенного раствора. Показано, что суспензию можно использовать в обороте на операции кристаллизации дубителя вместо кристаллического реагента без значительного изменения его дубящих свойств. Технология получения титанового дубителя из сфенового концентрата – малоотходна.

Abstract. It has been established that from the sulphate-ammonium solutions – liquid wastes of tanning agents' technology – salting-out agent in the form of suspension with concentration of the sulphate ammonium – 1000-1200 g/l or in the form of strong-concentrated solution may be obtained. It has been revealed that the suspension could be used in the cycle at the stage of tanning agent crystallization instead of the crystalline reagent without important changes in its tanning properties. The technology for production of the tanning agent from the sphen concentrate is low-wasted.

Ключевые слова: сфен, дубитель, сульфато-аммонийный раствор, кристаллизация, утилизация
Key words: sphen, tanning agent, sulphate-ammonium solution, crystallization, utilization

1. Введение

Минерал сфен – титаносиликат кальция (CaTiSiO_5) – входит в состав комплексных апатито-нефелиновых руд Хибинского месторождения. Его содержание в руде колеблется от 1,2 до 1,5 %, и при сегодняшней мощности обогатительных фабрик, вырабатывающих апатит и нефелин, он может быть получен попутно в количестве, достаточном для создания производства титансодержащей продукции различного назначения (Николаев, 1991; Плешаков и др., 2004).

Вариантов технологических схем переработки сфенового концентрата достаточно много (Федоров и др., 2003). Авторы работы развизают направление, основанное на сернокислотном разложении концентрата. Это связано с тем, что сульфатные соединения титана широко используются и, в частности, в кожевенном производстве как нетоксичные и эффективные дубители кож. Особенно хорошие дубящие свойства проявляют комплексные соли, содержащие помимо титана(IV) другие компоненты, например, алюминий. Совместное присутствие в дубителе алюминия и титана в виде комплекса повышает устойчивость последнего к гидролизу, что ведет к более полному проникновению титана в кожу (Метелкин, Русакова, 1980).

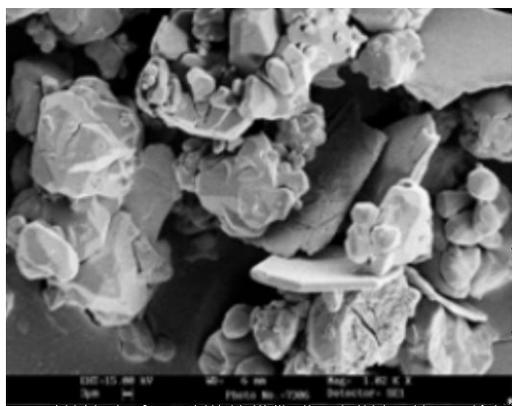


Рис. 1. SEM-изображение комплексной соли.

Содержание, мас%:

TiO_2 – 15,0-18,5, Al_2O_3 – 1,5-5,0

Для разработки технологии комплексных солей авторы использовали сфеновый концентрат, содержащий в качестве минеральной примеси нефелин. Этот факт обуславливает присутствие алюминия в сульфатном титансодержащем растворе, полученном при взаимодействии концентрата с серной кислотой. Из этого раствора проводилась кристаллизация дубителей (Герасимова и др., 2010). В состав дубителей входят соли: аммоний сульфат оксотитана – $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и алюмоаммонийные квасцы – $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Изображение частиц дубителя (СЭМ) и его состав приведены на рис. 1.

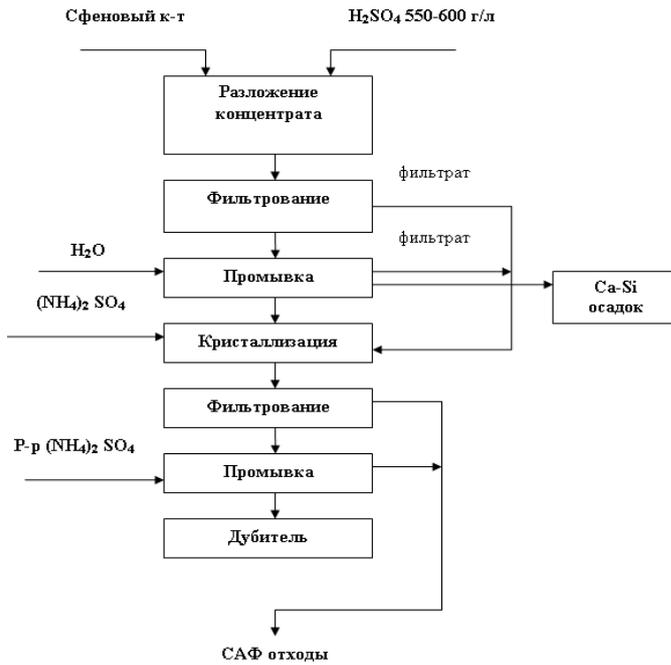


Рис. 2. Принципиальная схема получения дубителей из сфенового концентрата

процессах водоподготовки. Существует ряд отраслей промышленности – мясная, кожевенная, меховая, где квасцы незаменимы. В настоящее время их производство 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. Если же осуществить их производство из дешевого сырья, каким являются жидкие стоки производства титановых дубителей и щелочной алюмосиликатный концентрат – нефелин, то себестоимость их производства будет существенно ниже. Попутное выделение квасцов из жидких отходов технологии дубителей может значительно повысить экономическую эффективность передела. Состав фильтратов приведен в табл. 1.

Таблица 1. Способ получения и состав фильтратов, составляющих САФ

Фильтрат	Содержание, г/л			
	(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

Для проведения исследований фильтрат и промводу смешивали. Получение квасцов проводили путем добавки в раствор САФ расчетного количества нефелина. Количество серной кислоты в растворе соответствовало стехиометрически необходимому для связывания Al₂O₃, Na₂O и K₂O, находящихся в нефелине. Полученную пульпу перемешивали в течение заданного промежутка времени, после чего фильтрованием отделяли остаток. Фильтрат охлаждали и выпавшие при этом квасцы отделяли от маточного раствора на вакуум-фильтре. Далее квасцы очищали от примеси железа перекристаллизацией, которую проводили в противоточном режиме, при котором маточник от 2-й перекристаллизации использовался на стадии 1-ой перекристаллизации.

В результате проведенных исследований были определены оптимальные технологические параметры утилизации СФА, которые приведены ниже:

- концентрация H₂SO₄ в растворе СФА – 13-14 %;
- время контактирования раствора СФА и нефелина – 10 минут;
- температура кристаллизации квасцов 9÷13 °С;
- отношение Ж:Т при перекристаллизации – 0,8÷0,9.

Разработанная технология не может быть причислена к разряду завершённых, поскольку не проработаны вопросы использования (утилизации) технологических отходов. К таким отходам относятся твердые продукты реакции сульфатного разложения сфенового концентрата – CaSO₄+SiO₂·H₂O (Ca-Si-осадок) и сульфато-аммонийные стоки – фильтрат после отделения соли и промвода от её промывки (САФ) – рис. 2.

Вопросы утилизации Ca-Si-осадка освещены в работах (Герасимова, Николаев, 2007; Герасимова, Щукина, 2008). Цель данных исследований заключалась в выборе условий утилизации сульфато-аммонийных стоков (рис. 2).

2. Методы и результаты исследований

Рассмотрено два варианта утилизации САФ.

Вариант 1. Выделение алюмокалиевых квасцов

Алюминиевые квасцы, как известно, имеют те же области применения, что и сульфат алюминия (Запольский, 1981): в производстве текстиля, бумаги, в

Соблюдение в процессе утилизации перечисленных технологических параметров позволяет получить комплексный продукт, состоящий из смеси квасцов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Характеристика квасцов:

- влажность – 10÷14 %;
- 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.

Операция перекристаллизации вводится в технологическую схему по специальным потребностям требованиям по составу (чистоте) квасцов.

Вариант II. Утилизация САФ методом нейтрализации водным раствором аммиака

В связи с неполным осаждением титана в процессе кристаллизации в САФ содержится 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 заключается в следующем. В раствор САФ постепенно при интенсивном перемешивании добавляли 25%-ный раствор аммиака (NH_4OH). Количество аммиака брали из расчета достижения в суспензии pH равного 5-5,5. Суспензию выдерживали в течение 2-3 ч с целью формирования осадка. Осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера через бумажный фильтр "синяя лента" и промывали водой. Отмечено, что цвет влажного осадка был бежевый, влажность его составляла 17,3 %; фильтрат – бесцветный, прозрачный.

Сухой осадок подвергали термообработке. Наблюдается изменение окраски осадка и изменение его веса. Полученные данные:

Температура, °C	Цвет осадка	Потери веса, %
200	светло-коричневый	13,2
550	зеленый	40,0
850	темно-коричневый	16,8

Общие потери веса после сушки и прокаливания – 87,3 %.

Анализ прокаленного осадка проводили с использованием рентгеноспектрометра SPECTROSCAN МАКС-GV. Состав прокаленного при 850 °C осадка, мас. %:

Al_2O_3 – 1,45	SiO_2 – 0,47
P_2O_5 – 4,13	CaO – 0,06
TiO_2 – 29,99	V_2O_5 – 2,76
Cr_2O_3 – 0,415	Fe_2O_3 – 41,5
ZrO_2 – 7,34	Nb_2O_5 – 11,76

Фильтрат, представляющий собой раствор сульфата аммония, упаривали с получением суспензии, содержащей 1000-1200 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и использовали в качестве высаливающего компонента (оборотный сульфат аммония) на операции кристаллизации дубителя.

Кристаллизацию проводили путем введения титансодержащего раствора в суспензию сульфата аммония. Дозирование раствора осуществляли медленно – 1,5-2 ч, при работающей мешалке и при комнатной температуре. Расход компонентов соответствовал их количеству, необходимому для достижения суммарного свободного содержания $[\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_{\text{своб}}$ равного 550-600 г/л. После чего суспензию перемешивали ещё 2 ч и оставляли без перемешивания на 2 ч для формирования кристаллов твердой фазы. Фильтрацию проводили под вакуумом, промывку осадка осуществляли на фильтре насыщенным раствором сульфата аммония при расходе Т:Vж = 1:0,25.

Таблица 2. Условия кристаллизации титановой соли обратным сульфатом аммония

Титановый раствор			$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в упарен. р-ре, г	Фильтрат после высаливания СТА			
Объем, мл	TiO_2 , г/л	H_2SO_4 , г/л		Объем фильтрата, мл	TiO_2 , г/л	H_2SO_4 , г/л	Масса соли, г
390	138,6	484,2	200	470	7,1	266	199
100*	138,6	484,2	100	260	10,6	138,3	31,5

*) раствор сульфата аммония без предварительного упаривания.

Осадок подвергали оптическому анализу, который показал, что он состоит преимущественно из одной фазы – кристаллы соли объединены в достаточно равномерные по размеру агрегаты – около 14 мкм. При прокаливании осадка при температуре 850 °C получили белый порошок. Химический состав прокаленного осадка и, в частности, содержание в нем примесей свидетельствуют о высокой чистоте

титановой соли, что обеспечивает её использование как дубителя, а также в качестве сырья для получения диоксида титана высокой чистоты. При использовании в качестве высаливающего компонента раствора сульфата аммония с более низкой концентрацией – примерно 600 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (без предварительного упаривания) была получена соль, размер агрегатов которой не превышал 7 мкм. Анализ прокаленных образцов соли проводился на рентгеноспектрометре "SPECTROSCAN МАКС-GV", результаты в табл. 3. В этой же таблице приведены показатели основности исследуемых образцов соли.

Таблица 3. Состав прокаленных образцов соли. Размер частиц и основность дубителей

Показатели	Характеристика высаливателя – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		
	Кристаллический	Суспензия – 1000 г/л	Насыщенный раствор
Размер частиц, мкм	15-20	12-14	5-7
Основность, %	44,0	40,6	38,9
TiO ₂	98,0	99,0	98,7
Al ₂ O ₃	0,25	0,15	0,20
P ₂ O ₅	0,25	0,22	0,18
Fe ₂ O ₃	0,11	0,10	0,10
Nb ₂ O ₅	0,40	0,47	0,45

Химический состав прокаленного осадка также свидетельствует о высокой чистоте титановой соли, и подтверждает возможность её использования как дубителя, а также в качестве сырья для получения другой титаносодержащей продукции (диоксид титана, титанофосфатные сорбенты, катализаторы) (Герасимова, Маслова, 2011).

3. Заключение

Таким образом, установлено, что из сульфато-аммонийных растворов – жидких стоков технологии дубителя – может быть получен высаливающий компонент в виде суспензии с концентрацией сульфата аммония – 1000-1200 г/л или в виде насыщенного раствора. Показано, что суспензию можно использовать в обороте на операции кристаллизации дубителя вместо кристаллического реагента. Свойства дубителя при этом практически не изменяются. Проведенные исследования позволяют осуществлять технологический процесс получения титанового дубителя по малоотходному варианту.

Литература

- Герасимова Л.Г., Маслова М.В. Гидроксиды титана и композиции на их основе. М., ООО "Издательство ЛКМ-пресс", 88 с., 2011.
- Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Николаев А.И. Способ переработки сфенового концентрата. Патент 2394768 РФ, ИХТРЭМС КНЦ РАН. №2009100535/15; Опубл. 20.07.2010, Бюл. № 20, 2010.
- Герасимова Л.Г., Николаев А.И. Утилизация твёрдых отходов производства с получением пигментов и других неорганических материалов. *Экология промышленного производства*, № 2, с.34-43, 2007.
- Герасимова Л.Г., Щукина Е.С. Отходы обогащения апатито-нефелиновых руд – сырье для производства строительных материалов. *Лакокрасочная промышленность*, № 4, с.22-25, 2008.
- Запольский А.К. Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья. Киев, Наукова Думка, 208 с., 1981.
- Метелкин А.И., Русакова Н.Т. Титановое дубление. М., *Легкая индустрия*, 128 с., 1980.
- Николаев А.И. Переработка нетрадиционного титаносодержащего сырья Кольского полуострова. *Апатиты, КНЦ РАН*, 116 с., 1991.
- Плешаков Ю.В., Алексеев А.И., Брыляков Ю.Е., Николаев А.И. Технология комплексного обогащения хвостов нефелиновой флотации. *Обогащение руд*, № 2, с.15-17, 2004.
- Федоров С.Г., Николаев А.И., Брыляков Ю.Е., Герасимова Л.Г., Васильева Н.Я. Химическая переработка минеральных концентратов Кольского полуострова. *Апатиты, КНЦ РАН*, 196 с., 2003.