



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01B 17/901 (2019.08); C01G 23/0475 (2019.08); C01G 23/053 (2019.08); C01G 23/08 (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2018143400, 07.12.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.12.2018

Дата регистрации:
17.12.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.12.2018

(45) Опубликовано: 17.12.2019 Бюл. № 35

Адрес для переписки:

620002, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул.
Мира, 19, Центр интеллектуальной
собственности, Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Рычков Владимир Николаевич (RU),
Кириллов Евгений Владимирович (RU),
Кириллов Сергей Владимирович (RU),
Машковцев Максим Алексеевич (RU),
Берескина Полина Анатольевна (RU),
Буйначев Сергей Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2651019 C2, 22.03.2018. RU
2349549 C2, 20.03.2009. SU 1451097 A1,
15.01.1989. US 5682593 A, 28.10.1997. US 4499058
A, 12.02.1985.

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ГИДРОЛИЗНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к неорганической химии и может быть использовано в бумажной, лакокрасочной, пищевой и строительной промышленности. Для переработки гидролизной серной кислоты осуществляют экстракцию из нее скандия на экстрагенте, состоящем из смеси Ди2ЭГФК и ТБФ. Промывают насыщенный экстрагент раствором H_2SO_4 50-200 г/дм³ и H_2O_2 5-20 г/дм³, рекстрагируют скандий раствором, состоящим из смеси NaOH и Na_2CO_3 . Проводят сорбцию серной кислоты из рафината экстракции скандия на низкоосновном поликонденсационном анионите. Десорбируют серную кислоту водой. Проводят сорбцию титана из маточника сорбции серной кислоты низкоосновным полимеризационным анионитом. Десорбируют титан раствором соляной кислоты HCl 100 г/дм³

с получением десорбата, который направляют на получение диоксида титана путем осаждения гидратированного оксида титана введением десорбата при поддержании постоянного значения pH 4-6 за счет введения водного раствора аммиака. Выдерживают полученную суспензию гидратированного оксида титана при перемешивании. Суспензию фильтруют. Полученный осадок сушат при температуре от 100 до 120°C до постоянной массы осадка и проводят обжиг при температуре от 200 до 900°C. Обеспечивается повышение эффективности переработки гидролизной серной кислоты с получением в качестве продукта высокодисперсного нанокристаллического диоксида титана и увеличение чистоты получаемых продуктов. 3 ил., 5 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C01B 17/901 (2019.08); *C01G 23/0475* (2019.08); *C01G 23/053* (2019.08); *C01G 23/08* (2019.08)(21)(22) Application: **2018143400, 07.12.2018**(24) Effective date for property rights:
07.12.2018Registration date:
17.12.2019

Priority:

(22) Date of filing: **07.12.2018**(45) Date of publication: **17.12.2019 Bull. № 35**

Mail address:

**620002, Sverdlovskaya obl., g. Ekaterinburg, ul.
Mira, 19, Tsentr intellektualnoj sobstvennosti,
Marks T.V.**

(72) Inventor(s):

**Rychkov Vladimir Nikolaevich (RU),
Kirillov Evgenij Vladimirovich (RU),
Kirillov Sergej Vladimirovich (RU),
Mashkovtsev Maksim Alekseevich (RU),
Bereskina Polina Anatolevna (RU),
Bujnachev Sergej Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal State Autonomous Educational
Institution of Higher Education Ural Federal
University named after the first President of
Russia B.N.Yeltsin (RU)**(54) **METHOD OF PROCESSING HYDROLYTIC SULFURIC ACID**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to inorganic chemistry and can be used in paper, paint-and-varnish, food and construction industries. For hydrolysis sulfuric acid processing, extraction of scandium from it is carried out on an extractant consisting of a mixture of Di2EHPA and TBP. Saturated extractant is washed with solution H_2SO_4 50–200 g/dm³ and H_2O_2 5–20 g/dm³, re-extraction of scandium with a solution consisting of a mixture of NaOH and Na_2CO_3 . Sulfuric acid is sorbed from scandium extraction raffinate on a low-basic polycondensation anion exchanger. Sulfuric acid is desorbed by water. Titanium is sorbed from quaternary element of sorption of sulfuric acid by low-basic

polymerisation anionite. Titanium is desorbed with hydrochloric acid HCl solution 100 g/dm³ to obtain a strippant, which is directed to obtain titanium dioxide by depositing hydrated titanium oxide by adding a strippant while maintaining a constant pH of 4–6 by introducing an aqueous solution of ammonia. Obtained suspension of hydrated titanium oxide is held while stirring. Suspension is filtered. Obtained residue is dried at temperature of 100–120 °C to a constant mass of the precipitate and baked at temperature of 200–900 °C.

EFFECT: higher efficiency of processing hydrolytic sulfuric acid with production of highly dispersed nanocrystalline titanium dioxide as product and higher purity of produced products.

1 cl, 3 dwg, 5 ex

Изобретение относится к переработке отходов производства диоксида титана сульфатным способом с получением высокодисперсного нанокристаллического диоксида титана для потенциального применения в бумажной, лакокрасочной, пищевой и строительной промышленности.

5 Одним из отходов производства диоксида титана сернокислотный способ является гидролизная серная кислота (ГСК). Гидролизную серную кислоту после концентрирования нельзя возвращать в производственный цикл из-за присутствующей в ней большого количества примесей и взвеси гидроксида титана, которая может стать причиной преждевременного гидролиза технологических растворов. Представляет
10 существенный практический интерес разработка технологий комплексной переработки ГСК с получением разнообразных товарных продуктов, в первую очередь высокодисперсного нанокристаллического диоксида титана.

Большинство существующих способов переработки ГСК предполагают либо ее утилизацию, либо возвращение в производственный цикл производства диоксида титана
15 сернокислотным методом, либо частичную переработку с получением регенерированной кислоты и концентратов скандия и титана. Настоящее изобретение нацелено на разработку комплексной технологии переработки гидролизной серной кислоты с получением высокодисперсного нанокристаллического диоксида титана.

Наиболее близким аналогом по совокупности существенных признаков к заявляемому
20 изобретению является способ переработки жидких отходов производства диоксида титана [Патент RU2651019, приор. от 19.09.2016, опубл. 18.04.2018, МПК C01G25/00 и др.], авторы Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Кириллов С.В., Буньков Г.М., Боталов М.С., Смирнов А.Л., Машковцев М.А., Смышляев Д.В., включающий в себя экстракцию скандия из гидролизной серной кислоты на экстрагенте состоящем из смеси Ди2ЭГФК
25 и ТБФ с получением насыщенного экстрагента и рафината экстракции, промывку насыщенного экстрагента раствором серной кислоты H_2SO_4 50-200 г/дм³ и перекиси водорода H_2O_2 5-20 г/дм³, реэкстракцию скандия раствором, состоящим из смеси NaOH и Na_2CO_3 , с получением концентрата скандия, сорбцию серной кислоты на
30 низкоосновном поликонденсационном анионите, сорбцию титана из маточника сорбции серной кислоты на низкоосновном полимеризационном анионите с последующей десорбцией титана раствором серной кислоты H_2SO_4 50-200 г/дм³ и перекиси водорода H_2O_2 5-20 г/дм³. Десорбат отправляют на основное производство.

35 Недостатком описанного способа является отсутствие возможности прямого получения высокодисперсного нанокристаллического диоксида титана из десорбата сорбции титана ввиду большого содержания серной кислоты и высокого уровня загрязнения кремнием.

40 В основу изобретения положена задача создания эффективного комплексного технологического процесса переработки гидролизной серной кислоты с получением высокодисперсного нанокристаллического диоксида титана.

При этом, техническим результатом заявляемого изобретения является повышение комплексности переработки ГСК с получением в качестве продукта высокодисперсного нанокристаллического диоксида титана и увеличение чистоты получаемых продуктов.
45

Заявляемый технический результат достигается тем, что в способе переработки гидролизной серной кислоты, согласно изобретению, десорбцию титана из низкоосновного полимеризационного анионита ведут при помощи водного раствора

соляной кислоты с концентрацией 100-200 г/дм³ с получением десорбированного низкоосновного полимеризационного анионита, который повторно направляют на операцию сорбции титана, и десорбата, который в свою очередь направляют на получение высокодисперсного нанокристаллического диоксида титана путем формирования реакционного объема из дистиллированной воды, введения полученного десорбата в реакционный объем при перемешивании и при поддержании постоянного значения pH реакционного объема на уровне от 4 до 6 включительно за счет контролируемого введения в реакционный объем водного раствора аммиака с массовой концентрацией 5-25%, отделения образовавшегося осадка, отмывки осадка дистиллированной водой, сушки и термообработки.

Использование соляной кислоты для десорбции титана из низкоосновного поликонденсационного анионита имеет преимущество над десорбцией смесью серной кислоты и раствора пероксида водорода, такие как:

- снижение степени десорбции кремния, что позволяет получать высокодисперсный нанокристаллический диоксид титана без дополнительной очистки раствора от кремния;
- формирование солевого фона, благоприятного для формирования высокодисперсного нанокристаллического диоксида титана на стадии осаждения в условиях постоянного значения pH реакционного объема;
- снижение степени загрязнения высокодисперсного нанокристаллического диоксида примесями сульфат-ионов.

Для получения высокодисперсного нанокристаллического диоксида титана из десорбата авторами предложено проводить гидролиз хлорсодержащих солей титана в условиях постоянного значения pH на уровне от 4 до 6 единиц, что соответствует области изоэлектрической точки гидратированного оксида титана. Авторы изобретения исходили из того, что образующиеся в процессе гидролиза зародыши гидратированного оксида титана взаимодействуют с дисперсионной средой с образованием двойного электрического слоя. Образование двойного электрического слоя вызвано преимущественной адсорбцией на поверхности образующихся частиц гидроксил-ионов и ионов гидроксония, которая в свою очередь определяется уровнем pH дисперсионной среды. Организация процесса гидролиз солей титана в условиях постоянного значения pH на уровне 4-6 единиц позволяет получать частицы с минимальной преимущественной адсорбцией ионов на поверхности частиц, что определяет пониженный уровень захвата примесей и агрегации частиц в процессе сушки и последующей термической обработки осадка. Предложенный подход оказывается еще более эффективным в условиях повышенного солевого фона, вызванного присутствием в десорбате большого количества соляной кислоты, нейтрализация которой приводит к образованию большого количества хлорида аммония.

Для переработки гидролизной серной кислоты с получением высокодисперсного нанокристаллического диоксида титана гидролизная серная кислота приводится в контакт с экстрагентом состоящим из смеси Ди2ЭГФК и ТБФ с получением насыщенного экстрагента и рафината экстракции скандия. Промывка насыщенного экстрагента осуществляется раствором серной кислоты H₂SO₄ 50-200 г/дм³ и перекиси водорода H₂O₂ 5-20 г/дм³. Промытый от примесей экстрагент приводится в контакт с раствором, состоящим из смеси NaOH и Na₂CO₃ для реэкстракции скандия. Продуктом реэкстракции скандия является концентрат скандия.

Рафинат экстракции скандия направляется на операцию извлечения из него серной кислоты путём её сорбции на низкоосновном поликонденсационном анионите.

Продуктами данной операции являются маточник сорбции серной кислоты и насыщенный низкоосновный поликонденсационный анионит. Насыщенный низкоосновный поликонденсационный анионит направляют на операцию десорбции водой с получением десорбированного низкоосновного поликонденсационного анионита, который, повторно, направляют на операцию сорбции серной кислоты и десорбата.

Маточник сорбции серной кислоты направляют на сорбцию титана низкоосновным полимеризационным анионитом. Продуктами данной операции являются маточника сорбции титана и насыщенный низкоосновный полимеризационного анионит.

Насыщенный низкоосновный полимеризационный анионит направляют на операцию десорбции соляной кислотой HCl с концентрацией $100\text{--}200\text{ г/дм}^3$ с получением десорбированного низкоосновного полимеризационного анионита, который, повторно, направляют на операцию сорбции титана и десорбата.

Десорбат с операции сорбции титана направляют на получение высокодисперсного нанокристаллического диоксида титана. С этой целью формируют реакционный объем из дистиллированной воды и осуществляют осаждение гидратированного оксида титана путём введения десорбата с операции сорбции титана в реакционный объем при перемешивании и при поддержании постоянного значения pH реакционного объема на уровне от 4 до 5 включительно за счет контролируемого введения в реакционный объем водного раствора аммиака с концентрацией $5\text{--}25\text{ г/дм}^3$. После завершения стадии осаждения проводят выдержку полученной суспензии гидратированного оксида титана при перемешивании. Далее проводят фильтрацию суспензии гидратированного оксида титана, промывку гидратированного диоксида титана, сушку и обжиг промытого осадка. Предпочтительно, сушку проводить при температуре от 100 до 120°C до постоянной массы осадка. Обжиг осадка может проводиться при температуре от 200 до 900°C .

Осуществление заявляемого способа подтверждается фигурами и следующими примерами.

Пример 1.

Гидролизную серную кислоту приводили в контакт с экстрагентом, содержащим $\text{Ди2ЭГФК:ТБФ } 1:3$. Насыщенный экстрагент отмывали раствором серной кислоты с концентрацией 100 г/дм^3 и перекиси водорода с концентрацией 10 г/дм^3 . Отмытый экстрагент реэкстрагировали щелочным агентом с содержанием $\text{NaOH:Na}_2\text{CO}_3\text{ } 1:3$.

Рафинат экстракции скандия пропускали через стеклянную колонку диаметром 10 мм и высотой 30 мм заполненную низкоосновным поликонденсационным анионитом, со скоростью 3 объёма раствора через объём анионита в час. После этого, маточник сорбции кислоты, пропускали через колонку диаметром 10 мм и высотой 30 мм , заполненную низкоосновным полимеризационным анионитом, со скоростью 25 объёмов раствора через объём анионита в час. Далее, через колонку с насыщенным низкоосновным полимеризационным анионитом пропускали раствор соляной кислоты с концентрацией 100 г/дм^3 . Полученные растворы проанализировали на содержание основных компонентов. Результаты анализов представлены на фиг. 1. Из данных видно, что в результате операции сорбции/десорбции на низкоосновном полимеризационном анионите удаётся получить чистый солянокислый раствор титана, пригодный для получения высокодисперсного нанокристаллического диоксида титана.

Для получения высокодисперсного нанокристаллического диоксида титана в

химический стакан отбирают 0,5 дм³ солянокислый раствор титана, полученного на предыдущей стадии. Далее готовят водный раствор аммиака с массовой концентрацией 10%. Для этого в химический стакан вводят 0,3 дм³ концентрированного раствора аммиака (массовая концентрация 24%) и 0,4 дм³ дистиллированной воды. После смешения компонентов получают водный раствор аммиака. Для осуществления осаждения нанокристаллического диоксида титана в реактор, снабженный мешалкой и датчиком pH вводят 0,5 дм³ дистиллированной воды. Далее при помощи перистальтических насосов проводят контролируемое дозированное введение солянокислого раствора титана и водного раствора аммиака в реакционный объём при перемешивании, причем значение pH в реакционном объеме поддерживается в диапазоне от 4 до 6 за счет балансировки скоростей введения обоих растворов. После введения всего объема общего солянокислого раствора титана полученную суспензию выдерживают в течение 2 часов, проводят фильтрацию суспензии, полученный осадок помещают в сушильный шкаф, сушку осадка проводят при температуре 100⁰С в течение 12 часов. После этого осадок обжигают в муфельной печи при температуре 600⁰С в течение 2 часов.

После обжига проводят определение доли частиц с размером менее 1 мкм по ГОСТ 9808-84 и определение фазового состава и размера области когерентного рассеяния при помощи метода рентгеновской дифракции. На фиг. 2 представлены результаты определения характеристик диоксида титана, полученных по примеру 1, 2 и 3.

Пример 2 (сравнительный).

Синтез диоксида титана из гидролизной кислоты проводили также, как и описано в примере 1, только значение pH в реакционном объеме в процессе осаждения поддерживается в диапазоне от 3 до 4.

Пример 3 (сравнительный).

Синтез диоксида титана из гидролизной кислоты проводили также, как и описано в примере 1, только значение pH в реакционном объеме в процессе осаждения поддерживается в диапазоне от 6 до 7.

Пример 4 (сравнительный).

Синтез диоксида титана из гидролизной кислоты проводили также, как и описано в примере 1, только осаждение гидратированного оксида титана вели путем приливания водного раствора аммиака с концентрацией 10 г/л в солянокислый раствор титана при перемешивании.

Пример 5 (сравнительный).

Гидролизную серную кислоту приводили в контакт с экстрагентом, содержащим Ди₂ЭГФК:ТБФ 1:3. Насыщенный экстрагент отмывали раствором серной кислоты с

концентрацией 100 г/дм³ и перекиси водорода с концентрацией 10 г/дм³. Отмытый экстрагент реэкстрагировали щелочным агентом с содержанием NaOH:Na₂CO₃ 1:3.

Рафинат экстракции скандия пропускали через стеклянную колонку диаметром 10 мм и высотой 30 мм заполненную низкоосновным поликонденсационным анионитом, со скоростью 3 объёма раствора через объём анионита в час. После этого, маточник сорбции кислоты, пропускали через колонку диаметром 10 мм и высотой 30 мм, заполненную низкоосновным полимеризационным анионитом, со скоростью 25 объёмов раствора через объём анионита в час. Далее, через колонку с насыщенным низкоосновным полимеризационным анионитом пропускали раствор серной кислоты

с концентрацией 100 г/дм³ и концентрацией перекиси водорода 10 г/дм³. Полученные растворы анализируют на содержание основных компонентов. Состав раствора приведен на фиг. 3. Для получения диоксида титана в химический стакан отбирают 0,5 дм³ сернокислого раствора титана, полученного на предыдущей стадии. Далее готовят водный раствор аммиака с массовой концентрацией 10 %. Для этого в химический стакан вводят 0,3 дм³ концентрированного раствора аммиака (массовая концентрация 24%) и 0,4 дм³ дистиллированной воды. После смешения компонентов получают водный раствор аммиака. Для осуществления осаждения диоксида титана в сернокислый раствор титана при перемешивании вливают водный раствор аммиака. После введения всего объема водного раствора аммиака полученную суспензию выдерживают в течение 2 часов, проводят фильтрацию и обработку осадка также, как и в примере 1.

(57) Формула изобретения

Способ переработки гидролизной серной кислоты, включающий экстракцию скандия из гидролизной серной кислоты на экстрагенте, состоящем из смеси Ди2ЭГФК и ТБФ, промывку насыщенного экстрагента раствором серной кислоты H₂SO₄ 50-200 г/дм³ и перекиси водорода H₂O₂ 5-20 г/дм³, реэкстракцию скандия раствором, состоящим из смеси NaOH и Na₂CO₃, сорбцию серной кислоты из рафината экстракции скандия на низкоосновном поликонденсационном анионите при объемном соотношении рафинат экстракции скандия:низкоосновный поликонденсационный анионит (1-3):1, десорбцию серной кислоты водой при объемном соотношении насыщенный низкоосновный поликонденсационный анионит:вода 1:(1-3), сорбцию титана из маточника сорбции серной кислоты низкоосновным полимеризационным анионитом при объемном соотношении низкоосновный полимеризационный анионит:маточник сорбции серной кислоты 1:(5-20), десорбцию титана, отличающийся тем, что операцию десорбции титана ведут раствором соляной кислоты HCl 100 г/дм³ с получением десорбата, который направляют на получение диоксида титана путем формирования реакционного объема из дистиллированной воды и осуществления осаждения гидратированного оксида титана путём введения десорбата в реакционный объем при перемешивании и при поддержании постоянного значения pH реакционного объема на уровне от 4 до 6 включительно за счет контролируемого введения в реакционный объем водного раствора аммиака, последующей выдержки полученной суспензии гидратированного оксида титана при перемешивании, фильтрации суспензии гидратированного оксида титана, промывки гидратированного диоксида титана, сушки при температуре от 100 до 120°C до постоянной массы осадка и обжига от 200 до 900°C.

	H ₂ SO ₄	HCl	Fe	Ti	Si
Концентрация в маточнике сорбции серной кислоты г/дм ³	20	0	39	5	1
Концентрация в десорбате г/дм ³	0	100	0,1	35	0,1

Фиг. 1

	Доля частиц с размером менее 1 мкм, %	Размер ОКР, Å	Фазовый состав	
Пример 1	94	27	анатаз	
Пример 2	60	29	анатаз+рутил	
Пример 3	48	24	анатаз	
Пример 4	45	24	анатаз+рутил	
Пример 5	37	20	анатаз	

Фиг. 2

	H ₂ SO ₄	Fe	Ti	Si
Концентрация в маточнике сорбции серной кислоты г/дм ³	20	39	5	1
Концентрация в десорбате г/дм ³	100	0,1	25	1

Фиг. 3