



(51) МПК  
*C14C 3/04* (2006.01)  
*C14C 3/00* (2006.01)  
*C01G 23/00* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012100281/13, 10.01.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 10.01.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.01.2012

(45) Опубликовано: 10.06.2013 Бюл. № 16

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2085591 C1, 27.07.1997. RU 2057184 C1, 27.03.1996. RU 94030776 A1, 10.06.1996. US 3852431 A1, 03.12.1974.

Адрес для переписки:

184209, Мурманская обл., г. Апатиты,  
 Академгородок, 26а, ФГБОУ науки  
 ИХТРЭМС им. И.В. Тананаева КНЦ РАН,  
 патентный отдел, В.П. Ковалевскому

(72) Автор(ы):

Герасимова Лидия Георгиевна (RU),  
 Николаев Анатолий Иванович (RU),  
 Маслова Марина Валентиновна (RU),  
 Богомолов Владимир Георгиевич (RU),  
 Кленовская Наталья Викторовна (RU),  
 Галушкина Татьяна Алексеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
 учреждение науки Институт химии и  
 технологии редких элементов и  
 минерального сырья им. И.В. Тананаева  
 Кольского научного центра Российской  
 академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНОВОГО ДУБИТЕЛЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии минеральных дубителей и может быть использовано при получении титанового дубителя из титаносодержащего сырья, в частности из гидроксида титана. Берут гидроксид титана, содержащий 30-80%  $TiO_2$ , смешивают его с сульфатом аммония при массовом отношении 1:0,05-0,2 в расчете на  $TiO_2$  и обрабатывают полученную смесь серной кислотой с концентрацией 600-800 г/л  $H_2SO_4$  с переводом титана в раствор. В титановый раствор вводят сульфат аммония при массовом отношении  $TiO_2:(NH_4)_2SO_4=1:3,5-5,5$  с осаждением двойной соли сульфата

титанила и аммония. Осадок отделяют фильтрацией и промывают насыщенным раствором сульфата аммония с концентрацией 400-450 г/л. В результате получают целевой продукт - титановый дубитель, и фильтрат, содержащий сульфат аммония, который можно использовать на операции введения в титановый раствор сульфата аммония. Способ позволяет получить из гидроксида титана титановый дубитель при повышенном (94,7-97,6% по  $TiO_2$ ) извлечении титана и пониженном содержании в нем примесей железа (0,01-0,025%  $Fe_2O_3$ ). Способ является менее энергоемким, экологичным и характеризуется пониженным расходом сульфата аммония. 2 з.п. ф-лы, 4 пр.

RU 2 484 143 C1

RU 2 484 143 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C14C 3/04* (2006.01)  
*C14C 3/00* (2006.01)  
*C01G 23/00* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2012100281/13, 10.01.2012**

(24) Effective date for property rights:  
**10.01.2012**

Priority:

(22) Date of filing: **10.01.2012**

(45) Date of publication: **10.06.2013 Bull. 16**

Mail address:

**184209, Murmanskaja obl., g. Apatity,  
Akademgorodok, 26a, FGBOU nauki IKhTREhMS  
im. I.V. Tananaeva KNTs RAN, patentnyj otdel,  
V.P. Kovalevskomu**

(72) Inventor(s):

**Gerasimova Lidija Georgievna (RU),  
Nikolaev Anatolij Ivanovich (RU),  
Maslova Marina Valentinovna (RU),  
Bogomolov Vladimir Georgievich (RU),  
Klenovskaja Natal'ja Viktorovna (RU),  
Galushkina Tat'jana Alekseevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe  
uchrezhdenie nauki Institut khimii i tekhnologii  
redkikh ehlementov i mineral'nogo syr'ja im.  
I.V. Tananaeva Kol'skogo nauchnogo tsentra  
Rossijskoj akademii nauk (IKhTREhMS KNTs  
RAN) (RU)**

**(54) METHOD OF PRODUCING TITANIUM TANNING AGENT**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: titanium hydroxide containing 30-80% TiO<sub>2</sub> is mixed with ammonium sulphate in weight ratio of 1:0.05-0.2 with respect to TiO<sub>2</sub> and the obtained mixture is treated with sulphuric acid with concentration of 600-800 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with transfer of titanium into the solution. Ammonium sulphate is added to the titanium solution in weight ratio TiO<sub>2</sub>:(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=1:3.5-5.5 to precipitate a double salt of ammonium and titanium sulphate. The precipitate is separated by filtering and washed with

saturated ammonium sulphate solution with concentration of 400-450 g/l. The end product is obtained - a titanium tanning agent and a filtrate which contains ammonium sulphate which can be used when adding ammonium sulphate to the titanium solution. The method enables to obtain a titanium tanning agent from titanium hydroxide with high (94.7-97.6% TiO<sub>2</sub>) extraction of titanium and low content of iron impurities (0.01-0.025% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

EFFECT: method is less energy-consuming, cheap and is characterised by low consumption of ammonium sulphate.

3 cl, 4 ex

Изобретение относится к технологии минеральных дубителей и может быть использовано при получении титанового дубителя из титаносодержащего сырья, в частности из гидроксида титана.

5 При получении дубителей из титаносодержащего сырья путем его сернокислотной обработки возникает проблема чистоты дубителей, экологичности и экономичности применяемой технологии. Используемое титаносодержащее сырье: перовскит, лопарит, титановая стружка, растворы четырехвалентного титана и т.п., содержит ряд вредных для дубления примесей в виде оксидов железа, ниобия, редкоземельных и некоторых  
10 радиоактивных элементов, например тория. Известные способы, как правило, многостадийны и энергозатратны. Реализация их сопровождается образованием экологически вредных стоков.

Известен способ получения титанового дубителя (см. а.с. 668878 СССР, МКИ<sup>2</sup> C01G 23/06, 1979), заключающийся в том, что в исходный сернокислый железосодержащий  
15 раствор вводят перекись водорода до остаточного содержания закисного железа 0,2-1,0 г/л FeO, а затем проводят высаливание сульфата титанила и аммония введением в раствор сульфата аммония и серной кислоты. Соль промывают раствором сульфата аммония с получением продукта, используемого в качестве дубителя. Содержание  
20 железа в нем - 0,04 мас.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Недостатками данного способа являются относительно невысокая степень извлечения титана в дубитель из раствора по причине повышенной концентрации в нем железа, а полученный дубитель содержит нежелательное количество примесей.  
25 Используемая в качестве окислителя железа перекись водорода является взрывоопасным и дорогим реагентом. Кроме того, способ характеризуется повышенным расходом сульфата аммония в силу отсутствия его рециклирования. При осуществлении способа образуется большое количество кислых стоков, что снижает его экологичность.

Известен также принятый в качестве прототипа способ получения титанового дубителя (см. а.с. 234598 СССР, МКИ C14C 3/00, 1972, бюл. №20), включающий  
30 обработку титаносодержащего сырья - лопаритового концентрата, смесью серной кислоты и сульфата аммония с получением спека и последующее выщелачивание его водой с переводом титана в раствор, из которого введением сульфата аммония и  
35 серной кислоты высаливают двойную соль сульфата титанила и аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiO(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Полученную соль промывают на центрифуге раствором, содержащим 350 г/л серной кислоты и 200 г/л сульфата аммония, и дополнительно раствором-консервантом, содержащим сульфат аммония в количестве 300-400 г/л, с  
40 получением титанового дубителя. Степень извлечения титана из сырья в двойную соль сульфата титанила и аммония составляет 86% по TiO<sub>2</sub>. Содержание в дубителе примесей, мас.%: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,037, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 0,03, нерастворимый остаток - 0,2.

Известный способ характеризуется недостаточным извлечением титана из сырья в конечный продукт и наличием примесей, ухудшающих качество дубителя, что  
45 ограничивает области его использования. Способ характеризуется повышенным расходом сульфата аммония и серной кислоты в силу отсутствия их рециклирования, а также наличием нерастворимого остатка в виде кальциевого кека, являющегося отвальным продуктом, что снижает экологичность способа. Кроме того, способ  
50 является энергоемким в связи с промежуточным получением титаносодержащего спека и его выщелачиванием.

Настоящее изобретение направлено на достижение технического результата, заключающегося в повышении степени извлечения титана из титаносодержащего сырья

и снижении содержания в дубителе примесей, преимущественно железа, с расширением сырьевой базы получения дубителя и снижением энергоемкости способа. Технический результат заключается также в сокращении расхода сульфата аммония и повышении экологичности способа.

5 Технический результат достигается тем, что в способе получения титанового дубителя, включающем сернокислотную обработку титансодержащего сырья, перевод титана в раствор, введение в титановый раствор сульфата аммония с осаждением и отделением двойной соли сульфата титанила и аммония, промывку соли раствором  
10 сульфата аммония с получением целевого продукта и фильтрата, содержащего сульфат аммония, согласно изобретению в качестве титансодержащего сырья берут гидроксид титана, содержащий 30-80%  $TiO_2$ , смешивают его с сульфатом аммония при массовом отношении 1:0,05-0,2 в расчете на  $TiO_2$  и обрабатывают полученную смесь  
15 серной кислотой с концентрацией 600-800 г/л  $H_2SO_4$ , сульфат аммония вводят в титановый раствор при массовом отношении  $TiO_2:(NH_4)_2SO_4=1:3,5-5,5$ , а промывку соли ведут насыщенным раствором сульфата аммония.

Достижению технического результата способствует то, что промывку двойной соли сульфата титанила и аммония осуществляют раствором сульфата аммония с  
20 концентрацией 400-450 г/л.

Достижению технического результата способствует также то, что фильтрат, содержащий сульфат аммония, возвращают на операцию введения в титановый раствор сульфата аммония.

25 Существенные признаки заявленного изобретения, определяющие объем правовой охраны и достаточные для получения вышеуказанного технического результата, выполняют функции и соотносятся с результатом следующим образом.

Использование в качестве титансодержащего сырья гидроксида титана, содержащего 30-80%  $TiO_2$ , обеспечивает высокую степень извлечения титана в раствор  
30 и снижение содержания в дубителе примесей железа и других примесей, входящих в состав титансодержащего сырья, а также расширяет сырьевую базу получения дубителя и снижает энергоемкость в связи с отсутствием операции получения титансодержащего спека и его выщелачивания. Использование гидроксида титана, содержащего менее 30%  $TiO_2$ , приводит к снижению извлечения титана из  
35 титансодержащего сырья, а использование гидроксида титана с содержанием более 80%  $TiO_2$  не обеспечивает полноту растворения его в серной кислоте, что также снижает извлечение титана.

Смешивание гидроксида титана с сульфатом аммония при массовом отношении 1:  
40 0,05-0,2 в расчете на  $TiO_2$  позволяет получить гомогенную смесь, которая более интенсивно растворяется при сернокислотной обработке, что обеспечивает высокое извлечение титана. При содержании сульфата аммония в смеси менее 0,05 не обеспечивается полное растворение гидроксида титана в серной кислоте, что снижает  
45 извлечение титана из титансодержащего сырья, а содержание сульфата аммония более 0,2 приводит к получению нестабильных растворов титана, что также снижает извлечение титана.

Обработка смеси серной кислотой с концентрацией 600-800 г/л  $H_2SO_4$  обеспечивает высокую степень извлечения титана из титансодержащего сырья и получение  
50 стабильного раствора. Обработка серной кислотой с концентрацией менее 600 г/л снижает извлечение титана из титансодержащего сырья из-за неполного перехода титана в раствор, а при концентрации более 800 г/л получают нестабильные растворы титана, что снижает степень извлечения титана.

Введение сульфата аммония в титановый раствор при массовом отношении  $\text{TiO}_2:(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=1:3,5-5,5$  создает условия кристаллизации соли, при которых получают дубитель с низким содержанием примесей. Снижение количества сульфата аммония по отношению к  $\text{TiO}_2$  менее 3,5 приводит к повышению содержания примесей, а количество сульфата аммония по отношению к  $\text{TiO}_2$  более 5,5 ведет к осаждению сульфата аммония совместно с двойной солью, что повышает его содержание в дубителе в качестве нежелательной примеси.

Промывка двойной соли сульфата титанила и аммония насыщенным раствором сульфата аммония обеспечивает удаление из соли маточного раствора, содержащего примеси, и стабилизирует структуру дубителя.

Совокупность вышеуказанных признаков необходима и достаточна для достижения технического результата изобретения, заключающегося в повышении степени извлечения титана из титансодержащего сырья и снижении содержания в дубителе примесей железа и других примесей, входящих в состав титансодержащего сырья, с расширением сырьевой базы получения дубителя и снижением энергоемкости способа.

В частных случаях осуществления изобретения предпочтительны следующие конкретные операции и режимные параметры.

Промывка двойной соли сульфата титанила и аммония раствором сульфата аммония с концентрацией 400-450 г/л устраняет возможность частичного растворения двойной соли, что исключает потери дубителя и обеспечивает стабильность его свойств. При концентрации раствора сульфата аммония ниже 400 г/л соль частично растворяется и потери дубителя, повышаются, а при концентрации выше 450 г/л из раствора выделяется кристаллический сульфат аммония, что ухудшает свойства дубителя.

Возврат фильтрата, содержащего сульфата аммония, на операцию введения в титановый раствор сульфата аммония позволяет сократить расход сульфата аммония и снижает количество вредных стоков, что повышает экологичность способа.

Вышеуказанные частные признаки изобретения позволяют осуществить способ в оптимальном режиме при сокращении расхода сульфата аммония и повышении экологичности способа.

Сущность предлагаемого способа и достигаемые результаты более наглядно могут быть проиллюстрированы следующими примерами.

Пример 1. Берут гидроксид титана в количестве 1 кг с содержанием 80 мас.%  $\text{TiO}_2$  и 0,5 мас.% примесей железа в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , смешивают его со 160 г сульфата аммония (массовое отношение 1:0,2 в расчете на  $\text{TiO}_2$ ) и обрабатывают полученную смесь 4 л серной кислоты с концентрацией 800 г/л с переводом титана в раствор. В раствор добавляют 4 л воды и вводят 3,55 кг сульфата аммония при массовом отношении  $\text{TiO}_2:(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=1:4,5$  с осаждением двойной соли сульфата титанила и аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Осадок отделяют фильтрацией и промывают насыщенным раствором сульфата аммония с концентрацией 400 г/л. Получают 3,88 кг целевого продукта - титанового дубителя и 8 л фильтрата, содержащего 300 г/л сульфата аммония. Дубитель содержит, мас. %: 19,8  $\text{TiO}_2$ , 0,025  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и имеет основность 40,5%. Извлечение титана в дубитель из гидроксида титана составляет 96% по  $\text{TiO}_2$ .

Пример 2. Берут 1 кг гидроксида титана с содержанием 30 мас.%  $\text{TiO}_2$  и 0,4 мас.% примесей железа в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , смешивают его с 15 г сульфата аммония (массовое отношение 1:0,05 в расчете на  $\text{TiO}_2$ ) и обрабатывают полученную смесь 1,5 л

серной кислоты с концентрацией 600 г/л с переводом титана в раствор. В титановый раствор добавляют 1,5 л воды и затем вводят 1,625 кг сульфата аммония при массовом отношении  $\text{TiO}_2:(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=1:5,5$  с осаждением двойной соли сульфата титанила и аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Осадок отделяют фильтрацией и промывают насыщенным раствором сульфата аммония с концентрацией 450 г/л. Получают 1,45 кг целевого продукта - титанового дубителя и 3 л фильтрата, содержащего 400 г/л сульфата аммония. Полученный дубитель содержит, мас. %: 19,6  $\text{TiO}_2$ , 0,013  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и имеет основность 40,5%. Извлечение титана в дубитель из гидроксида титана составляет 94,7%.

Пример 3. Берут гидроксид титана в количестве 1 кг с содержанием 50 мас. %  $\text{TiO}_2$  и 0,25 мас. % примесей железа в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , смешивают его с 62,5 г сульфата аммония (массовое отношение 1:0,125 в расчете на  $\text{TiO}_2$ ) и обрабатывают полученную смесь 2,5 л серной кислоты с концентрацией 700 г/л с переводом титана в раствор. В титановый раствор добавляют 2,5 л воды и затем вводят 2,52 кг сульфата аммония при массовом отношении  $\text{TiO}_2:(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=1:5$  с осаждением двойной соли сульфата титанила и аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Осадок отделяют фильтрацией и промывают насыщенным раствором сульфата аммония с концентрацией 420 г/л. Получают 2,38 кг целевого продукта - титанового дубителя и 5 л фильтрата, содержащего 350 г/л сульфата аммония. Полученный дубитель содержит, мас. %: 20,5  $\text{TiO}_2$ , 0,01  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и имеет основность 41,5%. Извлечение титана в дубитель из гидроксида титана составляет 97,6%.

Пример 4. Берут гидроксид титана в количестве 1 кг с содержанием 50 мас. %  $\text{TiO}_2$  и 0,35 мас. % примесей железа в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , смешивают его с 62,5 г сульфата аммония (массовое отношение 1:0,125 в расчете на  $\text{TiO}_2$ ) и обрабатывают полученную смесь 2,5 л серной кислоты с концентрацией 700 г/л с переводом титана в раствор. В раствор добавляют 2,5 л фильтрата, полученного по Примеру 3 и содержащего 350 г/л сульфата аммония, при массовом отношении  $\text{TiO}_2:(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=1:3,5$  с осаждением двойной соли сульфата титанила и аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Осадок отделяют фильтрацией и промывают насыщенным раствором сульфата аммония с концентрацией 420 г/л. Получают 2,36 кг целевого продукта - титанового дубителя и 5 л фильтрата, содержащего 180 г/л сульфата аммония. Полученный дубитель содержит, мас. %: 20,0  $\text{TiO}_2$ , 0,013  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и имеет основность 41,5%. Извлечение титана в дубитель из гидроксида титана составляет 95,2%. При этом расход сульфата аммония сокращается в среднем на 20% по сравнению с Примерами 1-3, в которых количество вводимого сульфата аммония на операции осаждения двойной соли сульфата титанила и аммония приближено к способу по прототипу.

Из приведенных Примеров видно, что заявляемый способ позволяет получить из гидроксида титана титановый дубитель при повышенном (94,7-97,6%) извлечении титана и пониженном содержании в нем примесей железа (0,01-0,025%). Способ по изобретению характеризуется пониженным расходом сульфата аммония и по сравнению с прототипом, является менее энергоемким и более экологичным. Способ относительно прост и может быть реализован с привлечением стандартного технологического оборудования.

#### Формула изобретения

1. Способ получения титанового дубителя, включающий сернокислотную обработку титансодержащего сырья, перевод титана в раствор, введение в титановый раствор сульфата аммония с осаждением и отделением двойной соли сульфата

титанила и аммония, промывку соли раствором сульфата аммония с получением целевого продукта и фильтрата, содержащего сульфат аммония, отличающийся тем, что в качестве титансодержащего сырья берут гидроксид титана, содержащий 30-80%  $TiO_2$ , смешивают его с сульфатом аммония при массовом отношении 1:0,05-0,2 в расчете на  $TiO_2$  и обрабатывают полученную смесь серной кислотой с концентрацией 600-800 г/л  $H_2SO_4$ , сульфат аммония вводят в титановый раствор при массовом отношении  $TiO_2:(NH_4)_2SO_4=1:3,5-5,5$ , а промывку соли ведут насыщенным раствором сульфата аммония.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что промывку двойной соли сульфата титанила и аммония осуществляют раствором сульфата аммония с концентрацией 400-450 г/л.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что фильтрат, содержащий сульфат аммония, возвращают на операцию введения в титановый раствор сульфата аммония.