

Промышленные испытания способа получения фосфата титана

В. П. ТИТОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Н. С. ДЯЧЕНКО, В. Ю. ПЕРВУШИН

Фосфаты титана обладают комплексом свойств, которые дают возможность использовать их в качестве катализаторов и ионообменников, пигментов и наполнителей при производстве эмалей, пластмасс, резины, бумаги и т. д. [1—4]. Высокая белизна и светостойкость фосфатов титана позволяют заменять ими в некоторых случаях дорогой и дефицитный диоксид титана.

Известные способы получения фосфатов титана сводятся к взаимодействию реактивных титаносодержащих соединений с фосфорной кислотой. Внедрению и широкому использованию этих способов препятствует высокая стоимость содержащих титан соединений. Практический интерес представляет разработка способа получения фосфата титана из отходов. В статье представлены результаты проверки такого способа в промышленных условиях.

Сотрудниками Белорусского политехнического института была предложена и разработана технология фосфата титана из гидролизной кислоты, являющейся отходом производства пигментного диоксида титана сернокислотным способом [5]. При получении 1 т диоксида титана образуется 8,0—8,5 т гидролизной кислоты, содержащей до 20 % H_2SO_4 , 5—10 % $FeSO_4$, 1,0—1,2 % $TiSO_4$, а также других примесей. Существующий способ утилизации гидролизной кислоты путем выпарки не позволяет извлекать титан, и, таким образом, он безвозвратно теряется [потери титана с гидролизной кислотой составляют 4—5 % (масс.) от производимого TiO_2].

Разработанный способ основан на избирательном осаждении титана в виде фосфата титана при введении фосфорной кислоты в гидролизную. В лабораторных условиях были определены оптимальные технологические параметры процесса получения фосфата титана, в котором титан извлекается из гидролизной кислоты на 90—95 %. Способ позволяет повысить степень извлечения титана при производстве диоксида титана сернокислотным способом на 4,5—4,8 % [6].

В процессе исследования состава и свойств фосфата титана методом остаточных концентраций и химическим анализом [7] было установлено, что в изученных условиях в качестве основного продукта образуется аморфный высокодисперсный фосфат титана $5TiO_2 \cdot 2P_2O_5 \times nH_2O$, который адсорбирует до 2 % (масс.) Fe_2O_3 . Был отработан режим отмывки фосфата титана от железа растворами кислот в присутствии цинка и без него, а также сернокислым раствором титана (III); найдены условия, при которых остаточное содержание железа не превышает 0,05 % (масс.).

Физико-химическими методами (метод инфракрасной спектроскопии, рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы) были изучены процессы, протекающие при нагревании продуктов осаждения. Оказалось, что дегидратация фосфата титана происходит в интервале 50—600 °С, кристаллизация аморфной фазы наблюдается при 805 °С с образованием безводного оксофосфата $5TiO_2 \cdot 2P_2O_5$.

Были исследованы каталитические и пигментные свойства фосфата титана в зависимости от условий получения и температуры прокаливания. В ходе экспериментов было показано, что удельную поверхность фосфата титана можно варьировать в интервале от 5 до 450 м²/г,

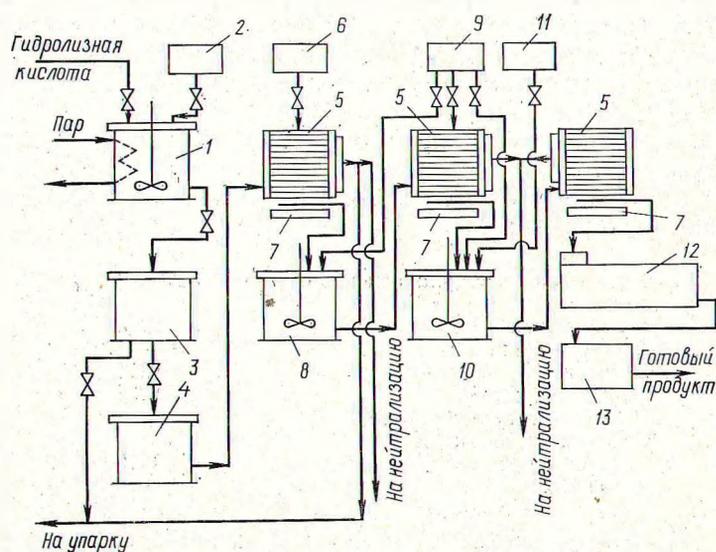
пикнометрическую плотность — от 2,2 до 3,2 г/см³. Белизна, укрывистость, маслосмекость, содержание водорастворимых солей, фотохимическая активность находятся на уровне соответствующих показателей пигментного диоксида титана.

Для отработки аппаратурно-технологической схемы и получения данных, необходимых для проектирования промышленной установки, на основании результатов лабораторных исследований смонтировали установку, на которой были проведены опытно-промышленные и промышленные испытания способа получения фосфата титана из гидролизной кислоты по разработанной технологии.

Технологическая схема получения фосфата титана включает следующие стадии: получение фосфата титана в реакторе осаждения, отстаивание суспензии, фильтрация сгущенной суспензии, отмывка продукта, нейтрализация, прокатка, размол, упаковка фосфата титана.

Аппаратурно-технологическое оформление процесса получения фосфата титана схематически представлено на рисунке.

Гидролизную кислоту, содержащую 20 %-ную H_2SO_4 , $TiOSO_4$ — 12 г/л и $FeSO_4$ — 50 г/л, из цеха диоксида титана насосом закачивали в промышленный реактор осаждения 1 в количестве 20 м³. При непрерывном перемешивании ее нагревали глухим паром до температуры 90 °С, по достижении которой в реактор из дозатора 2 подавали 50 %-ную экстракционную ортофосфорную кислоту плотностью 1,33 г/см³ в количестве 180 л (из расчета образования фосфата титана состава $5TiO_2 \times 2P_2O_5$, т. е. 1 кг 50 %-ной H_3PO_4 на 0,5 кг TiO_2 в растворе). В реакторе происходило взаимодействие титана (IV) с фосфорной кислотой с образованием фосфата титана. По истечении 20 минут суспензию направляли в отстойник 3, где она отстаивалась в течение 10 часов;



Технологическая схема установки для получения фосфата титана из гидролизной кислоты:

1 — реактор осаждения; 2 — дозатор H_3PO_4 ; 3 — отстойник; 4 — сборник; 5 — барабанные вакуум-фильтры; 6 — сборник технической воды; 7 — ленточные транспортеры; 8 — репульсатор; 9 — сборник химически очищенной воды; 10 — репульсатор-нейтрализатор; 11 — дозатор NH_4OH ; 12 — ленточная сушилка; 13 — роликово-мятниковая мельница.

объем осветленной части при этом составил 80 %. Сгущенная суспензия поступала в сборник 4 в количестве 4 м³; осветленную часть гидролизной кислоты (16 м³) подавали в цех основного производства на упарку. Маточник содержал 20 %-ную H₂SO₄, TiOSO₄ — 0,8 г/л; FeSO₄ — 49 г/л и H₃PO₄ — 1,4 г/л. Присутствие фосфорной кислоты в гидролизной не повлияло на ее регенерацию путем упарки. Перед подачей сгущенной суспензии на фильтрацию было проведено пятикратное осаждение и отстаивание фосфата титана. На барабанный факуум-фильтр 5 подавали 20 м³ сгущенной суспензии, скорость фильтрации составляла 160 л/(м²·ч); влажность пасты фосфата титана на фильтре равнялась 42 %. Осадок на фильтре промывали технической водой (в количестве 1350 л), подаваемой из сборника 6, до содержания железа в промывных водах 0,1 г/л (в пересчете на Fe₂O₃). Промывные воды поступали на нейтрализацию. Отфильтрованный осадок фосфата титана ленточным транспортером 7 подавали в аппарат 8, где пасту репульпировали химически очищенной водой (10 м³) до концентрации по твердой фазе 100 г/л. После 20-минутного перемешивания суспензию из репульпатора начинали перекачивать в корыто второго барабанного вакуум-фильтра, где осуществлялась фильтрация и промывка пасты фосфата титана химически очищенной водой из сборника 9 (в количестве 1500 л) до содержания железа в промывных водах 0,01 г/л. Фильтрат и промывные воды поступали на нейтрализацию. Отфильтрованный осадок фосфата титана влажностью 42 % ленточным транспортером направлялся в репульпатор-нейтрализатор 10, где паста репульпировалась химически очищенной водой (10 м³), поступающей из сборника 9, до концентрации по твердой фазе 100 г/л. После 20-минутного перемешивания в репульпатор-нейтрализатор 10 из дозатора 11 подавали 23 %-ный раствор аммиака (60 л) до pH суспензии, равной 8. Нейтрализованную суспензию закачивали в корыто третьего барабанного вакуум-фильтра и фильтровали до влажности пасты 40 %. Фильтрат соединяли с фильтратом второго вакуум-фильтра и подавали на нейтрализацию. Далее паста фосфата титана по ленточному транспортеру поступала в формующий питатель ленточной сушилки 12, где она подсушивалась при температуре газа 400 °С. Высушенный фосфат титана подвергали размолу на ролло-маятниковой мельнице 13, после чего готовый продукт упаковывали в многослойные бумажные мешки и подавали на склад.

При проведении промышленных испытаний за 20 осадений фосфата титана в реакторе было наработано 4 тонны готового продукта. Фосфат титана имел следующие показатели:

Химическая формула основного продукта	5TiO ₂ ·2P ₂ O ₅
pH продукта	6,85
Размер частиц, мкм	0,8—1,6
Белизна, %	92,4
Плотность, г/см ³	2,36
Удельная поверхность, м ² /г	130
Содержание влаги, %	
связанной	11,6
свободной	0,6

Поскольку производство фосфата титана и его применение в настоящее время в промышленности не освоено, Главным санэпидуправлением Министерства здравоохранения БССР были проведены токсиколого-гигиенические испытания фосфата титана, которые показали возможность применения его в качестве наполнителя и пигмента.

Были проведены лабораторные, опытно-промышленные и промышленные испытания по использованию фосфата титана взамен диоксида титана при производстве высококачественной мелованной бумаги и резино-технических изделий.

На Слонимском картонно-бумажном заводе фосфат титана был использован для выработки мелованной бумаги по трем вариантам. В двух из них вместо диоксида титана вводили фосфат титана, в третьем (контрольном) — диоксид титана марки А-1 (согласно регламенту).

Центральным научно-исследовательским институтом бумаги были осуществлены испытания печатно-технических свойств мелованной бумаги, согласно которым коэффициент краскоперехода и оптическая плотность одного из вариантов бумаги, изготовленной с введением двух процентов фосфата титана в покрытие, находятся на уровне показателей бумаги, полученной с добавлением 5 % диоксида титана. Таким образом, использование фосфата титана является эффективным.

В издательстве ЦК КПБ из опытной партии мелованной бумаги была выпущена промышленная продукция — календарь «Белорусь спортивная» тиражом 23 тыс. экземпляров и журнал «Родная природа» тиражом 40 тыс. экземпляров. Опытная партия мелованной бумаги оказалась пригодной для печати высокохудожественной продукции.

В ходе промышленных испытаний была произведена партия белой формованной спортивной обуви в количестве 3,5 тыс. пар с использованием фосфата титана. Было установлено, что использование фосфата титана взамен диоксида титана не требует изменения технологических параметров существующей технологии. Физико-механические показатели полученной резины с использованием фосфата титана соответствуют требованиям ГОСТ 9155—70. При эксплуатационных испытаниях опытной партии спортивной обуви было дано положительное заключение. От Министерства резиновой и бумажной промышленности поступили запросы на фосфат титана в количестве 6 тыс. т в год.

Согласно расчетам отдела технико-экономических обоснований Челябинского филиала НИПРОИНС, себестоимость фосфата титана, полученного по разработанной технологии, составляет 550 руб/т, что в два раза ниже себестоимости диоксида титана. Экономический эффект при использовании фосфата титана составит 0,8 млн. руб. в год.

Проведенные промышленные испытания процесса получения фосфата титана из гидролизной кислоты и проверка возможности его применения в бумажной и резиновой промышленности указывают на перспективность, а технико-экономическая оценка — на целесообразность внедрения разработанной технологии.

Таким образом, разработанная технология позволяет утилизировать титан из гидролизной кислоты с получением ценного титансодержащего продукта — фосфата титана. Во время проведения испытаний была отработана аппаратно-технологическая схема и получены данные для проектирования установки по производству фосфата титана.

В настоящее время Всесоюзным научно-производственным объединением «Пигмент» (г. Ленинград) на основании выданных исходных данных выполнен проект промышленной установки по производству фосфата титана мощностью 6000 тонн в год.

Литература

1. Печковский В. В. и др. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1974, т. 10, № 9, с. 1693.

2. Бортун А. И., Беляков В. Н. Украинский химический журнал, 1980, т. 46, № 7, с. 702.
3. Долматов Ю. Д. и др. Неорганические ионообменные материалы, 1980, вып. 2, с. 86.
4. Воробьев Н. И., Печковский В. В., Титов В. П. Изв. АН БССР, сер. хим. наук, 1978, № 5, с. 106.
5. Титов В. П. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1979, т. 22, вып. 1, с. 3.
6. Воробьев Н. И. и др. ЖПХ, 1979, т. 52, № 4, с. 731.
7. Титов В. П. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1980, т. 23, вып. 1, с. 64.

УДК 661.461.1

Экстракционный способ извлечения брома

А. П. КРАСНОВ, В. Ф. ТРИФОНОВ, О. В. ЛЕБЕДЕВ

В настоящее время для извлечения брома из природных бромсодержащих рассолов в основном применяется способ окисления бромид-иона хлором до элементарного брома с последующей десорбцией его воздухом и поглощением из бромовоздушной смеси различными поглотителями [1]. Этот способ характеризуется наличием громоздкой малопроизводительной аппаратуры, многостадийностью процесса и невысокой степенью извлечения брома — 60—85 % [1]. Природные рассолы нередко добываются с большой глубины, что связано со значительными затратами.

Учитывая хорошую растворимость брома во многих органических растворителях, мы провели исследования процесса экстракции брома органическими растворителями из природных бромсодержащих рассолов хлоридно-натриевого типа с содержанием 253—260 г/л солей, в том числе 0,642—0,841 г/л бромидов и 156—164 г/л хлоридов.

Экстракцией брома из водных растворов различными органическими растворителями занимались ранее. А. А. Яковкин впервые изучил распределение брома и иода между водой и сероуглеродом, водой и бромформом, водой и четыреххлористым углеродом [2]. Б. Г. Пантелеймоновым было исследовано извлечение брома керосином, бромированным керосином, а также хлорированным керосином [3]. А. Г. Байчиков [4] проводил экстракцию брома мазутом, а также изучал распределение брома между четыреххлористым углеродом и водой, между четыреххлористым углеродом и растворами различных солей [5]. Для экстракции брома было предложено использовать четыреххлористый бензол, 1,2-дибромпропан, хлорбромэтан, полихлориды бензола [6—8]. Значения коэффициентов распределения брома между органическими растворителями и водными растворами приведены, в частности, в работе [1].

Однако, экстракционные способы получения брома не получили пока практической реализации, так как к экстрагенту предъявляются высокие требования в отношении плотности, температуры кипения и кристаллизации, растворимости в рассолах, способности извлекать бром из рассолов, а также бромлируемости извлеченным бромом и т. д.

В качестве экстрагентов, удовлетворяющих в основном этим требованиям, нами были выбраны бромбензол квалификации чистый с содержанием основного вещества до 99 % (без дополнительной очистки) и 1-бромнафталин квалификации чистый с 98—99 % основного вещества (без дополнительной очистки). Выбор этих экстрагентов был обусловлен их высокими температурами кипения (156,1 и 281,1 °С), достаточной плотностью (1,495 и 1,488 г/см³) при плотности рассола 1,17 г/см³, незначительной бромлируемостью, высокими значениями коэффициента распределения брома между рассолом и данными экстрагентами, низкой растворимостью в рас-

соле. Для рассолов указанного выше состава ранее мы определили коэффициенты распределения брома для 11 органических растворителей при температуре 20 ± ±1 °С и соотношении рассол : растворитель от 2,5 : 1 до 20 : 1. Отношения концентраций брома в органических фазах к таковым в рассоле составили: для 1-бромнафталина 71—73, бромбензола 49—51, бромформа 42—47, керосина 23—26, гексилового спирта 65—69, децилового спирта 33—39, бромистого пропила 33—40, бромистого бутила 23—29, четыреххлористого углерода 12—13, дибромтетрафторэтана 3—4 и для дибромгексафторпропана 4—5. Все указанные растворители за исключением 1-бромнафталина и бромбензола не соответствуют приведенным выше требованиям.

Эксперименты по экстракции брома из рассола проводили на установке для многоступенчатой прямоточной экстракции. Экстракторы представляли собой стеклянные цилиндрические вертикальные колонны высотой 1,0 и диаметром 0,055 м, расположенные на разных уровнях по высоте установки для обеспечения непрерывного потока рассола из первого экстрактора во второй и все последующие. Колонны заполняли керамическими кольцами 5×5×3 мм и экстрагентом. Рассол поступал снизу колонны, а в верхней части колонны переливался по перегородке в следующий экстрактор. Для опытов применяли рассол, прошедший через хлоратор. Поступающий в первый экстрактор и отработанный рассол анализировали на содержание свободного и связанного брома.

В таблице приведены данные по зависимости степени извлечения брома от соотношения объемов рассола, пропущенного через опытную установку с одним экстрактором, и экстрагента, залитого в этот экстрактор.

Зависимость степени извлечения брома от соотношения объемов рассола и экстрагента при числе ступеней экстракции $n = 1$

Соотношение объемов рассола и экстрагента	Содержание брома, % (масс.)		Степень извлечения брома из рассола, %
	в экстрагенте	в отработанном рассоле	
Бромбензол			
20,0:1	0,810	0,0160	79,1
13,0:1	0,586	0,0108	85,9
10,0:1	0,441	0,0085	88,9
5,0:1	0,233	0,0068	91,1
2,5:1	0,121	0,0044	94,2
1-бромнафталин			
20,0:1	0,623	0,0089	83,8
12,5:1	0,405	0,0060	88,9
8,0:1	0,268	0,0052	90,4
6,7:1	0,223	0,0044	91,9
4,0:1	0,169	0,0038	93,0
2,5:1	0,089	0,0012	97,8