

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 201790152 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2017.05.31

(51) Int. Cl. C22B 34/12 (2006.01)  
C22B 3/08 (2006.01)  
C01G 23/053 (2006.01)  
C01F 5/40 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2015.07.08

(54) ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПРОДУКЦИИ ИЗ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ

(31) 627180; 627185; 627187

(32) 2014.07.08

(33) NZ

(86) PCT/NZ2015/050085

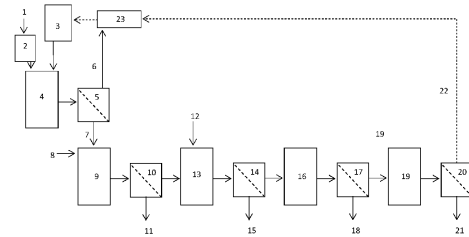
(87) WO 2016/007021 2016.01.14

(71) Заявитель:  
АВЕРТАНА ЛИМИТЕД (NZ)

(72) Изобретатель:  
Хэсселл Дэвид Джонатан, Оберн  
Джеймс Кевин, Моллой Шон Дэниел  
Джеймс, Ибрахим Шериф Оуэн Заки  
Эмад Маршалл, Али Мохаммед  
Шериз (NZ)

(74) Представитель:  
Воль О.И., Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение относится к способу извлечения металлов и солей из титансодержащих минералов, таких как перовскит. Более конкретно, хотя не исключительно, изобретение относится к извлечению диоксида титана и при необходимости других соединений из плавильного шлака, образующегося в процессе производства чугуна.



201790152

A1

A1

201790152

## **ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПРОДУКЦИИ ИЗ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ**

### **Область техники**

Изобретение относится к процессу извлечения металлов и солей из титансодержащих минералов и, в частности, хотя и не исключительно, к извлечению диоксида титана и в некоторых случаях других соединений из плавильного шлака, получаемого в процессе получения чугуна.

### **Уровень техники**

Существуют многочисленные запасы полезных ископаемых, из которых ценные компоненты в настоящее время не могут быть извлечены экономически обоснованными способами. Основной причиной этого является то, что содержание таких компонентов в полезных ископаемых является слишком низким и их извлечение приводит к большому количеству жидких промышленных отходов или побочных продуктов.

Плавильный шлак, получаемый в качестве побочного продукта во время производства стали и чугуна, является одним из видов сырья, который имеет низкое содержание коммерчески ценных компонентов, включая титан, алюминий и магний. При производстве расплавленного доменного чугуна примеси удаляются в виде плавильного шлака. Для некоторых шлаков это в первую очередь перовскит (титанат кальция), который обычно содержит от 20 до 40% диоксида титана.

Известные процессы выделения ценных компонентов из плавильного шлака сосредоточены на извлечении титана благодаря его ценности и самой высокой концентрации в плавильном шлаке. Титан является ценным пигментом, который используется в ряде отраслей промышленности, таких как производство красок, бумаги, цемента и полимеров.

В плавильном шлаке титан присутствует в форме перовскита, титаната кальция кристаллической структуры, что затрудняет его извлечение. Пример известного способа извлечения титана из перовскита включает реакцию перовскита с углеродом при высоких температурах в электрической печи для получения карбида титана. Карбид титана затем хлорируется для получения тетрахлорида титана. К сожалению, этот способ является энергоемким, а производимый карбид имеет чрезвычайно высокую температуру плавления, что создает проблемы обработки в печи.

Другим способом извлечения титана из перовскита является способ,

опубликованный в CA1052581. В этом способе перовскит перерабатывается путем обжига при температуре 1200°C в газообразный сероводород. За этим следует выщелачивание для удаления сульфидов кальция и железа, после которого остаётся титан в виде оксидов титана. Недостатками этого процесса являются высокая температура и использование газа высокой токсичности.

Даже незначительные улучшения процесса извлечения товарной продукции из минерального сырья могут оказать существенное влияние на эффективность, и в частности, на рентабельность такого процесса. Описанные выше способы экономически неэффективны из-за использования высоких температур, и с помощью этих процессов извлекается только титан. Объектом настоящего изобретения является способ извлечения продукции из титаносодержащего минерала или как минимум предоставление общественности эффективного выбора.

### **Сущность изобретения**

Настоящее изобретение предусматривает ответ на запрос уровня техники. Оно предоставляет собой способы для извлечения ценных продуктов из титаносодержащих минералов.

В первом аспекте изобретение предусматривает способ извлечения диоксида титана и по меньшей мере одного другого продукта из дисперсного материала, при этом указанный способ включает:

- a) контакт дисперсного материала с серной кислотой и нагрев для образования сернокислой смеси;
- b) фильтрацию сернокислой смеси для получения отфильтрованного осадка и первого фильтрата, содержащего серную кислоту;
- c) контакт отфильтрованного осадка с водой для образования сернокислой суспензии, содержащей сульфат титанила;
- d) фильтрацию сернокислой суспензии для получения фильтрата, содержащего по меньшей мере сульфат титанила и концентрат, содержащий нерастворимый остаток;
- e) контакт фильтрата, содержащего по меньшей мере сульфат титанила с водой для получения гидролизного раствора;
- f) гидролиз сульфата титанила; и
- g) отделение гидрата диоксида титана от гидролизного раствора ,

при этом по меньшей мере один другой продукт выбирается из группы, состоящей из сульфата кальция, диоксида кремния, сульфата алюминия или сульфата магния.

В некоторых вариантах реализации изобретения диоксид титана отделяется путем

фильтрации гидролизного раствора для получения фильтрата и концентрата, включающего диоксид титана. В альтернативных вариантах реализации изобретения гидрат диоксида титана отделяется путём центрифугирования и сбора осадка.

В конкретных вариантах реализации изобретения нерастворимый остаток содержит по меньшей мере один продукт, который выбирается из сульфата кальция и диоксида кремния.

В конкретных вариантах реализации изобретение предусматривает способ извлечения диоксида титана и по меньшей мере одного другого продукта из дисперсного материала, включающего более чем 8% масс., более чем 10% масс., более чем 15% масс., более чем 20% масс., более чем 25% масс. диоксида титана, и более чем 10% масс., более чем 15% масс. или более чем 20% масс. диоксида кремния. В других вариантах реализации изобретение предусматривает способ извлечения диоксида титана и по меньшей мере одного другого продукта из дисперсного материала, включающего более чем 8% масс., более чем 10% масс., более чем 15% масс., более чем 20% масс. или более чем 25% масс. диоксида титана, и больше более чем 15% масс., более чем 20% масс. или более чем 25% масс. оксида кальция.

В некоторых вариантах реализации изобретение предусматривает способ извлечения диоксида титана и по меньшей мере одного другого продукта из дисперсного материала, включающего более чем 8% масс., более чем 10% масс., более чем 15% масс., более чем 20% масс. или более чем 25% масс. диоксида титана и более чем 10% масс., более чем 15% масс., более чем 20% масс. или более чем 25% масс. оксида кальция.

В некоторых вариантах реализации изобретение предусматривает способ извлечения диоксида титана и по меньшей мере одного другого продукта из дисперсного материала, содержащего диоксид титана и оксид кальция в соотношении ( $\text{TiO}_2:\text{CaO}$ ) от 0,2 до 3,0, причём наиболее предпочтительным является соотношение между 0,3 и 2,5.

В конкретных вариантах реализации изобретения способ дополнительно включает отделение сульфата кальция от нерастворимого остатка с использованием процесса флотации.

В одном из вариантов реализации изобретение предусматривает способ извлечения диоксида титана и сульфата алюминия из дисперсного материала, при этом указанный способ включает:

- a) контакт дисперсного материала с серной кислотой и нагрев для образования сернокислой смеси;
- b) фильтрацию сернокислой смеси для получения отфильтрованного осадка и первого фильтрата, содержащего серную кислоту;

с) контакт отфильтрованного осадка с водой для образования сернокислой суспензии, содержащей сульфат титанила;

d) фильтрацию сернокислой суспензии для получения фильтрата, содержащего по меньшей мере сульфат титанила и концентрат, содержащий нерастворимый остаток;

e) контакт фильтрата, содержащего по меньшей мере сульфат титанила с водой для получения гидролизного раствора;

f) гидролиз сульфата титанила; и

g) отделение гидрата диоксида титана от гидролизного раствора для получения фильтрата, содержащего сульфат алюминия и концентрата, содержащего гидрат диоксида титана; и

h) осаждение осадка сульфата алюминия из фильтрата;

при этом этап h) может выполняться после этапа d) или этапа g).

В конкретных вариантах реализации изобретения способ по первому аспекту дополнительно включает этап выделения осадка сульфата алюминия после этапа g). В одном из вариантов реализации настоящего изобретения осаждение осадка включает этапы:

- охлаждения фильтрата, полученного из гидролизного раствора для получения охлажденного раствора, содержащего осаждённый сульфат алюминия; и
- фильтрации охлаждённого раствора для получения концентрата, содержащего осаждённый сульфат алюминия и фильтрат.

В конкретных вариантах реализации изобретения способ по первому аспекту дополнительно включает этап осаждения осадка сульфата алюминия после этапа g), при этом дисперсный материал содержит более чем 8 % масс., более чем 10% масс., более чем 15% масс., более чем 20% масс. или более чем 25% масс. диоксида титана и более чем 10% масс. или более чем 13 % масс. оксида алюминия.

В конкретных вариантах реализации изобретения способ по первому аспекту дополнительно включает этап осаждения осадка сульфата алюминия после этапа g), при этом дисперсный материал содержит диоксид титана и оксид алюминия в дисперсном материале в соотношении ( $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) от 0,2 до 2,6, причём наиболее предпочтительным является соотношение между 0,25 и 2,1.

В конкретных вариантах реализации изобретения способ по первому аспекту дополнительно включает этап выделения осадка сульфата алюминия перед этапом f). В одном из вариантов реализации изобретения осаждение осадка включает:

- охлаждение фильтрата, содержащего по меньшей мере сульфат

титанила, для получения охлаждённого раствора, содержащего осаждённый сульфат алюминия; и

- фильтрацию охлаждённого раствора, содержащего сульфат алюминия, для получения концентрата, содержащего осаждённый сульфат алюминия и фильтрат.

В конкретных вариантах реализации изобретения этап осаждения сульфата алюминия включает охлаждение фильтрата до температуры между 10°C и 4°C, в результате чего сульфат алюминия кристаллизуется. В предпочтительных вариантах реализации изобретения фильтрат, содержащий сульфат алюминия, охлаждается приблизительно до 5°C.

В конкретных вариантах реализации изобретения в более чем 90% случаев сульфат алюминия, присутствующий в сернокислой суспензии, извлекается.

В конкретных вариантах реализации изобретения способ по первому аспекту дополнительно включает этап осаждения сульфата магния из фильтрата, содержащего сульфат магния, при этом фильтрат, содержащий сульфат магния, является либо гидролизным раствором (после отделения гидрата диоксида титана), либо фильтратом, полученным последующим осаждением сульфата алюминия.

В одном из вариантов реализации изобретение предусматривает способ извлечения диоксида титана и сульфата магния из дисперсного материала, при этом вышеуказанный способ включает:

- a) контакт дисперсного материала с серной кислотой и нагрев для образования сернокислой смеси;
- b) фильтрацию сернокислой смеси для получения отфильтрованного осадка и первого фильтрата, содержащего серную кислоту;
- c) контакт отфильтрованного осадка с водой для получения сернокислой суспензии, содержащей сульфат титанила;
- d) фильтрацию сернокислой суспензии для получения фильтрата, содержащего по меньшей мере сульфат титанила и концентрат, содержащий нерастворимый остаток;
- e) контакт фильтрата, содержащего по меньшей мере сульфат титанила с водой для получения гидролизного раствора;
- f) гидролиз сульфата титанила; и
- g) отделение гидрата диоксида титана от гидролизного раствора для получения фильтрата, содержащего сульфат магния и концентрата, содержащего гидрат диоксида титана; и

h) осаждение осадка сульфата магния из фильтрата;

В одном из вариантов реализации изобретения сульфат магния осаждается следующими этапами:

- повышением концентрации кислоты в фильтрате, содержащем сульфат магния для создания подкисленного раствора; и
- фильтрацией подкисленного раствора для получения концентрата, содержащего осаждённый сульфат магния.

В конкретных вариантах реализации изобретения концентрация кислоты в фильтрате, содержащем сульфат магния, увеличивается путём добавления серной кислоты. рН фильтрата, содержащего сульфат магния, предпочтительно снижается до значения менее, чем около рН=1 путём добавления серной кислоты. В конкретных вариантах реализации изобретения концентрация кислоты в фильтрате, содержащем сульфат магния, увеличивается путём нагрева фильтрата для удаления воды. Предпочтительно нагрев осуществляется при температуре кипения или при температуре выше 130°C. Нагрев осуществляется преимущественно для достижения окончательной концентрации кислоты, равной 90% или до рН, равного менее чем около рН=1.

В конкретных вариантах реализации изобретения способ по первому аспекту дополнительно включает этап осаждения сульфата магния из фильтрата, содержащего сульфат магния, при этом способ включает извлечение продукта диоксида магния и продукта сульфата магния из дисперсного материала, содержащего более чем 8 % масс., более чем 10% масс., более чем 15% масс., более чем 20% масс. или более чем 25% масс. диоксида титана и более чем 7 % масс. или более чем 10% масс. оксида магния.

В конкретных вариантах реализации изобретения способ по первому аспекту дополнительно включает этап осаждения сульфата магния из фильтрата, содержащего сульфат магния. При этом способ включает извлечение продукта диоксида магния и продукта сульфата магния из дисперсного материала, содержащего диоксид титана и оксид магния в соотношении ( $\text{TiO}_2:\text{MgO}$ ) в частности от 0,5 до 3,0, причём в наиболее предпочтительном соотношении от 0,8 до 2,8.

В одном из вариантов реализации изобретения этап осаждения сульфата магния включает охлаждение подкисленного раствора или фильтрата, содержащего сульфат магния до температуры, когда скорость осаждения увеличивается.

В другом варианте реализации изобретения этап осаждения сульфата магния включает:

- охлаждение фильтрата, содержащего сульфат магния для получения охлаждённого раствора, содержащего сульфат магния; и

- фильтрацию охлаждённого раствора, содержащего сульфат алюминия, для получения концентрата, содержащего осаждённый сульфат магния и фильтрат.

В предпочтительных вариантах реализации настоящего изобретения фильтрат, содержащий сульфат магния или подкисленный раствор, охлаждается до менее чем 4°C, между 0°C и 4°C или около 3°C.

В конкретных вариантах реализации изобретения более чем 90% сульфата магния, который присутствует в сернокислой суспензии, извлекается после фильтрации.

В конкретных вариантах реализации изобретения способ по первому аспекту дополнительно включает:

- осаждение сульфата алюминия, как это было описано выше, либо перед гидролизом, либо после гидролиза; и
- концентрат, полученный из сернокислой суспензии, содержащей по меньшей мере один продукт из сульфата кальция или диоксида кремния.

В конкретных вариантах реализации изобретения способ по первому аспекту дополнительно включает:

- осаждение сульфата магния как это было описано выше; и
- концентрат, полученный из сернокислой суспензии, содержащей по меньшей мере один продукт из сульфата кальция или оксида кремния.

В конкретных вариантах реализации изобретения способ по первому аспекту дополнительно включает:

- осаждение сульфата алюминия как это было описано выше либо перед гидролизом, либо после гидролиза; и
- осаждение сульфата магния как это было описано выше; и
- концентрат, полученный из сернокислой суспензии, содержащей по меньшей мере один продукт из сульфата кальция или диоксида кремния.

В конкретных вариантах реализации изобретения способ по первому аспекту дополнительно включает:

- осаждение сульфата алюминия как это было описано выше либо перед гидролизом, либо после гидролиза; и
- осаждение сульфата магния как это было описано выше.

В конкретных вариантах реализации изобретения предусматривает способ извлечения диоксида титана, сульфата алюминия и сульфата магния из дисперсного материала, при этом вышеупомянутый способ включает:

- а) контакт дисперсного материала с серной кислотой и нагрев для образования



сернокислой смеси;

b) фильтрацию сернокислой смеси для получения отфильтрованного осадка и первого фильтрата, содержащего серную кислоту;

c) контакт отфильтрованного осадка с водой для получения сернокислой суспензии, содержащей сульфат титанила;

d) фильтрацию сернокислой суспензии для получения фильтрата, содержащего по меньшей мере сульфат титанила и концентрат, содержащий нерастворимый остаток;

e) контакт фильтрата, содержащего по меньшей мере сульфат титанила с водой для получения гидролизного раствора;

f) гидролиз сульфата титанила;

g) отделение гидрата диоксида титана от гидролизного раствора для получения фильтрата, содержащего сульфат алюминия, и концентрата, содержащего гидрат диоксида титана; и

h) осаждение сульфата алюминия из фильтрата; и

i) осаждение сульфата магния из фильтрата.

при этом этап h) может быть выполнен после этапа d) или после этапа g).

В конкретных вариантах реализации изобретения по первому аспекту дисперсный материал является чугунным шлаком или получен из чугунного шлака. В конкретных вариантах реализации изобретения дисперсный материал представляет собой плавильный шлак, получаемый в процессе производства чугуна. В конкретных вариантах реализации изобретения дисперсный материал представляет собой плавильный шлак, получаемый в процессе производства стали.

В конкретных вариантах реализации изобретения дисперсный материал содержит i) диоксид титана и по меньшей мере один из следующих компонентов:

ii) оксид кремния;

iii) оксид кальция;

iv) оксид алюминия; и

v) оксид магния.

В конкретных вариантах реализации изобретения способ по первому аспекту дополнительно включает этап помола сырьевого материала, который включает компоненты от i) to v) для получения материала этапа a). В конкретных вариантах реализации изобретения дисперсный материал имеет размер частиц менее чем 180 мкм. В предпочтительных вариантах реализации изобретения дисперсный материал имеет размер частиц от 10 до 180 мкм или от 40 до 110 мкм. В предпочтительных вариантах

дисперсный материал имеет размер частиц 30 мкм, 45 мкм, 60 мкм, 70 мкм, 80 мкм, 90 мкм или 100 мкм.

В конкретных вариантах реализации изобретения по первому аспекту дисперсный материал содержит более чем 8% масс. диоксида титана. В других вариантах реализации настоящего изобретения дисперсный материал содержит более чем 10% масс. диоксида титана, более чем 15% масс. более чем 20% масс. или более чем 25% масс. диоксида титана.

В конкретных вариантах реализации изобретения по первому аспекту, дисперсный материал для выполнения этапа а) приводится в контакт с серной кислотой, количество которой в 4-10 больше её стехиометрического количества. В предпочтительных вариантах реализации изобретения дисперсный материал этапа б) входит в контакт с серной кислотой, количество которой в 5-6 раз или около в 6 раз больше её стехиометрического количества.

В конкретных вариантах реализации изобретения концентрация серной кислоты составляет по меньшей мере 50% масс. В других вариантах реализации настоящего изобретения концентрация серной кислоты составляет по меньшей мере 60% масс., 70% масс., 80% масс., 90% масс. или 98 % масс.

В конкретных вариантах реализации изобретения по первому аспекту сернокислая смесь нагревается для достижения практически полного сульфатирования имеющихся оксидов (в частности, диоксида титана или титаната кальция). В конкретных вариантах реализации изобретения сернокислая смесь нагревается по меньшей мере до температуры 100°C с последующим контактом с серной кислотой. В предпочтительных вариантах реализации настоящего изобретения сернокислая смесь нагревается максимум до около 250°C.

В конкретных вариантах реализации изобретения сернокислая смесь нагревается до температуры от 130°C до 200°C, при этом наиболее предпочтительным является интервал температур около от 150°C до 160°C. В конкретных вариантах реализации изобретения сернокислая смесь подвергается нагреву в течение времени, которое позволяет осуществить практически полное сульфатирование диоксида титана (и в ряде случаев других компонентов). В одном из вариантов реализации настоящего изобретения время нагрева составляет по меньшей мере значение в интервале от 30 минут до одного часа. В конкретных вариантах реализации изобретения период нагрева составляет по меньшей мере 30 минут или около 40 минут. В конкретных вариантах реализации изобретения этап а) осуществляется в реакторе.

В конкретных вариантах реализации изобретения по первому аспекту этап

фильтрации сернокислой смеси дополнительно включает контакт смеси со сжатым воздухом. Предпочтительная температура сжатого воздуха составляет ниже 85°C. В конкретных вариантах реализации изобретения температура сжатого воздуха составляет от 10°C до 85°C. Предпочтительная температура сжатого воздуха составляет от 30°C до 85°C или около 50°C, 60°C, 70°C или 80°C.

В конкретных вариантах реализации изобретения по первому аспекту серная кислота, удаляемая из сернокислой смеси, собирается для повторного использования на этапе а).

В конкретных вариантах реализации изобретения по первому аспекту фильтрат, содержащий по меньшей мере сульфат титанила, подвергается дегидратации с использованием мембраны для получения концентрированного фильтрата, содержащего по меньшей мере сульфат титанила, в котором концентрируются сульфаты металлов.

В конкретных вариантах реализации изобретения по первому аспекту фильтрат, содержащий по меньшей мере сульфат титанила, подвергается нагреву для удаления воды и увеличения содержания свободной кислотности. Предпочтительным является фильтрат, содержащий по меньшей мере сульфат титанила, который нагревается до температуры более чем 100°C, при этом наиболее предпочтительным является нагрев до температуры более, чем 130°C и самым предпочтительным вариантом является нагрев до температуры более, чем 160°C или до кипения. В конкретных вариантах реализации изобретения, нагретый фильтрат, содержащий по меньшей мере сульфат титанила, подвергается фильтрованию для удаления остаточной серной кислоты, а образующийся отфильтрованный осадок (который содержит осаждённый сульфат титанила и другие осаждённые сульфаты) приводится в контакт с водой для получения концентрированного фильтрата, содержащего по меньшей мере сульфат титанила. Этот фильтрат затем может быть подвергнут последующим этапам процесса, включая гидролиз и в ряде случаев осаждение алюминия или магния.

В конкретных вариантах реализации изобретения содержание свободной кислотности в гидролизном растворе составляет от 8% до 25%. В других вариантах реализации изобретения содержание свободной кислотности в гидролизном растворе составляет от 9% до 15%.

В конкретных вариантах реализации изобретения по первому аспекту гидролизный раствор подвергается нагреву до температуры между 85 и 140°C. 80 и 140°C, 90°C и 120°C или между 105°C и 110°C. Предпочтительно гидролизный раствор подвергается нагреву в течение периода времени, при котором прореагировал бы практически весь сульфат титанила. Предпочтительной продолжительностью нагрева является период от одного до

трёх часов. Наиболее предпочтительной продолжительностью нагрева является период от 90 минут до двух часов или около 100 минут. В конкретных вариантах реализации изобретения раствор подвергается нагреву в течение около двух часов при температуре свыше 85°C для завершения гидролиза.

В конкретных вариантах реализации изобретения по первому аспекту гидролизный раствор подвергается контакту с водой, содержащей частицы диоксида титана. Предпочтительно частицами диоксида титана являются наночастицы. Предпочтительным является, чтобы количество частиц диоксида титана, добавленных к гидролизному раствору, находилось в пределах между 2% масс. и 30% масс. от массы диоксида титана, которая по расчету должна присутствовать в растворе. Наиболее предпочтительным является количество между 2% масс. и 15% масс. и предпочтительно между 5% масс. и 9% масс. Предпочтительный размер частиц диоксида титана, добавляемых к гидролизному раствору, составляет от 2 нм до 10 нм, и более предпочтительным является размер от 3 нм до 6 нм.

В конкретных вариантах реализации изобретения по первому аспекту способ дополнительно включает этап диспергирования гидролизного раствора с помощью ультразвука для осаждения диоксида титана из раствора. Предпочтительным является диспергирование гидролизного раствора при отсутствии нагрева.

В одном из вариантов реализации изобретения способ дополнительно включает этап обжига гидрата диоксида титана. Предпочтительным является осуществление обжига при температуре между 800°C и 1100°C, между 850°C и 950°C или между 890°C и 910°C.

Во втором аспекте настоящего изобретения предусматривается по меньшей мере один продукт, полученный способом по первому аспекту, при этом продукт выбирается из следующих веществ:

- a) диоксид титана;
- b) оксид кремния;
- c) сульфат кальция;
- d) сульфат алюминия; или
- e) сульфат магния.

В третьем аспекте настоящего изобретения предусматривается система для извлечения продукта из дисперсного материала, при этом система включает:

- a) реактор сульфатирования, выполненный с возможностью получения и нагрева серной кислоты и дисперсного материала, содержащего по меньшей мере диоксид титана, и с возможностью получения сернокислой смеси;
- b) узел первой фильтрации, выполненный с возможностью получения

сернокислой смеси и получения первого фильтрата, содержащего по меньшей мере серную кислоту и отфильтрованный осадок, содержащий по меньшей мере сульфат титанила;

c) реактор гидролиза, выполненный с возможностью получения раствора сульфата титанила и нагрева вышеуказанного раствора для получения гидролизного раствора;

d) сепаратор, выполненный с возможностью получения гидролизного раствора и отделения гидрата диоксида титана.

В конкретных вариантах реализации изобретения по третьему аспекту узел сепаратора содержит второй сепаратор, выполненный с возможностью получения гидролизного раствора и получения концентрата, содержащего диоксид титана. В альтернативных вариантах реализации изобретения сепаратор содержит узел центрифугирования, выполненный с возможностью отделения осажденного гидрата диоксида титана.

В конкретных вариантах реализации изобретения по третьему аспекту система дополнительно содержит по меньшей мере один резервуар для осаждения, который обеспечивает осаждение сульфата алюминия или сульфата магния.

В конкретных вариантах реализации изобретения дисперсный материал дополнительно содержит по меньшей мере один продукт из оксида алюминия, оксида магния, оксида кальция или оксида кремния.

В конкретных вариантах реализации изобретения по третьему аспекту система дополнительно содержит по меньшей мере дополнительный узел фильтрации, который обеспечивает отделение осажденного сульфата алюминия или осажденного сульфата магния.

В четвертом аспекте настоящее изобретение предусматривает способ извлечения продуктов из дисперсного материала, содержащего следующие компоненты:

- i) диоксид титана;
- ii) оксид кремния;
- iii) оксид кальция;
- iv) оксид алюминия; и
- v) оксид магния.

Вышеуказанный способ включает:

- a) контакт дисперсного материала с серной кислотой и нагрев для получения сернокислой смеси;
- b) фильтрацию сернокислой смеси для получения отфильтрованного

осадка и первого фильтрата, содержащего серную кислоту;

с) контакт отфильтрованного осадка с водой для образования сернокислой суспензии, содержащей сульфат титанила;

d) фильтрацию сернокислой суспензии для получения концентрата, содержащего оксид кремния и сульфат кальция, а также для получения фильтрата, содержащего по меньшей мере сульфат титанила;

e) контакт фильтрата, содержащего по меньшей мере сульфат титанила с водой для образования гидролизного раствора;

f) нагрев гидролизного раствора для гидролиза сульфата титанила;

g) отделение гидрата диоксида титана, содержащего гидрат диоксида титана, и фильтрата, содержащего сульфат алюминия и сульфат магния;

h) осаждение сульфата алюминия и отделение осадка путём фильтрования раствора для получения концентрата, содержащего осаждённый сульфат алюминия, и фильтрата, содержащего сульфат магния;

i) осаждение сульфата магния и отделение осадка путём фильтрования раствора для получения концентрата, содержащего осаждённый сульфат магния.

Предпочтительно этап осаждения сульфата алюминия в способе по четвёртому аспекту включает охлаждение фильтрата, содержащего сульфат алюминия и сульфат магния для получения охлаждённого раствора, содержащего осаждённый сульфат алюминия, и фильтрацию охлаждённого раствора для получения концентрата, содержащего осаждённый сульфат алюминия, и фильтрата, содержащего сульфат магния.

Предпочтительно этап осаждения сульфата алюминия в способе по четвёртому аспекту включает увеличение концентрации кислоты фильтрата, содержащего сульфат магния, для получения подкисленного раствора и фильтрацию подкисленного раствора для получения концентрата, содержащего осаждённый сульфат магния.

Изобретение также включает в себя части, элементы и отличительные признаки, упомянутые или указанные в описании заявки, в индивидуальном порядке или коллективно, в любой или во всех комбинациях из двух или более вышеуказанных частей, элементов или отличительных признаков, и где конкретные целые числа, упомянутые в настоящем документе, имеют известные эквиваленты в области техники, к которой относится настоящее изобретение, то такие известные эквиваленты считаются включенными в настоящий документ, как будто бы они были отдельно изложены.

Дальнейшие аспекты изобретения, которое следует рассматривать во всех его новых аспектах, станут очевидными для специалистов в данной области техники при прочтении нижеследующего описания, которое предлагает по меньшей мере один пример

практического применения изобретения.

### **Краткое описание графических материалов**

Варианты реализации настоящего изобретения будут описаны ниже только в качестве примера со ссылкой на сопровождающие чертежи, на которых:

На фиг. 1 проиллюстрирована блок-схема процесса, изображающая вариант реализации изобретения.

На фиг. 2 проиллюстрирован химический состав различных образцов шлака, как описано в примере 2.

На фиг. 3 проиллюстрирован химический состав различных образцов шлака, определённый методом рентгеновской флуоресценции РФА в примере 2 (для Новой Зеландии и ЮАР) и полученный из литературных источников в примере 1 (для Китая и России).

На фиг. 4а проиллюстрировано количество диоксида титана, определённое в фильтрате, содержащем сульфат титанила, определённое способом титрования в примере 3. На фиг. 4б проиллюстрировано количество титана, определённое в фильтрате методом оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) в примере 3.

На фиг. 5 проиллюстрированы определения количества титана, кальция, алюминия и магния в фильтрате методом ИСП-ОЭС.

### **Подробное описание предпочтительных вариантов реализации изобретения**

#### **Определения**

Если не указано иное, то следующие термины в данном описании изобретения определены следующим образом.

Термин “продукт” или нечто подобное предназначен для того, чтобы охватить полезные ископаемые, извлечённые из сырья или дисперсного материала в виде частиц, используемого в описанном процессе. В конкретных вариантах реализации изобретения продукты являются диоксидом титана и по меньшей мере одно вещество из сульфата магния, сульфата алюминия, сульфата кальция и двуокиси кремния, или их соответствующих солей (в соответствующих случаях).

Термин “дисперсный материал” предназначен для того, чтобы охватить сырьевой материал, измельчённый до мелких частиц, чтобы обеспечить контакт серной кислоты с каждым видом оксида металла. В конкретных вариантах реализации настоящего изобретения дисперсный материал имеет размер частиц менее 180 мкм. В предпочтительных вариантах реализации изобретения частицы дисперсного материала имеют размер от 10 до 180 мкм или от 40 до 110 мкм. В конкретных вариантах реализации

изобретения частицы дисперсного материала имеют размер около 30 мкм, 45 мкм, 60 мкм, 70 мкм, 80 мкм, 90 мкм или 100 мкм.

Термин “отфильтрованный осадок” или “осадок” и нечто подобное относится к твёрдому материалу, который находится на фильтре или мембране в результате удаления жидкости (чаще всего кислоты) из смеси. В конкретных вариантах реализации настоящего изобретения отфильтрованный осадок содержит сульфат титанила и по меньшей мере один продукт из сульфата магния, сульфата алюминия, сульфата кальция и оксида кремния.

Термин “остаток” предназначен для того, чтобы охватить твёрдый материал, из которого были извлечены растворимые в воде сульфаты металлов в результате процесса выщелачивания. В конкретных вариантах реализации настоящего изобретения остаток содержит сульфат кальция (гипс) или оксид кремния. В конкретных вариантах реализации настоящего изобретения остаток дополнительно содержит не вступившие в реакцию оксиды металлов.

Термин “свободная кислотность” относится к той части общей кислотности, которая существует в форме кислоты как в ионизированном виде, так и в не ионизированном виде.

Термин “реактор” включает любое устройство, состоящее из одной или более ёмкостей и/или колонн или трубопроводных обвязок, в которых материалы могут обрабатываться, смешиваться и/или нагреваться согласно изобретению. Примеры реакторов согласно изобретению включают реакторы непрерывного действия и инфузионные реакторы периодического действия.

В описании изобретения используются термины “смесь”, “раствор” и “фильтрат”, при этом их названия меняются в зависимости от стадии процесса, в которой используются эти термины. Там, где это уместно, термин “смесь” относится к жидкости по меньшей мере с одним твёрдым веществом в суспензии. Термин “раствор” относится к водной субстанции. Термин “фильтрат” относится к жидкости, полученной в результате процесса фильтрации.

Во всём описании изобретения и в следующей далее формуле, если контекст не требует иного, слова “включает”, “включающий”, “содержит”, “содержащий” и т.п. должны толковаться в широком смысле как противоположность исключаящему смыслу, говоря другими словами, в смысле “включая, но не ограничиваясь”.

“Перовскит” относится к минералу, представляющему собой сложный оксид титана и кальция – титанат кальция с формулой  $\text{CaTiO}_3$ . Перовскит, как правило, имеет кубическую кристаллическую структуру, хотя термин, используемый в этом документе,



предназначен для обозначения любой формы титаната кальция. Термины перовскит и титанат кальция используются на равных основаниях как синонимы.

Термин “жидкость” или “раствор” относится к материалу, содержащему одно или более соединений, которые способны течь. Этот термин также может включать одну или более жидкостей, растворенных веществ, взвешенных веществ или твердых веществ.

Термин “обжиг” означает процесс, при котором вещество нагревается до высокой температуры, но ниже точки плавления, и который приводит к потере влаги, восстановлению или окислению, а также разложению карбонатов и других соединений.

Термин “гипс” означает  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Этот термин и “сульфат кальция” или  $\text{CaSO}_4$  используются взаимозаменяемо в этом документе.

Термин “сульфат титанила” предназначен для того, чтобы охватить другие сульфатные формы титана, которые также быть могут иметь место в результате сульфатирования и которые будут понятны специалистам в данной области техники.

Термин “гидрат диоксида титана”, использованный в настоящем документе, предназначен для того, чтобы охватить растворы, содержащие как диоксид титана, так и гидрат диоксида титана, а также диоксид титана любой степени гидратации. Специалистам в данной области техники будет понятно, что продукт гидролиза сульфата титанила будет представлять собой смесь диоксида титана и гидрата диоксида титана. За исключением случаев, когда контекстом подразумевается иное, когда термин диоксид титана относится к настоящему документу, будет понятно, что гидрат диоксида титана также может присутствовать в любой пропорции. Аналогичным образом за исключением случаев, когда контекстом подразумевается иное, когда термин гидрат диоксида титана относится к настоящему документу, будет понятно, что диоксид титана также может присутствовать в любой пропорции. Там, где пропорция, соотношение или процент диоксида титана в исходном сырье относится к настоящему документу, специалисту в данной области техники будет понятно, что фактически существующие формы диоксида титана могут не быть в форме, подходящей для его выделения. Например, в перовските диоксид титана преимущественно существует в форме титаната кальция ( $\text{CaTiO}_3$ ). В случаях, когда предоставляются аналитические данные, относящиеся к диоксиду титана, эти данные дают количество диоксида титана, которое может быть связано с другими элементами, например в титанате кальция.

Термин “устройство для плавления” относится к любому аппарату, подходящему для использования высоких температур для преобразования твердого минерала в расплавленное состояние. Этот термин также предназначен для объединения таких понятий, как устройства для плавления и шахтные печи или домны.

Хотя нижеследующее описание сосредоточено на конкретных вариантах реализации изобретения, а именно на получении диоксида титана и по меньшей мере одного другого продукта из сульфата магния, сульфата алюминия, сульфата кальция и оксида кремния с использованием плавильного шлака процесса производства стали в качестве основного сырья, следует понимать, что изобретение может быть применимо для производства альтернативных видов минералов и использования альтернативных видов сырья, как известно специалистам среднего уровня в данной области техники, к которой относится изобретение.

Термин “система” включает в себя трубопроводную обвязку и другие элементы, которые обычно могут использоваться для обеспечения возможности извлечения минералов из первоначального дисперсного материала. В качестве примера “система” может включать в себя клапаны регулирования давления, теплообменники, фильтры, контрольно-измерительные приборы (датчики давления, датчики расхода, датчики pH) и смесительные тройники (статические смесители).

Как было указано выше, изобретатели разработали методы извлечения ценных продуктов из титаносодержащих минералов, таких как титанат кальция или перовскит, коммерчески эффективным путём. В частности, настоящее изобретение предлагает способы для извлечения диоксида титана и по меньшей мере одного другого продукта из сульфата магния, сульфата алюминия, сульфата кальция или оксида кремния из плавильного шлака, предпочтительно процесса производства чугуна. В случае плавильного шлака процесс на удивление эффективен тем, что из материала можно извлечь целый ряд ценных минералов, который без учёта этого обстоятельства считается отходом. Кроме того, изобретение предусматривает способы для извлечения указанных минералов, которые являются экономически эффективными (например, не являются энергоёмкими и не требуют дополнительных этапов нагрева) по сравнению с методами, известными в данной области техники.

В одном из вариантов изобретатели предлагают способ для извлечения продуктов диоксида титана, сульфата алюминия, сульфата магния, сульфата кальция и оксида кремния из отходов производства, используя экологически безопасные способы, в том числе переработку выделенных кислот. Достижение успешного извлечения этих продуктов обеспечивает коммерческие преимущества путём предоставления возможности дополнительной выгоды извлечения ценного из того, что в настоящее время является отходом производства (перовскит). Соответственно в дополнительном аспекте изобретение предусматривает способ уменьшения количества отходов из содержащих диоксид титана, продуктов процесса производства чугуна. Минимизация количества

отходов также имеет экологические преимущества, включая уменьшение загрязнения окружающей среды и сокращение использования земельных участков для размещения отходов чугунного шлака.

На фиг. 1 проиллюстрирован вариант реализации изобретения, в котором минералы 1 измельчаются в дробилке тонкого измельчения 2 до получения дисперсного материала. Дисперсный материал приводится в контакт с серной кислотой, поступающей из расходной ёмкости кислоты 3 в реактор 4 перед фильтрацией в узле первой фильтрации 5 для получения фильтрата, содержащего серную кислоту 6, и отфильтрованный осадок 7. Отфильтрованный осадок приводится в контакт с водой 8 для получения сернокислой суспензии в реакторе 9. Сернокислая суспензия фильтруется во втором блоке фильтрации 10 для получения концентрата, содержащего нерастворимый остаток 11 и фильтрата, содержащего по меньшей мере сульфат титанила. Вода 12 добавляется в фильтрат, который затем подаётся в реактор гидролиза 13. После гидролиза жидкость фильтруется в третьем блоке фильтрации 14 и осажённый материал (преимущественно гидрат диоксида титана) удаляется в виде концентрата 15. Фильтрат поступает в отстойник 16, в котором сульфат алюминия выпадает в осадок. Затем осадок отделяется фильтрованием в четвертом блоке фильтрации 17. Концентрат, содержащий сульфат алюминия, удаляется (18), а фильтрат направляется на второй отстойник 19. После осаждения растворенного сульфата магния жидкость фильтруется в пятом блоке фильтрации 20, где собирается концентрат, содержащий сульфат магния 21. Фильтрат (в основном содержащий кислоту) накапливается и может быть переработан (22) в установке регенерации кислоты 23.

В связи с этим в одном из аспектов изобретение предусматривает способ извлечения диоксида титана и по меньшей мере одного другого продукта из дисперсного материала, при этом указанный способ включает:

- a) контакт дисперсного материала с серной кислотой и нагрев для получения сернокислой смеси;
- b) фильтрацию сернокислой смеси для получения отфильтрованного осадка и первого фильтрата, содержащего серную кислоту;
- c) контакт отфильтрованного осадка с водой для образования сернокислой суспензии, содержащей сульфат титанила;
- d) фильтрацию сернокислой суспензии для получения фильтрата, содержащего по меньшей мере сульфат титанила и концентрат, содержащий нерастворимый остаток;
- e) контакт фильтрата, содержащего по меньшей мере сульфат титанила, с водой для получения гидролизного раствора;

- f) гидролиз сульфата титанила; и
- g) отделение гидрата диоксида титана от гидролизного раствора,

при этом по меньшей мере один другой продукт выбирается из группы, состоящей из сульфата кальция, оксида кремния, сульфата алюминия или сульфата магния.

Если не указано иное, то порядок этапов, описанный в способах согласно настоящему описанию изобретения, является наиболее предпочтительным, так как он был оптимизирован путем испытаний, проведенных изобретателями, чтобы гарантировать, что процесс обеспечивает эффективный выход продукта и экономически обоснованный способ его извлечения.

### **Сырьё**

Сырьё, используемое в этом процессе, является титансодержащим минералом. Однако для облегчения описания процесса, представленное в качестве примера сырьё является плавильным шлаком, который образуется в процессе производства чугуна. Плавильный шлак обычно является побочным продуктом процесса производства чугуна или стали, который образуется на стадии плавления. Обычно он используется в качестве заполнителя для дорожного строительства и для отделки поверхностей.

В конкретных вариантах реализации изобретения материалом является чугунный шлак. В конкретных вариантах реализации изобретения материалом является плавильный шлак, образующийся в процессе производства чугуна. В конкретных вариантах реализации изобретения материалом является плавильный шлак, образующийся в процессе производства стали. Плавильный шлак в основном состоит из перовскита по массе ( $\text{CaTiO}_3$ ) в форме смеси оксидов металлов. Пример составляющих плавильного шлака представлен ниже в Таблице 1, которая детализирует компоненты плавильного шлака, полученного в Новой Зеландии в процессе производства стали.

Таблица 1. Плавильный шлак, полученный в Новой Зеландии в процессе производства стали

<b>Компонент</b>	<b>Масса, %</b>
$\text{TiO}_2$	32,1
$\text{Al}_2\text{O}_3$	17,8
$\text{MgO}$	13,3
$\text{CaO}$	15,9
$\text{SiO}_2$	15,2
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,34
$\text{V}_2\text{O}_5$	0,2

Для того чтобы подготовить сырьё для использования в процессе, материал сырья предпочтительно размалывается в дисперсный материал любым способом, известным специалистам в данной области техники. Скорость и эффективность извлечения минерала

из перовскита зависит от степени его измельчения. В конкретных вариантах реализации изобретения материал размалывается до частиц размером менее 180 мкм. В предпочтительных вариантах реализации изобретения материал размалывается до около 45 мкм.

В связи с этим в конкретных вариантах реализации изобретения любой из способов извлечения продукта, описанных в настоящем документе, может включать дополнительный этап помола сырьевого материала, содержащего один или более компонентов, приведенных в Таблице 1, для получения дисперсного материала. В конкретных вариантах реализации изобретения дисперсный материал имеет размер частиц менее 180 мкм, который обеспечивает эффективное сульфатирование оксидов. Однако, используя способы, описанные в настоящем документе, изобретатели обнаружили, что меньший размер частиц выгоден только до определённой степени. Если размер частиц слишком мал, например, около менее 10 мкм, эффективность этапа фильтрации с целью удаления кислоты снижается. Считается, что это снижение эффективности вызывается тем, что забивается фильтр. В связи с этим в предпочтительных вариантах реализации изобретения частицы материала имеют размер от 10 до 180 мкм, или от 40 до 110 мкм. В конкретных вариантах реализации изобретения дисперсный материал имеет размер частиц около 30 мкм, 45 мкм, 60 мкм, 70 мкм, 80 мкм, 90 мкм или 100 мкм.

Опытный специалист по достоинству оценит способы для достижения уменьшения размера частиц. В одном из вариантов реализации изобретения помол осуществляется в шаровой мельнице. Размер частиц может быть измерен в соответствии со способами, известными специалистам в данной области техники, например с использованием лазерной дифракции.

Изобретатели обнаружили, что относительно высокое содержание диоксида титана и других материалов в плавильном шлаке делают его подходящим сырьем для использования в способах извлечения, описанных в настоящем документе. Соответственно в конкретных вариантах реализации изобретение предусматривает способ извлечения по меньшей мере одного продукта из дисперсного материала, содержащего более 8% масс., более 10% масс., более 15% масс. более 20% масс. или более 25% масс. диоксида титана. Как правило, чем выше содержание диоксида титана, тем более ценным является дисперсный материал и более экономически целесообразным является процесс извлечения. В связи с этим предпочтительно, что дисперсный материал содержит как минимум 15% масс. диоксида титана.

Одним из ключевых преимуществ способов реализации изобретения, описанных в данном документе, является способность извлекать более одного практически очищенного

продукта, полученного из дисперсного материала. При этом количество отходов процесса снижается, а продукция может использоваться или продаваться отдельно. Это повышает экономическую эффективность процесса и сокращает использование земель для складирования отходов. Соответственно изобретение предусматривает способ извлечения диоксида титана и по меньшей мере одного другого продукта выбранного из группы, состоящей из оксида кремния, сульфата кальция, сульфата алюминия и сульфата магния.

Изобретатели обнаружили, что порядок этапов в способе, описанном в настоящем документе, является важным фактором в оптимизации выхода наиболее ценных материалов. В начале испытаний (см. пример 3, образцы 7, 8, 9 и 10) изобретатели попробовали выполнить этап осаждения сульфата алюминия перед этапом получения диоксида титана и его извлечения (например, гидролизом). Выход диоксида титана в случае, когда гидролиз был проведен после осаждения сульфата алюминия, был ниже, чем когда гидролиз был проведен до осаждения, что вероятно стало результатом совместного осаждения двух компонентов. В связи с этим предпочтительно проводить гидролиз титана перед осаждением сульфата алюминия. Это особенно относится к случаю, когда соотношение диоксида титана и оксида алюминия является сравнительно низким (см. пример 1 в табл. 3). Кроме того, этап осаждения сульфата магния выполняется после осаждения сульфата алюминия и диоксида титана. Если осаждение сульфата магния выполняется до извлечения либо сульфата алюминия, либо диоксида титана, то совместное осаждение этих компонентов с сульфатом магния может снижать экономическую эффективность способа и чистоту полученного продукта.

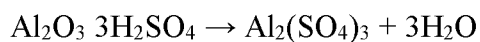
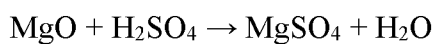
В конкретных вариантах реализации изобретение предусматривает способ извлечения диоксида титана и по меньшей мере одного другого продукта из дисперсного материала, содержащего более 8% масс., более 10% масс., более 15% масс., более 20% масс. или более 25% масс. диоксида титана и более 10% масс. или более 13% масс. оксида алюминия. Особенно предпочтительно использовать сырьё, содержащее по меньшей мере более 15% масс. диоксида титана и более 13% масс. оксида алюминия. Способ предпочтительно включает этап выполнения гидролиза титана перед осаждением сульфата алюминия в случае, когда соотношение диоксида титана и оксида алюминия ( $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) составляет от 0,2 до 2,6, причем наиболее предпочтительным является соотношение от 0,25 до 2,1.

### **Сульфатирование металла**

Дисперсный материал вводится в соответствующий реактор, такой как реактор синтеза, где материал соединяется с нужным количеством серной кислоты в виде сернокислой смеси. Хотя в большинстве случаев считается, что использование большого

стехиометрического избытка реагентов в реакции не эффективно, изобретатели обнаружили, что существенный избыток серной кислоты приводит к снижению вязкости сернокислой смеси. В частности, было установлено, что использование стехиометрического избытка в два раза или меньше приводит к образованию очень вязкой смеси, которую трудно перекачивать. В связи с этим в конкретных вариантах реализации изобретения дисперсный материал контактирует с более чем двойным и предпочтительно со стехиометрически 4-10 кратным избытком количества серной кислоты. В предпочтительных вариантах реализации изобретения дисперсный материал приводится в контакт с количеством серной кислоты, которое от 5 до 6 раз или приблизительно в 6 раз больше его стехиометрического количества.

Ключевыми реакциями, которые относятся к этим процессам и которые используются изобретателями для определения стехиометрического количества компонентов реакции, являются следующие реакции.



В конкретных вариантах реализации изобретения серную кислоту вводят в реактор сульфатирования в виде концентрированного раствора, при этом дисперсный материал контактирует с раствором кислоты с образованием водной сернокислой смеси. Изобретатели обнаружили, что если концентрация раствора кислоты является слишком низкой (т. е. количество молекул  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по массе в растворе кислоты является слишком низким), то реакция продолжаться не будет, или будет протекать со скоростью, которая слишком мала, чтобы быть экономически обоснованной. В связи с этим в конкретных вариантах реализации изобретения концентрация серной кислоты составляет по меньшей мере 50% масс. Низкая концентрация кислоты также влияет на общий выход диоксида титана. Поэтому предпочтительная концентрация кислоты составляет более 70%, а более предпочтительная – 90%. В других вариантах реализации изобретения концентрация кислоты составляет по меньшей мере 60% масс., 70% масс., 80% масс., 90% масс. или 98% масс.

В конкретных вариантах реализации изобретения по первому аспекту сернокислая смесь нагревается для достижения практически полного сульфатирования оксидов (в частности, диоксида титана или титаната кальция). В конкретных вариантах реализации изобретения сернокислая смесь после контакта с серной кислотой нагревается по меньшей мере до температуры 100°C. В предпочтительных вариантах реализации изобретения смесь нагревается в реакторе сульфатирования по меньшей мере до температуры 250°C.

Изобретатели обнаружили, что использование температуры свыше 250°C, как правило, нежелательно вследствие ограничений оборудования по использованию очень горячей кислоты. Предпочтительной является температура в интервале от 130°C до 200°C, а наиболее предпочтительной – около 150-160°C.

В конкретных вариантах реализации изобретения предварительно нагретый воздух или пар вводится в реактор предпочтительно через его дно. Воздух или пар поднимается через смесь для того, чтобы нагреть её до точки, в которой инициируется реакция. Целью этого этапа нагрева является уменьшение времени реакции превращения оксидов металлов в сульфаты и испарение выделяющейся воды по мере прохождения реакции, чтобы поддержать высокое содержание свободной кислоты. Поддержание высокого содержания свободной кислоты желательно для того, чтобы осадить соли серной кислоты и после этого выполнить фильтрацию.

В конкретных вариантах реализации изобретения сернокислая смесь нагревается до осуществления практически полного сульфатирования титаната кальция и диоксида титана. Во время нагрева увеличивается вязкость смеси как функция уменьшения содержания жидкости по мере того, как испаряется выделяющаяся вода. В конкретных вариантах реализации изобретения смесь нагревается в течении периода времени, который позволяет осуществить практически полное сульфатирование оксидов (в частности, титаната кальция и диоксида титана). В одном из вариантов реализации изобретения период нагрева выбирается между 15 минутами и одним часом. В конкретных вариантах реализации изобретения период нагрева составляет по меньшей мере 30 минут или около 40 минут.

В конкретных вариантах реализации изобретения после этапа нагрева смесь дополнительно обезвоживается с использованием мембраны для того, чтобы увеличить содержание свободной кислоты в смеси. В конкретных вариантах реализации изобретения содержание свободной кислотности в смеси после обезвоживания превышает 70%.

Специалистам в данной области техники будет понятно, что нагрев смеси может быть достигнут любым соответствующим способом. В одном из вариантов реализации изобретения один или более компонентов смеси могут предварительно нагреваться и тепло может передаваться смеси во время смешивания. Ссылки на “нагрев” смеси в данном документе предназначены для того, чтобы охватить нагрев одного или более компонентов этой смеси перед смешиванием.

### **Выщелачивание**

Затем сернокислая смесь подвергается этапу первой фильтрации (также известному как выщелачивание) для того, чтобы удалить серную кислоту. Таким образом, способ



извлечения продукции из дисперсного материала включает этап фильтрации сернокислой смеси в соответствующем блоке фильтрации для получения отфильтрованного осадка и фильтрата, содержащего серную кислоту. Изобретатели во время испытаний обнаружили, что более высокое содержание кислоты в отфильтрованном осадке имело ингибирующее влияние на последующие этапы процесса, включая гидролиз и осаждение сульфатов металлов. В связи с этим был введен этап извлечения кислоты с использованием первой фильтрации. Это снизило концентрацию кислоты и обеспечило неожиданное увеличение эффективности последующих этапов процесса, включая гидролиз и осаждение, т. е. повысило выход продукта.

Специалистам в данной области техники будет понятно, что для этой цели может быть использован любой соответствующий блок фильтрации (фильтр), и им известны типовые блоки фильтрации. В конкретных вариантах реализации изобретения блок фильтрации включает в себя фильтр-пресс. В одном из вариантов реализации изобретения блок фильтрации снабжен градиентом перепада давления по всему фильтру. Предпочтительно, чтобы перепад давления составлял по меньшей мере 1 бар. В конкретных вариантах реализации изобретения смесь циркулирует через блок фильтрации, который позволяет пройти кислотам, в то время как твёрдый отфильтрованный осадок собирается на поверхности фильтра. В конкретных вариантах реализации изобретения перепад давления по всему фильтру составляет от 2 до 10 бар. Предпочтительно, чтобы перепад давления составлял около 6 бар. Использование отфильтрованного осадка особенно выгодно для достижения максимального извлечения кислоты из сернокислой смеси. На данном этапе отфильтрованный осадок состоит из сульфата титанила и по меньшей мере из одного другого продукта из сульфата магния, сульфата алюминия, сульфата кальция или оксида кремния.

Желательно как можно сильнее уменьшить содержание кислоты в осадке на фильтре. Предпочтительно, чтобы содержание влаги в отфильтрованном осадке снижалось до менее чем 30%, более предпочтительно до менее 20% или от 15 до 20%. Оставшаяся жидкость в отфильтрованном осадке в основном представляет кислоту. В конкретных вариантах реализации изобретения этот первый этап фильтрации дополнительно включает контакт отфильтрованного осадка со сжатым воздухом. Сжатый воздух выступает в качестве средства перемешивания для извлечения кислоты из фильтра и отфильтрованного осадка и дополнительно высушивает отфильтрованный осадок. Температура сжатого воздуха предпочтительно должна быть ниже 85°C для предотвращения преждевременного гидролиза сульфата титанила. В конкретных вариантах реализации изобретения температура сжатого воздуха составляет от 10°C до

85°C. Несмотря на ожидание, что сжатый воздух может помочь сушке осадка на фильтре при любой температуре, изобретатели обнаружили, что использование нагретого потока сжатого воздуха помогает в поддержании температуры отфильтрованного осадка и получающейся далее сернокислой суспензии. В связи с этим желательно, чтобы сжатый воздух имел температуру от 30°C до 85°C, или приблизительно 50°C, 60°C, 70°C и 80°C. Если температура сжатого воздуха слишком низкая (т.е. ниже 35°C), вязкость сернокислой суспензии повышается, что может пагубно отразиться на потоке жидкости.

Серная кислота, извлечённая из смеси, предпочтительно поступает на установку регенерации кислоты. В качестве варианта собранная серная кислота затем может быть повторно использована на этапе сульфатирования металла, который был описан ранее. При этом вторичная переработка серной кислоты предоставляет экономическое и экологическое преимущество. В конкретных вариантах реализации изобретения серная кислота обрабатывается путём повторной переработки для использования на этапе сульфатирования металла.

Теперь отфильтрованный осадок, оставшийся на фильтре, имеет минимальное содержание кислоты. Вода циркулирует через отфильтрованный осадок для того, чтобы растворить растворимые соли, которые содержатся в отфильтрованном осадке. Предпочтительно, что отфильтрованный осадок промывается на фильтре, а вода проходит через фильтр. В качестве варианта отфильтрованный осадок промывается на фильтре, а вода не проходит через фильтр. В качестве варианта отфильтрованный осадок удаляется с фильтра и моется в отдельной ёмкости. Промывка на месте (т.е. на фильтре) снижает потребность в дополнительной ёмкости. Предпочтительно, если во время промывки отфильтрованный осадок перемешивается с помощью вибрации или механического перемешивания. Предпочтительно, если температура отфильтрованного осадка во время промывки меньше, чем 80°C. Изобретатели обнаружили, что если используются более высокие температуры, то происходит частичный или полный гидролиз сульфата титанила, таким образом сокращая выход диоксида титана. Вода может быть получена из любого подходящего источника. Этот этап позволяет получить раствор, содержащий сульфат титанила и по меньшей мере один продукт из сульфата магния и сульфата алюминия. В конкретных вариантах реализации изобретения нерастворимый остаток, содержащий сульфат кальция и оксид кремния, остается на фильтре.

Раствор, содержащий сульфат титанила и по крайней мере один продукт из сульфата магния и сульфата алюминия дополнительно поступает на мембрану, которая обезвоживает раствор для получения концентрированного раствора сульфатов металлов. Получение концентрированного раствора с помощью мембраны известно как способ

мембранного концентрирования, включая обратный осмос.

Способ извлечения продукции дополнительно включает этап фильтрации сернокислой суспензии для получения концентрата в составе нерастворимого остатка и фильтрата, содержащего по меньшей мере сульфат титанила. В конкретных вариантах реализации изобретения нерастворимый остаток концентрата содержит оксид кремния и сульфат кальция. В конкретных вариантах реализации изобретения фильтрат содержит сульфат титанила, сульфат алюминия и сульфат магния.

#### **Отделение оксида кремния и сульфата кальция**

Изобретатели обнаружили, что продукт перовскит, полученный из плавильного шлака, часто имеет повышенное содержание оксида кремния и оксида кальция. Эти компоненты являются относительно малоценными и часто рассматриваются как проблемные отходы, которые загрязняют минеральные породы, содержащие материалы высокой ценности, такие как диоксид титана. Однако в результате широкомасштабных испытаний изобретатели обнаружили, что эти компоненты могут быть извлечены в очищенной форме в виде оксида кремния и сульфата кальция. Оба продукта используются в промышленности, например в производстве шин и гипсовых строительных материалов, соответственно. Изобретатели обнаружили, что сульфатирование оксида кальция и его удаление в виде нерастворимого осадка до гидролиза сульфата титана обеспечивает особенно эффективный и рентабельный способ извлечения этих компонентов. Кроме того, когда дисперсный материал также содержит определённое количество по меньшей мере одного продукта из оксида алюминия и оксида магния, удаление нерастворимого остатка, содержащего оксид кремния и сульфат кальция, позволяет извлечение практически чистого диоксида титана, и по меньшей мере одного продукта из сульфата алюминия и сульфата магния на последующих этапах реализации способа. В целом эти этапы и их порядок способствуют обеспечению патентоспособного, рентабельного и промышленно эффективного способа извлечения указанной продукции с минимальными отходами.

В конкретных вариантах реализации изобретение предусматривает способ извлечения диоксида титана и по меньшей мере одного другого продукта из дисперсного материала, содержащего более 8% масс., более 10% масс., более 15% масс. более 20% масс. или более 25% масс. диоксида титана, и более 10% масс., более 15% масс. или более 20% масс. оксида кремния. В других вариантах реализации изобретение предусматривает способ извлечения диоксида титана и по меньшей мере одного другого продукта из дисперсного материала, содержащего более 8 % масс., более 10% масс., более 15% масс. более 20% масс. или более 25% масс. диоксида титана, и более 15% масс., более 20% масс., более 25% масс. оксида кальция.

В некоторых вариантах реализации изобретение предусматривает способ извлечения диоксида титана и по меньшей мере одного другого продукта из дисперсного материала, содержащего более 8% масс., более 10% масс., более 15% масс. более 20% масс. или более 25% масс. диоксида титана, более 10% масс., более 15% масс. или более 20% масс. оксида кремния и более 15% масс. более 20% масс. или более 25% масс. диоксида титана, и более 15% масс., более 20% масс. или более 25% масс. оксида кальция.

Там, где способ включает этап извлечения сульфата кальция и/или оксида кремния, нерастворимый остаток может быть обработан для получения этих продуктов. Этот остаток обычно состоит из сульфата кальция в результате расщепления титаната кальция и сульфатирования оксида кальция и оксида кремния. Определённые количества оксидов не вступившего в реакцию металла, как правило, также присутствуют в результате инкапсулирования тугоплавким материалом.

В одном из вариантов реализации изобретения нерастворимый остаток концентрата от этапа фильтрации сернокислой суспензии поступает в ёмкость флотации и по меньшей мере один из продуктов, сульфат кальция или оксид кремния, отделяется в соответствии с известными способами.

В одном из аспектов изобретения предложен способ извлечения продукции из сырья, содержащего перовскит, оксид кремния, оксид алюминия и оксид магния, при этом указанный способ включает:

- a) измельчение материала, содержащего перовскит, оксид кремния, оксид алюминия и оксид магния для получения дисперсного материала;
- b) контакт частиц с серной кислотой с образованием смеси, содержащей сульфат титанила, гипс, оксид кремния, сульфат алюминия и сульфат магния;
- c) фильтрование смеси для удаления серной кислоты;
- d) контакт смеси с водой для растворения смеси и разделение смеси с помощью фильтрации для получения раствора, содержащего сульфат титанила, сульфат алюминия и сульфат магния, и осадка, содержащего гипс и оксид кремния;
- e) охлаждение раствора до температуры, при которой сульфат алюминия кристаллизуется, и извлечение полученного кристаллического сульфата алюминия;
- f) осаждение раствора для получения диоксида титана;
- g) охлаждение оставшегося раствора до температуры, при которой сульфат магния начинает кристаллизоваться и извлечение кристаллического сульфата магния; и
- h) обжиг диоксида титана для удаления остаточной кислоты и воды для получения практически чистого диоксида титана.

Из-за разницы в плотности между сульфатом кальция и оксидом кремния и

гидрофильной природы оксида кремния, сульфат кальция может быть отделён от оксида кремния и извлечен с помощью процесса флотации. В конкретных вариантах реализации изобретения сульфат кальция извлекается из остатка с помощью процесса пенной флотации. В конкретных вариантах реализации изобретения остаток измельчается и/или очищается до процесса пенной флотации. В конкретных вариантах реализации изобретения остаток подвергают этапу предварительной флотации до процесса флотации для того, чтобы извлечь не вступившие в реакцию оксиды металлов. В конкретных вариантах реализации изобретения остаток подвергают этапу пост-флотации для извлечения не вступивших в реакцию оксидов металла. Этап пост-флотации предпочтительно включает в себя процесс флотации с использованием солей ксантогеновой кислоты и/или гидроксамовой кислоты для очистки не вступивших в реакцию оксидов металла. Этап пост-флотации может также быть использован для извлечения сульфатов, которые не растворились в процессе выщелачивания.

В альтернативных вариантах реализации изобретения сульфат кальция может быть извлечён из нерастворимого остатка с использованием методов осаждения известных специалистам в данной области техники.

#### **Концентрация фильтрата, содержащего сульфат титанила**

Низкое содержание свободной кислотности желательно для эффективного протекания реакции гидролиза титана. Содержание свободной кислотности после выщелачивания (т.е. первый фильтрат), осаждения или кристаллизация соединений алюминия, как правило, слишком высоко, чтобы позволить прямое применение водного раствора. Так как кислота образуется в результате реакции гидролиза, изобретатели обнаружили, что желательно минимизировать поток кислоты из более раннего этапа сульфатирования. Это минимизирует ограничения по оборудованию и затраты на использование кислот с высокой концентрацией.

Изобретатели обнаружили, что эффективным способом минимизации потока кислоты при реакции гидролиза в первую очередь является увеличение содержания свободной кислотности путем удаления воды из раствора, а затем осаждение сульфатов металлов и отделение их от кислоты. В конкретных вариантах реализации изобретения содержание свободной кислотности в фильтрате, содержащем сульфат титанила и необязательно по меньшей мере один продукт из сульфата магния и сульфата алюминия, изначально повышено таким образом, что сульфаты металла выпадают в осадок и легче отделяются от кислоты. В конкретных вариантах реализации изобретения содержание свободной кислотности повышается при нагревании раствора до температуры, при которой вода испаряется. Предпочтительным является нагрев фильтрата, содержащего

сульфат титанила, до более чем 100°C, более предпочтительным – до более чем 130°C и самым предпочтительным – до более чем 160°C или до точки кипения. Поскольку раствор имеет высокую концентрацию кислоты, температура кипения составляет приблизительно 160°C. В альтернативных вариантах реализации изобретения содержание свободной кислотности повышается путем контакта раствора с мембраной, способной обезвоживать раствор, причём желательно удалить практически всю воду.

Как только содержание свободной кислотности в растворе оказывается повышенным, раствор фильтруется для того, чтобы удалить практически все кислоты и получить на поверхности фильтра отфильтрованный осадок. После фильтрации вода циркулирует через фильтр для того, чтобы отмыть растворимые соли от отфильтрованного осадка. Этот этап по своему характеру аналогичен описанной ранее стадии выщелачивания, и он обеспечивает низкое содержание свободной кислоты фильтрата, содержащего сульфат титанила и необязательно по меньшей мере один продукт из сульфата магния и сульфата алюминия. В этом варианте реализации изобретения фильтрат фильтруется для удаления остаточных кислот и полученный отфильтрованный осадок приводится в контакт с водой для того, чтобы получить концентрированный фильтрат, содержащий по меньшей мере сульфат титанила.

#### **Гидролиз сульфата титана**

Гидролиз титана приводит к отделению сульфата от титана. Реакция выглядит следующим образом:  $TiOSO_4 + H_2O > TiO_2 + H_2SO_4$

Эксперименты, проведенные изобретателями, показывают, что оптимальное содержание свободной кислотности в гидролизном растворе колеблется от 8% до 25%. Эксперименты показали, что при содержании свободной кислотности ниже 8% гидролизный раствор нестабилен, что нежелательно. Во-первых, это обусловлено тем, что гидролиз сульфата титанила может самопроизвольно происходить при комнатной температуре во время отстаивания. Во-вторых, скорость гидролиза сложно контролировать. При гидролизе его скорость частично контролируется содержанием свободной кислотности в растворе. Если скорость гидролиза превышает около 1 процента в минуту, то в растворе создаются новые центры кристаллизации в результате широкого распространения агрегированных соединений диоксида титана, что является нежелательным для производства пигмента. В связи с этим в некоторых вариантах реализации изобретения содержание свободной кислотности в гидролизном растворе составляет по меньшей мере 8%. Содержание свободной кислотности в гидролизном растворе более чем 25% нежелательно, потому что при этом реакция гидролиза не идет до конца даже при нагревании и внесении затравки. Гидролиз сульфата титанила

находится в состоянии равновесия в силу того, что сульфат титанила гидролизуется с образованием свободных ионов сульфата, в результате чего увеличивается содержание свободной кислотности в гидролизном растворе. По принципу Ле-Шателье концентрация вещества (свободной кислоты) непосредственно контролирует дальнейшую скорость реакции. В связи с этим высокое исходное содержание свободной кислотности в гидролизном растворе может замедлить или полностью остановить гидролиз сульфата титанила. Таким образом в некоторых вариантах реализации изобретения содержание свободной кислотности в гидролизном растворе составляет менее 25%. В некоторых вариантах реализации изобретения содержание свободной кислотности в гидролизном растворе составляет от 8% до 25%. В пределах указанного диапазона гидролиз сульфата титанила может идти управляемым способом до полного завершения, в результате чего получается гидратная форма диоксида титана, которая имеет особенно подходящий гранулометрический состав для производства пигмента.

Этап гидролиза сульфата титанила инициируется при наличии раствора, который имеет подходящий уровень содержания свободной кислотности, и в котором предпочтительно сконцентрирован сульфат титанила. Гидролиз включает в себя добавление воды в фильтрат, содержащий сульфат титанила (и как вариант по меньшей мере один продукт из сульфата магния и сульфата алюминия) для получения гидролизного раствора и его нагрева. Гидролиз проводится в реакторе гидролиза, в котором можно проводить реакции, описанные в настоящем документе. Предпочтительно гидролизный раствор нагревают до температуры в интервале от 80°C до 140°C, от 85°C до 140°C или от 85°C до 120°C. Изобретатели установили, что минимальная энергия активации для реакции гидролиза должна быть достигнута путем нагрева раствора. В конкретном варианте реализации изобретения гидролизный раствор нагревают до температуры в интервале между 90°C и 120°C. Изобретатели обнаружили, что особенно эффективной температурой, которая быстро инициирует реакцию при сохранении эффективности использования энергии, является температура в интервале от 105°C до 110°C.

Предпочтительно гидролизный раствор нагревается в течение такого периода времени, который обеспечивает реагирование практически всего сульфата титанила. Изобретатель сможет определить, когда прореагировал весь сульфат титанила. В конкретных вариантах реализации изобретения период нагрева составляет от одного часа до трех часов. Более предпочтительным является время нагрева от 90 минут до двух часов или приблизительно 100 минут. В конкретных вариантах реализации изобретения раствор нагревается в течение около двух часов при температуре выше 85°C с целью полного

завершения гидролиза.

В конкретных вариантах реализации изобретения процесс гидролиза включает контакт раствора с водой, содержащей диоксид титана или его модификацию рутил. Кроме того процесс гидролиза также включает нагрев раствора до температуры в интервале от 85°C до 120°C. В предпочтительных вариантах реализации изобретения к гидролизному раствору добавляются частицы или наночастицы диоксида титана, также известные как затравочные частицы или центры кристаллизации. Частицы диоксида титана действуют как зародыши образования кристаллов для достижения равномерного формирования частиц. Частицы диоксида титана могут быть добавлены к гидролизному раствору или к воде, которая добавляется для формирования указанного раствора. После добавления частиц диоксида титана гидролизный раствор может быть нагрет до любой температуры в диапазонах, описанных в настоящем документе. Предпочтительное количество частиц диоксида титана, добавленных к гидролизному раствору, составляет между 1 % масс. и 30% масс. от массы диоксида титана, которая по расчету должна присутствовать в растворе, причём более предпочтительным является количество между 2 % масс. и 15% масс. и предпочтительно между 5% масс. и 8 % масс. Предпочтительным размером частиц диоксида титана, добавленных в раствор, является размер от 2 нм до 10 нм, более предпочтительным – от 3 нм до 6 нм или около 5 нм. Частицы диоксида титана могут быть октаэдрами, или полученными из них.

Отделение гидрата диоксида титана может быть достигнуто с помощью способов, известных специалистам в данной области техники. В конкретных вариантах реализации изобретения отделение проводится в сепараторе, выполненном с возможностью приёма гидролизного раствора и отделения гидрата диоксида титана.

В конкретных вариантах реализации изобретения сепаратор содержит второй блок фильтрации, выполненный с возможностью приема гидролизного раствора и получения концентрата, содержащего гидрат диоксида титана. В альтернативных вариантах реализации изобретения сепаратор содержит в своём составе блок центрифугирования, выполненный с возможностью отделения осажённого гидрата двуокиси титана.

В варианте реализации изобретения, альтернативном по отношению к процессу гидролиза, описанному выше, гидролизный раствор может быть альтернативно подвергнут процессу разрушения ультразвуком для того, чтобы осадить гидрат двуокиси титана из раствора. В этом варианте реализации изобретения основная масса жидкости требует меньше нагрева или не требует его.

Предпочтительно, что этап отделения гидрата диоксида титана может осуществляться путём фильтрации гидролизного раствора для получения фильтрата и



концентрата, содержащего гидрат диоксида титана. В альтернативных вариантах реализации изобретения диоксид титана удаляется центрифугированием и сбором осадка.

Фильтрация гидролизного раствора осуществляется в соответствующем блоке фильтрации для того, чтобы извлечь гидрат диоксида титана. В предпочтительных вариантах реализации изобретения гидролизный раствор остается нагретым до температуры максимум около 80°C для того, чтобы сохранить частицы диоксида титана достаточно крупными с целью улавливания фильтрующим материалом. Фильтрат предпочтительно содержит сульфат алюминия и сульфат магния.

Диоксид титана, извлеченный в результате гидролиза или процесса разрушения ультразвуком, может быть прокален (нагрет) в окислительной среде путём пропускания через него нагретого воздуха, который удаляет любые остаточные количества серной кислоты и воды. В предпочтительных вариантах реализации изобретения диоксид титана нагревается до 950°C в реакторе в течение около часа. В других вариантах реализации изобретения период нагрева составляет от 30 минут до двух часов. В конкретных вариантах реализации изобретения обжиг осуществляется при температуре между 800°C и 1050°C, между 850°C и 950°C или между 890°C и 910°C. Извлеченная серная кислота может быть использована на этапе сульфатирования, который был описан ранее. Для получения готового продукта диоксида титана, прокаленный диоксид титана измельчается, заливается и моется. Такие процессы известны специалистам в данной области техники.

#### **Извлечение сульфата алюминия**

Сульфат алюминия осаждается из раствора на соответствующем этапе. Изобретатели обнаружили, что более высокий выход диоксида титана может быть достигнут путем осаждения сульфата алюминия после гидролиза и удаления диоксида титана (см. пример 3, образцы 7, 8, 9 и 10). Считается, что если осаждение сульфата алюминия осуществляется до гидролиза, то некоторое количество сульфата титанила осаждается вместе с сульфатом алюминия, таким образом снижая выход  $TiO_2$ .

В одном из вариантов реализации изобретения сульфат алюминия осаждается из фильтрата, содержащего сульфат титанила. В другом варианте реализации изобретения сульфат алюминия осаждается из фильтрата, содержащего сульфат магния и сульфат алюминия. Эти фильтраты, как правило, получают после сульфатирования и удаления нерастворимого остатка. Кроме того, если сульфат алюминия не требуется отделять от нерастворимого остатка, то этот этап осаждения сульфата алюминия может осуществляться до удаления нерастворимого остатка.

Процесс осаждения сульфата алюминия предпочтительно включает охлаждение

фильтрата до температуры, при которой сульфат алюминия выпадает в осадок и кристаллизуется. В конкретных вариантах реализации изобретения раствор охлаждается в той же самой емкости, в которой осуществлялся предыдущий этап фильтрации. В альтернативных вариантах реализации изобретения раствор поступает в отдельный резервуар для охлаждения.

Кристаллический сульфат алюминия извлекают из раствора с помощью любого способа, известного специалистам в данной области техники. Этап осаждения и извлечения может осуществляться с использованием раствора, содержащего сульфат алюминия, например раствора, который получается с использованием способов, описанных в примере 3. Особенно предпочтительной является фильтрация. В конкретных вариантах реализации изобретения на этом этапе извлекается более 90% сульфата алюминия, находящегося в растворе. В конкретных вариантах реализации изобретения раствор охлаждается до температуры в интервале между 10°C и 4°C, в результате чего сульфат алюминия кристаллизуется. В предпочтительных вариантах реализации изобретения раствор охлаждают до около 5°C.

В конкретных вариантах реализации изобретение предусматривает способ извлечения по меньшей мере одного продукта из дисперсного материала, содержащего более 8 % масс., более 10% масс., более 15% масс., более 20% масс. или более 25% масс. диоксида титана, и более 10% масс. или более 13 % масс. оксида алюминия. Изобретатели обнаружили, что способ обеспечивает экономически обоснованный способ извлечения, когда сырье отвечает этим пропорциям компонентов.

Примеры 1 и 2 показывают обобщение соотношений компонентов в отдельных видах сырья. В конкретных вариантах реализации изобретение предусматривает способ извлечения продуктов диоксида титана и сульфата алюминия из дисперсного материала, который имеет соотношение диоксида титана и оксида алюминия ( $TiO_2:Al_2O_3$ ) от около 0,2 до 2,6, причём более предпочтительно от 0,25 до 2,1. В этом варианте реализации изобретатели обнаружили, что этапы данного способа обеспечивают особенно экономически обоснованное извлечение диоксида титана и сульфата алюминия. Этапы гидролиза титана, осуществляемые до осаждения сульфата алюминия, являются особенно предпочтительными в этом диапазоне соотношений. Кроме того в случае, когда также осуществляется осаждение сульфата магния, этап гидролиза титана, выполняемый до осаждения сульфата алюминия, который в свою очередь выполняется до осаждения сульфата магния, является особенно предпочтительным в этом диапазоне соотношений.

В конкретном варианте реализации изобретения предусмотрен способ извлечения продуктов из сырья, содержащего перовскит и оксид алюминия, при этом указанный

способ включает:

- a) измельчение материала, содержащего перовскит и оксид алюминия для получения дисперсного материала;
- b) контакт дисперсного материала с серной кислотой для образования смеси, содержащей сульфат титанила и сульфат алюминия;
- c) фильтрование смеси для удаления серной кислоты;
- d) контакт смеси с водой с целью растворения и разделения смеси с помощью фильтрации для получения раствора, содержащего сульфат титанила и сульфат алюминия;
- e) охлаждение раствора до температуры, при которой сульфат алюминия кристаллизуется, и извлечение полученного кристаллического сульфата алюминия;
- f) осаждение раствора для получения диоксида титана; и
- g) обжиг диоксида титана для удаления остатков кислоты и воды для получения практически чистого диоксида титана.

#### **Извлечение сульфата магния**

Раствор, оставшийся после гидролиза или процесса разрушения ультразвуком и в ряде случаев удаления сульфата алюминия, как правило, содержит сульфат магния, который также может быть извлечён. Изобретатели обнаружили, что предпочтительно извлекать сульфат магния после извлечения других продуктов, потому что чистота получающегося в результате осадка сульфата магния увеличивается, если остальные компоненты были удалены до этого. Это происходит потому, что способы, описанные ниже, для осаждения сульфата магния могут вызвать также осаждение сульфата алюминия, сульфата титанила и других компонентов. Если осаждение сульфата магния не выполнялось после извлечения других компонентов, то для получения на выходе практически чистых компонентов отделять осаждённую смесь будет сложно и не рентабельно. Получаемое в результате этого отсутствие ценного в смеси увеличивает вероятность того, что от неё избавятся неконтролируемым и нерегулируемым образом, тем самым вызывая ухудшение состояния окружающей среды.

Этап осаждения и извлечения может осуществляться с использованием растворов, содержащих сульфат магния, например тех, которые получают по методике, описанной в примере 3.

В конкретных вариантах реализации изобретения способ извлечения продуктов включает этап увеличения концентрации кислоты в фильтрате, содержащем сульфат магния в виде подкисленного раствора, содержащего осажденный сульфат магния. Повышенная кислотность вызывает выпадение сульфата магния в осадок. Предпочтительно способ дополнительно содержит фильтрацию подкисленного раствора

для получения концентрата, включающего осажженный сульфат магния.

В конкретных вариантах реализации изобретения концентрация кислоты в фильтрате, содержащем сульфат магния, увеличивается при добавлении серной кислоты. Предпочтительно рН фильтрата, содержащего сульфат магния, снижается до значения менее чем около рН=1 путем добавления серной кислоты.

В конкретных вариантах реализации изобретения концентрации кислоты в фильтрате, содержащем сульфат магния, увеличивается путём нагрева фильтрата для удаления воды. Предпочтительно нагрев осуществляют при температуре кипения или при температуре выше 130°C.

Изобретатели также обнаружили, что осаждение сульфата магния предпочтительно проводить после осаждения сульфата алюминия. Более низкая температура осаждения сульфата магния приводит к тому, что сульфат алюминия осаждается первым при охлаждении раствора, содержащего как растворенный сульфат алюминия, так и растворенный сульфат магния. В связи с этим предпочтительно проводить осаждение сульфата магния после осаждения сульфата алюминия. В конкретных вариантах реализации изобретение предусматривает способ извлечения хотя бы одного продукта из дисперсного материала, содержащего более 8 % масс., более 10% масс., более 15% масс., более 20% масс. или более 25% масс. диоксида титана и более 7 % масс. или более 10% масс. оксида магния. Особенно предпочтительно использовать сырьё, содержащее по меньшей мере 15% масс. диоксида титана и по меньшей мере 10% масс. оксида магния.

В некоторых вариантах реализации изобретение предусматривает способ извлечения диоксида титана и по меньшей мере одного другого продукта из дисперсного материала, содержащего более 8 % масс., более 10% масс., более 15% масс., более 20% масс. или более 25% масс. диоксида титана и более 7 % масс. или более 10% масс. оксида магния. Особенно предпочтительно использовать сырьё, содержащее по меньшей мере 15% масс. диоксида титана и по меньшей мере 10% масс. оксида магния.

Способ предпочтительно включает проведение этапа гидролиза титана до осаждения сульфата магния. Это даёт возможность увеличить до максимума выход диоксида титана и уменьшить потери совместного осаждения диоксида титана (или сульфата титана), что может происходить, если осаждение сульфата магния проводилось до извлечения диоксида титана. Примеры 1 и 2 показывают обобщение соотношения компонентов в отдельных видах сырья. Способ предпочтительно включает проведение этапа гидролиза титана до осаждения сульфата магния, когда соотношение диоксида титана и оксида магния  $TiO_2:MgO$  в твердых частицах составляет от 0,5 до 3,0 и более предпочтительно от 0,8 до 2,8.

В некоторых вариантах реализации изобретение предусматривает способ извлечения диоксида титана и по меньшей мере одного другого продукт из дисперсного материала, содержащего более 8 % масс., более 10% масс., более 15% масс., более 20% масс. или более 25% масс. диоксида титана и более 7 % масс. или более 10% масс. оксида магния и более 10% масс., и более 13 % масс. оксида алюминия. Особенно предпочтительно использовать сырье, содержащее по меньшей мере 15% масс. диоксида титана, по меньшей мере 13 % масс. диоксида алюминия и по меньшей мере 10% масс. оксида магния.

В некоторых вариантах реализации изобретение предусматривает способ извлечения диоксида титана и по меньшей мере одного другого продукта из дисперсного материала, содержащего более 8 % масс., более 10% масс., более 15% масс., более 20% масс. или более 25% масс. диоксида титана, более 10% масс., более 15% масс. или более 20% масс. оксида кремния и более 15% масс., более 20% масс. или более 25% масс. оксида кальция и более 7 % масс. или более 10% масс. оксида магния.

В некоторых вариантах реализации изобретение предусматривает способ извлечения диоксида титана и по меньшей мере одного другого продукта из дисперсного материала, содержащего более 8 % масс., более 10% масс., более 15% масс., более 20% масс. или более 25% масс. диоксида титана, более 10% масс., более 15% масс. или более 20% масс. оксида кремния, более 15% масс., более 20% масс. или более 25% масс. оксида кальция, более 10% масс. или более 13 % масс. оксида алюминия и более 7 % масс. или более 10% масс. оксида магния.

В конкретных вариантах реализации изобретение обеспечивает способ извлечения диоксида титана и по меньшей мере одного другого продукта из дисперсного материала, содержащего более 8 асс. % диоксида титана, более 10% масс. оксида кремния, более 15% масс. оксида кальция, более 10% масс. оксида алюминия и более 7 % масс. оксида магния. В этом варианте реализации изобретения способ обеспечивает рентабельный и полезный метод для извлечения этих соединений из того, что раньше рассматривалось как отход производства.

В альтернативном варианте реализации изобретение предусматривает способ извлечения диоксида титана и по меньшей мере одного другого продукта из дисперсного материала, содержащего более 15% масс. диоксида титана, более 10% масс. оксида кремния, более 15% масс. оксида кальция, более 10% масс. оксида алюминия и более 7 % масс. оксида магния.

В конкретных вариантах реализации изобретение обеспечивает способ извлечения диоксида титана и продукта сульфата магния из дисперсного материала, который имеет

соотношение твёрдых частиц диоксида титана и оксида магния ( $\text{TiO}_2:\text{MgO}$ ) около от 0,5 до 3,0, причём более предпочтительно от 0,8 до 2,8. В этом варианте реализации изобретатели обнаружили, что этапы способа обеспечивают особенно экономически эффективное извлечение диоксида титана и сульфата магния. Этап гидролиза титана, который проводится до осаждения сульфата магния, является особенно предпочтительным при таком соотношении. Кроме того, когда осуществляется также осаждение сульфата алюминия, этап гидролиза проводится до осаждения сульфата алюминия, который в свою очередь проводится до осаждения сульфата магния, что является особенно предпочтительным в этом диапазоне соотношений.

В одном из вариантов реализации изобретатели предлагают способ извлечения продукции из сырья, содержащего перовскит и оксид магния, при этом указанный способ включает:

- a) измельчение материала, содержащего перовскит и оксид магния для получения дисперсного материала;
- b) контакт дисперсного материала с серной кислотой для образования смеси, содержащей сульфат титанила и сульфат магния;
- c) фильтрование смеси для удаления серной кислоты;
- d) контакт смеси с водой для растворения смеси и разделение смеси с помощью фильтрации для получения раствора, содержащего сульфат титанила и сульфат магния;
- e) осаждение раствора для получения диоксида титана;
- f) охлаждение оставшегося раствора до температуры, при которой сульфат магния кристаллизуется и извлечение кристаллического сульфата магния; и
- g) обжиг диоксида титана для удаления остаточной кислоты и воды для получения практически чистого диоксида титана.

В конкретных вариантах реализации изобретения подкисленный раствор, содержащий сульфат магния или фильтрат, содержащий сульфат магния, охлаждают до температуры, при которой сульфат магния кристаллизуется. В конкретных вариантах реализации изобретения раствор охлаждается в том же реакторе, в котором осуществлялось предыдущее осаждение, процесс гидролиза или процесс разрушения ультразвуком. В альтернативных вариантах реализации изобретения раствор поступает в отдельный резервуар для охлаждения.

В конкретных вариантах реализации изобретения фильтрат, содержащий сульфат магния или подкисленный раствор, содержащий сульфат магния, охлаждают, чтобы вызвать осаждение или кристаллизацию сульфата магния. В предпочтительных вариантах реализации изобретения фильтрат, содержащий сульфат магния или подкисленный

раствор, содержащий сульфат магния, охлаждается до температуры ниже 4°C или от 0°C до 4°C, причём более предпочтительно охлаждение приблизительно до 3°C. В конкретных вариантах реализации изобретения во время фильтрации извлекается более 90% количества сульфата магния, которое присутствует в подкисленном растворе или фильтрате, содержащем сульфат магния. Кристаллизованный сульфат магния извлекается из раствора с помощью любого способа, известного специалистам в данной области техники.

Кроме того, системы или процессы данного изобретения могут дополнительно включать средства для регулирования и/или контроля других параметров для повышения общей эффективности процесса. Один или более процессоров может быть включен в систему для регулирования и/или контроля определенных параметров процесса. Например, конкретные варианты реализации изобретения могут включать средства определения для контроля состава смесей или растворов. Кроме того, конкретные варианты реализации изобретения могут включать в себя средства для управления доставкой смеси или раствора на конкретные этапы или элементы в рамках конкретной системы, если средства определения обнаруживают, что смесь или раствор имеет состав, подходящий для конкретного этапа.

Кроме того, может быть необходим нагрев или охлаждение определенной системы компонентов или смесей, растворов или добавок до или во время одного или более этапов процесса. В таких случаях могут быть использованы известные средства для нагрева или охлаждения.

Более того, система может включать один или более предварительных или последующих этапов обработки для улучшения функционирования или эффективности конкретного этапа. Например, один из этапов предварительной обработки может включать в себя средства для удаления нежелательных твердых частиц из измельченного сырья до процесса сульфатирования металла. Другие возможные предварительные или последующие операции включают осаждение требуемого продукта(ов) в результате осуществления конкретных этапов.

Изобретение было описано в данном документе со ссылкой на некоторые предпочтительные варианты реализации для того, чтобы позволить читателю на практике реализовать изобретения без проведения излишних экспериментов. Специалисты в данной области техники поймут, что изобретение может быть осуществлено в большом количестве вариаций и модификаций кроме специально описанных. Следует понимать, что изобретение включает все такие вариации и модификации. Более того, названия, заголовки или нечто подобное предоставляются для того, чтобы помочь читателям в

понимании этого документа, и не должны рассматриваться как ограничивающие объём настоящего изобретения. Полные описания всех заявок, патентов и публикаций, процитированные в настоящем документе, включены в него посредством ссылки.

Более конкретно, как это понятно специалисту в данной области техники, варианты реализации изобретения могут включать один или более дополнительных элементов. Только те элементы, которые необходимы для понимания изобретения в его различных аспектах, могут быть показаны в конкретном примере или описании. Однако объём изобретения не ограничивается описанными вариантами и включает способы, в том числе один или более дополнительных этапов и/или один или более заменённых этапов и/или способов, опуская один или несколько этапов.

Ссылка на любой предшествующий уровень техники в данном описании не является и не должна рассматриваться как подтверждение или любая форма указания на то, что предшествующий уровень техники является частью общего знания в данной сфере деятельности в любой стране.

### Примеры

#### *Пример 1. Определение состава шлага из разных источников*

Состав шлага был получен от заводов по производству стали.

#### *Результаты*

Таблица 2. Состав сырья

Источник шлага	Компонент (% масс.)					Сумма
	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	
Новая Зеландия	34,8	14,1	16,3	19,0	13,8	98,0
ЮАР	28,2	16,5	16,6	13,6	14	99,2
Китай 1	21,5	15,55	24,6	14,11	7,65	83,84
Китай 2	16,03	24,94	32,12	14,89	7,47	96,02
Россия	9	29	31	14,5	12	96,54

Таблица 3. Соотношение компонентов сырья и диоксида титана

Источник шлага	Соотношение компонентов			
	TiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> :MgO	TiO <sub>2</sub> :SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> :CaO
Новая Зеландия	1,8	2,5	2,5	2,1
ЮАР	2,1	2,0	1,7	1,7
Китай 1	1,5	2,8	1,4	0,9
Китай 2	1,1	2,1	0,6	0,5
Россия	0,6	0,8	0,3	0,3

На рис. 3 проиллюстрирован состав представленных выше образцов шлага, определённый изобретателями (для Новой Зеландии) и полученный из приведенных далее литературных источников для ЮАР, Китая и России.



ЮАР - Управление открытой шлаковой ванной печи "Highveld Steel" и "Vanadium Ltd": Разработка руководящих таблиц для оператора. Штейнберг и Писториус. Чугунолитейное и сталеплавильное производство. 2009, т. 36, № 7.

Китай 1 и Китай 2 – 3-й Международный симпозиум по высокотемпературной металлургической обработке. Тао Цзян и др. 9 Мая 2012.

Россия – Способ обработки титансодержащих шлаков. Патент RU 2295582.

### *Заключение*

Все пять источников по составу шлака, для которых были получены данные, имели различные доли оксидов металлов, которые могут быть извлечены с использованием описанных в настоящем документе способов.

### *Пример 2*

#### *Материалы и способы*

Шесть образцов, содержащих смеси диоксида титана, оксида алюминия, оксида магния, оксида кремния и оксида кальция были проанализированы с использованием рентгенофлуоресцентных спектрометров. Был определён состав этих образцов в массовых процентах и были рассчитаны соотношения диоксида титана и второго компонента.

### *Результаты*

Таблица 4. Составы и соотношения компонентов в образцах, определённые с использованием рентгенофлуоресцентных спектрометров.

Источник шлака	Компонент (% масс.)					Соотношение			
	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> : MgO	TiO <sub>2</sub> : SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> : CaO
1 - NZ-P112-Ti : Ca = 2,1	34,8	14,1	16,3	19,0	13,8	1,84	2,52	2,47	2,14
2 - ZA-P114-Ti : Al = 2,1	30,3	19,3	15,8	15,0	12,0	2,02	2,53	1,57	1,92
3 - L108-Ti : Al = 0,3	16,1	6,0	7,7	61,5	6,7	0,26	2,40	2,68	2,09
4 - L109-Ti : Ca = 0,2	15,3	6,0	58,1	8,9	7,7	1,72	1,98	2,55	0,26
5 - L110-Ti : Al = 0,3	15,9	6,0	7,7	61,7	6,7	0,26	2,38	2,65	2,06
6 - L111-Ti : Ca = 0,3	19,3	7,6	49,1	11,2	9,2	1,72	2,11	2,54	0,39

Фиг. 2 иллюстрирует состав образцов 1-6.

### *Заключение*

Были получены образцы ряда составов. Эти составы являются представителями

ряда промышленных шлаков и соотношений основных компонентов

### ***Пример 3. Сульфатирование шлака, содержащего диоксид титана***

#### ***Материалы и способы***

#### **Сульфатирование и гидролиз (образцы 1 и 3-6)**

1. 100г образцов дисперсного материала, отвечающего образцам 1-6 из примера 2, были помещены в круглодонную колбу объёмом 1 л;
2. Был добавлен 1 кг 98% серной кислоты;
3. Смесь была нагрета, перемешана и выдержана при температуре 200°C в течение около 4 часов;
4. Полученная сернокислая смесь была охлаждена и профильтрована через фильтровальную ткань 46К под вакуумом;
5. Отфильтрованный осадок был перенесен в коническую колбу объёмом 1 л и промыт стехиометрическим количеством (1:1 по массе) воды, очищенной при помощи обратного осмоса и ионного обмена в течение 2 часов при 70°C;
6. Смесь была перемешана в течение около 15 часов, а затем профильтрована через фильтровальную ткань 46К под вакуумом для получения фильтрата, содержащего по меньшей мере сульфат титанила;
7. Были отобраны пробы фильтрата (содержащего по меньшей мере сульфат титанила) и образцы были подвергнуты анализу с использованием метода оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) на титан, кальций, алюминий и магний. Содержание диоксида титана в образцах было проанализировано с помощью лабораторного титрования;
8. Фильтрат, содержащий по меньшей мере сульфат титанила, был помещён в круглодонную колбу объёмом 1 л и разбавлен водой, очищенной при помощи обратного осмоса и ионного обмена, в стехиометрическом соотношении 1:2 по массе (3-кратное разбавление) для проведения гидролиза раствора;
9. Гидролизный раствор был нагрет до точки кипения (приблизительно до 104°C) и кипятили в течение 5 часов при перемешивании для гидролиза сульфата титанила;
10. Осажденный диоксид титана был отделен от гидролизного раствора центрифугированием при скорости вращения 8000 об/мин в течение 20 минут до получения крупинок гидрата диоксида титана;
11. Оставшийся гидролизный раствор был проанализирован методом ИСП-ОЭС для определения оставшегося количества титана, алюминия и магния в мг/л. Выход диоксида титана был рассчитан, исходя из результатов анализа. Оставшееся количество

алюминия и магния (в форме сульфатных солей) было также измерено для последующего извлечения.

Содержание свободной кислотности в реакционном растворе было измерено на следующих этапах:

- a) удаления отфильтрованной кислоты после первой фильтрации;
- b) получения фильтрата, содержащего сульфат титанила от второй фильтрации; и
- c) гидролиза раствора, оставшегося после того, как диоксид титана был осаждён и подвергнут центрифугированию.

### **Способ сульфатирования и гидролиза (образец 2)**

1. 1,5 кг проба образца 2-(P114) (см. пример 2) была измельчена для образования дисперсного материала с размером частиц около X мкм с помощью шаровой мельницы;
2. Было добавлено 8 л 98% серной кислоты;
3. Смесь была нагрета и выдержана при температуре 200°C около 4,5 часов при давлении 2 бар и перемешивании со скоростью 300 об/мин;
4. Полученная сернокислая смесь была охлаждена и профильтрована через фильтровальную ткань 46К при температуре 50°C;
5. Фильтрация проводилась при давлении 5 бар и продувке сжатым воздухом в течение 30-40 минут;
6. Из фильтрата (содержащего по меньшей мере сульфат титанила) были отобраны пробы и образцы были подвергнуты анализу с использованием метода ИСП-ОЭС на титан, кальций, алюминий и магний. Содержание диоксида титана и свободной кислотности в образцах также было проанализировано с использованием лабораторного титрования по методике, описанной в примере 3.
7. Отфильтрованный осадок был подвергнут выщелачиванию водой, очищенной при помощи обратного осмоса и ионного обмена в стехиометрическом соотношении 1:1 по массе в течение 2,5 часов при 70°C, т. е. 3028 г отфильтрованного осадка подверглось выщелачиванию с использованием 3000 г очищенной воды для получения гидролизного раствора;
8. Затем гидролизный раствор был профильтрован через фильтрующую ткань 46К в течение 15 минут при нагнетании воздуха под давлением 1-3 бар в течение 20 минут;
9. Затем гидролизный раствор был перенесён в круглодонную колбу объёмом 3 л и разбавлен водой, очищенной при помощи обратного осмоса и ионного обмена, в стехиометрическом соотношении 1:1 по массе (3-х кратное разбавление);
10. После этого разбавленный раствор был нагрет до кипения для проведения

гидролиза сульфата титанила в течение 5 часов при перемешивании;

11. Гидрат диоксида титана был подвергнут центрифугированию при 8000 об/мин в течение 20 минут до получения крупинок гидрата диоксида титана;

12. Оставшийся гидролизный раствор был проанализирован с помощью метода ИСП-ОЭС для определения оставшегося количества титана, алюминия и магния. Выход диоксида титана были рассчитан, исходя из результатов анализа. Оставшееся количество алюминия и магния (в форме сульфатных солей) было также измерено для последующего извлечения.

#### **Осаждение сульфата алюминия**

1. После гидролиза кислотность раствора, содержащего сульфат алюминия, была увеличена до около 40% (по весу) добавлением 98% серной кислоты.

2. Затем раствор с высокой кислотностью центрифугировали со скоростью 8000 об/мин и при температуре 20°C в течение 3 часов для осаждения сульфата алюминия и гранулирования для разделения.

#### **Метод титрования для определения концентрации диоксида титана**

1. Отобрано пипеткой около 1 мл образца в колбу Эрленмейера объёмом 500 мл и определена точная масса образца.

2. Добавлено 60 мл 10% раствора HCl, 20 мл 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и около 1,3 г алюминиевой фольги.

3. После завершения реакции раствор был оставлен немного остыть. При этом некоторое количество NaHCO<sub>3</sub> засосалось обратно в колбу и образовало буферный слой CO<sub>2</sub>.

4. Добавлено 6 капель индикатора метиленового голубого пока раствор ещё тёплый.

5. Выполнено титрование подкисленным 0,1 М стандартным раствором сульфата церия.

6. Конечная точка титрования соответствует изменению цвета от бледно-желтого до бледно-зеленого.

#### **Определение содержания свободной кислоты**

1. Отобрано пипеткой около 1 мл образца в колбу Эрленмейера объёмом 500 мл и определена точная масса образца.

2. Добавлено в колбу 100 мл воды, очищенной при помощи обратного осмоса и ионного обмена.

4. Добавлено 4 капли фенолфталеинового индикатора.

5. Выполнено титрование стандартным 0,1 М раствором едкого натра.

6. Конечная точка титрования соответствует изменению цвета от бесцветного до розоватого.

### Результаты

Образцы, подвергнутые методу сульфатирования, описанному выше, были проанализированы и были исследованы составы фильтрата, приведенные в Таблице 5:

Таблица 5. Результаты анализа фильтрата, полученного после фильтрации

Номер образца	Результаты лабораторного титрования		Результаты ИСП-ОЭС (мг/л)			
	Диоксид титана (г/кг)	Содержание свободной кислотности (%)	Титан	Кальций	Алюминий	Магний
1 - NZ-P112-Ti : Ca = 2,1	33,76	31,54	30379	159	13103	10429
2 - ZA-P114-Ti : Al = 2,1	39,15	29,47	37835	478	19492	18099
3 - L108-Ti : Al = 0,3	22,53	32,44	18063	110	26012	6287
4 - L109-Ti : Ca = 0,2	16,64	31,06	11297	144	5068	4799
5 - L110-Ti : Al = 0,3	20,66	32,97	15723	107	24542	5539
6 - L111-Ti : Ca = 0,3	24,29	29,07	19852	233	8341	8332

Содержание свободной кислотности было в пределах от 29% до 33%

На Фиг. 4а проиллюстрировано количество диоксида титана, определённого в фильтрате, содержащем сульфат титанила, определённый методом титрования. На Фиг. 4б проиллюстрировано количество титана, измеренное в фильтрате методом ИСП-ОЭС. Хорошо видно, что результаты измерений, полученных с помощью метода лабораторного титрования тесно коррелируют с измерениями, полученными при помощи метода ИСП-ОЭС. На Фиг. 5 проиллюстрированы результаты определения титана, кальция, алюминия и магния в фильтрате по методу ИСП-ОЭС.

Таблица 6. Результаты ИСП-ОЭС, показывающие количество титана, присутствующего в фильтрате, содержащем сульфат титанила (до гидролиза) и титана, оставшегося в отработанном гидролизном растворе (после осаждения диоксида титана и центрифугирования или фильтрования с целью удаления осадка).

Номер образца	Титан в фильтрате (мг/л)	Титан в отработанном гидролизном растворе (мг/л)	Выход (%)
1 - NZ-P112-Ti : Ca = 2,1	30379	1546	95
2 - ZA-P114-Ti : Al = 2,1	37835	4199	89
3 - L108-Ti : Al = 0,3	18063	1612	91
4 - L109-Ti : Ca = 0,2	11297	292	97

5 - L110-Ti : Al = 0,3	15723	1022	93
6 - L111-Ti : Ca = 0,3	19852	1415	93

Таблица 7. Результаты ИСП-ОЭС, показывающие количества титана и магния, присутствующие в гидролизном растворе после удаления диоксида титана.

Номер образца	Результаты ИСП-ОЭС (отработанный гидролизный раствор), мг/л	
	Алюминий	Магний
1 - NZ-P112-Ti : Ca = 2,1	5069	3126
2 - ZA-P114-Ti : Al = 2,1	3167	2821
3 - L108-Ti : Al = 0,3	6280	1552
4 - L109-Ti : Ca = 0,2	1250	1253
5 - L110-Ti : Al = 0,3	5362	1307
6 - L111-Ti : Ca = 0,3	2377	2124

Таблица 8. Содержание свободной кислотности в растворе реакции на конкретных стадиях реакции

Номер образца	Содержание свободной кислотности (%)		
	Профильтрованная кислота	Фильтрат, содержащий сульфат титанила	Гидролизный раствор
1 - NZ-P112-Ti : Ca = 2,1	85,53	31,54	10,7
2 - ZA-P114-Ti : Al = 2,1	90,85	29,47	9,52
3 - L108-Ti : Al = 0,3	85,23	32,44	10,85
4 - L109-Ti : Ca = 0,2	86,73	31,06	10,03
5 - L110-Ti : Al = 0,3	84,27	32,97	9,52
6 - L111-Ti : Ca = 0,3	83,98	29,07	9,34

В случае, когда сульфат алюминия выпадает в осадок первым и отфильтровывается, имеются потери сульфата титанила в этот материальный поток. Таблица 9 описывает потери сульфата титанила в осаждаемый сульфат алюминия за счет удержания сульфата титанила в сульфате алюминия при его осаждении (сорбция).

Таблица 9. Эквивалентные потери диоксида титана при извлечении сульфата алюминия до гидролиза

Номер образца	Результаты лабораторного титрования		Расчёты массы			
	Диоксид титана (г/кг)	Содержание свободной кислотности (%)	Масса раствора (г)	Масса TiO <sub>2</sub> (г)	Потеря TiO <sub>2</sub> (г)	% потери
7 - L112-Ti : Al = 0,3 Раствор выщелачивания	16,11	27,81	678	10,92		
8 - L112-Ti : Al = 0,3 Раствор после осаждения сульфата алюминия	14,01	38,43	533	7,47	3,45	31,6
9 - ZA-P114-Ti : Al = 2,1 Раствор выщелачивания	39,15	29,47	630	24,66		
10 - ZA-P114-Ti : Al 2,1 Раствор после осаждения сульфата алюминия	29,05	35,22	588	17,08	7,58	30,7

### *Заключение*

Результаты ИСП-ОЭС в таблице 5 показывают, что значительные количества титана, алюминия и магния находятся в растворённом состоянии и проходят через фильтр, свободный от нерастворимых остатков и других нежелательных посторонних примесей. Титан, алюминий и магний в фильтрате находятся в форме сульфатных солей и могут быть отдельно осаждены согласно способам, описанным в настоящем документе.

Измерения содержания свободной кислотности показывают, что фильтрат, содержащий сульфат титанила, имеет содержание свободной кислотности в пределах от 29% до 33%.

Количество кальция в анализе ИСП-ОЭС является очень низким, указывая, что оксид кальция, присутствующий в исходных пробах (см. Фиг. 2 и 3 и Табл. 4) выпадает в осадок и удаляется в виде сульфата кальция на этапе фильтрации.

Измерения выхода продуктов, показанные в таблице 6, свидетельствуют о высокой эффективности извлечения солей титана (эффективность 89-97%). Измерения выхода также указывают на то, что способы, описанные в настоящем документе, являются действенными и высокоэффективными для ряда твёрдых частиц композиции и соотношений компонентов (см. таблицу 4 и рисунок 2).

Таблица 7 показывает, что существует значительное количество алюминия и магния, присутствующих в растворе после гидролиза и удаления диоксида титана. Эти другие компоненты (присутствующие в виде сульфатных солей) доступны для извлечения на последующем этапе способа осаждения.

Таблица 8 показывает, что содержание свободной кислотности в пробах отфильтрованной кислоты очень высока. Фильтрат, содержащий сульфат титанила, имеет пониженное содержание свободной кислоты, а гидролизный раствор – около 10% свободной кислотности. Дополнительные эксперименты, проведенные изобретателями, показали, что если содержание свободной кислотности в гидролизном растворе составляет более 25%, то реакция гидролиза является энергетически неблагоприятной и не протекает, или не протекает до конца. Кроме того, изобретатели обнаружили, что предпочтительно гидролизный раствор содержит более чем 8% свободной кислотности для обеспечения полного гидролиза сульфата титана.

Таблица 9 показывает, что в случае, когда сульфат алюминия осаждается до гидролиза, имеются значительные потери в эквиваленте диоксида титана, которые в противном случае были бы доступны для гидролиза. Эти потери во многом происходят из-за сульфата титанила, который поглощается крупнозернистыми кристаллами сульфата алюминия, образующимися при осаждении. При разработке технологии гидролиза сульфата титанила в диоксид титана до осаждения сульфата алюминия изобретатели улучшили экономическую эффективность процесса.

Сравнение двух способов сульфатирования и гидролиза свидетельствует о том, что они дают сопоставимые результаты. В техническом контексте второй способ (использованный для образца 2) в большинстве случаев предпочтительнее из-за более высокой производительности. Кроме того, изобретатели предполагают, что с технической точки зрения этап центрифугирования может быть заменен альтернативным с более высокой производительностью техникой разделения, таким как фильтрация. Специалистам в данной области техники очевидно, что такие методы разделения могут быть использованы для получения указанных в настоящем документе продуктов из фильтрата, содержащего указанные продукты.

#### ***Пример 4. Извлечение сульфата магния***

##### ***Материалы и способы***

##### **Извлечение сульфата магния**

1. 1000 мл раствора получают в результате реакции гидролиза (как вариант после извлечения сульфата алюминия). Раствор, содержащий сульфат магния и серную кислоту,



нагревают до температуры выше 180°C путём помещения в нагретый резервуар с мешалкой.

2. Когда раствор достигает точки кипения при температуре 180°C, концентрация кислоты в нём составит около 75%.

3. Раствор выдерживают при температуре 180°C в течение 60 минут.

4. Сульфат магния в растворе будет выпадать в осадок по мере повышения концентрации кислоты.

5. Раствору дают остыть до температуры окружающей среды.

6. Раствор и осадок фильтруют на вакуумном фильтре через фильтрующую ткань 46К.

7. Концентрат удаляют, высушивают и анализируют для определения состава с использованием рентгеновской флуоресценции.

8. Фильтрат будет иметь высокую концентрацию серной кислоты. Образцы будут проанализированы на определение состава с использованием метода ИСП-ОЭС и масс-спектрометрии с индукционной плазмой.

9. Образец фильтрата также титруют для определения содержания свободной кислотности.

### ***Пример 5***

Этот пример описывает предложенный способ для достижения более высокой концентрации кислоты в фильтрате, содержащем сульфат магния. Этот способ обезвоживает раствор, тем самым снижая pH. Более высокая концентрация серной кислоты приводит к осаждению сульфата магния из фильтрата.

Фильтрат, содержащий сульфат магния, получается с использованием способа извлечения продукции из дисперсного материала как это описано в примере 3. Фильтрат подаётся в установку обратного осмоса, содержащую по меньшей мере одну мембрану обратного осмоса. Фильтрат поступает в установку под давлением, превышающим давление с другой стороны мембраны, например 1,5 бар.

Концентрат собирается и ему дают отстояться. Осаждение сульфата магния происходит самопроизвольно или с помощью охлаждения или добавлением дополнительного количества кислоты. Осажденный сульфат магния собирается с помощью фильтрации.

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Способ извлечения диоксида титана и сульфата магния из дисперсного материала, при этом указанный способ включает стадии, на которых:

- a) контактируют дисперсный материал с серной кислотой и нагревают для образования сернокислой смеси;
- b) фильтруют сернокислую смесь для получения отфильтрованного осадка и первого фильтрата, содержащего серную кислоту;
- c) контактируют отфильтрованный осадок с водой для образования сернокислой суспензии, содержащей сульфат титанила;
- d) фильтруют сернокислую суспензию для получения фильтрата, содержащего по меньшей мере сульфат титанила и концентрат, содержащий нерастворимый остаток;
- e) контактируют фильтрата, содержащий по меньшей мере сульфат титанила, с водой для получения гидролизного раствора; и
- f) гидролизуют сульфат титанила;
- g) отделяют гидрат диоксида титана от гидролизного раствора для получения фильтрата, содержащего сульфат магния и концентрата, содержащего гидрат диоксида титана; и
- h) осаждают сульфат магния из фильтрата.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что концентрат, содержащий нерастворимый остаток, содержит по меньшей мере один продукт, выбираемый из сульфата кальция и оксида кремния.

3. Способ по п.п. 1 или 2, отличающийся тем, что осаждение сульфата магния включает стадии:

- a) увеличения концентрации кислоты в фильтрате, содержащем сульфат магния для образования подкисленного раствора; и
- b) фильтрации подкисленного раствора для получения концентрата, содержащего осаждённый сульфат магния.

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что концентрацию кислоты в фильтрате, содержащем сульфат магния, увеличивают добавлением серной кислоты.

5. Способ по п.п. 3 или 4 отличающийся тем, что рН фильтрата, содержащего сульфат магния, уменьшают до менее чем около рН=1 добавлением серной кислоты.

6. Способ по любому из п.п. 3-5, отличающийся тем, что концентрацию кислоты в фильтрате, содержащем сульфат магния, увеличивают путём нагрева фильтрата для удаления воды.

7. Способ по любому из п.п. 1-6, отличающийся тем, что дисперсный материал

содержит более 8% масс. диоксида титана и более 7% масс. оксида магния.

8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что дисперсный материал содержит более 15% масс. диоксида титана и более 10% масс. оксида магния.

9. Способ по любому из п.п. 1-8, отличающийся тем, что дисперсный материал имеет соотношение диоксида титана и оксида магния ( $\text{TiO}_2:\text{MgO}$ ) в диапазоне около от 0,5 до 3,0.

10. Способ по любому из п.п. 1-9, отличающийся тем, что стадия осаждения сульфата магния включает:

а) охлаждение фильтрата, содержащего сульфат магния или подкисленный раствор, указанный в п. 5 для получения охлаждённого раствора, содержащего сульфат магния; и

б) фильтрацию охлаждённого раствора, содержащего сульфат магния для получения концентрата, содержащего осаждённый сульфат магния и фильтрат.

11. Способ по п. 10, отличающийся тем, что фильтрат или раствор охлаждают до температуры между  $0^\circ\text{C}$  и  $4^\circ\text{C}$ .

12. Способ по любому из п.п. 1-11, дополнительно включающий стадию осаждения сульфата алюминия: из

а) фильтрата, полученного из гидролизного раствора; или

б) фильтрата, содержащего по меньшей мере сульфат титанила.

13. Способ по любому из п.п. 1-12, отличающийся тем, что дисперсный материал выбирают из группы, состоящей из чугунного шлака, плавильного шлака, материала полученного из чугунного шлака, материала, полученного из плавильного шлака, материала, полученного из процесса производства чугуна и материала, полученного из процесса производства стали.

14. Способ по любому из п.п. 1-13, отличающийся тем, что способ дополнительно включает стадию измельчения сырья для образования дисперсного материала на стадии а).

15. Способ по п. 14, отличающийся тем, что дисперсный материал имеет размер частиц между 10 и 180 мкм.

16. Способ по любому из п.п. 1-15, отличающийся тем, что дисперсный материал приводят в контакт с серной кислотой, взятой в количестве, превышающем стехиометрическое в 4-10 раз.

17. Способ по любому из п.п. 1-16, отличающийся тем, что стадия фильтрации сернокислой смеси дополнительно включает контактирование смеси со сжатым воздухом.

18. Способ по п. 17 отличающийся тем, что температура сжатого воздуха составляет от  $10^\circ\text{C}$  до  $85^\circ\text{C}$ .

19. Способ по любому из п.п. 1-18, отличающийся тем, что фильтрат, содержащий по меньшей мере сульфат титанила, нагревают для удаления воды и повышения содержания свободной кислоты.

20. Способ по любому из п.п. 1-19, отличающийся тем, что гидролизный раствор приводят в контакт с водой, содержащей частицы диоксида титана.

21. Продукт, полученный способом по любому из п.п. 1-20, который выбран из:

- a) диоксида титана;
- b) оксида кремния;
- c) сульфата кальция;
- d) сульфата алюминия; или
- e) сульфата магния.

22. Система для извлечения продуктов из дисперсного материала, которая включает:

a) реактор, выполненный с возможностью приёма и нагрева серной кислоты и дисперсного материала, содержащего по меньшей мере диоксид титана, и получения сернокислой смеси;

b) узел первой фильтрации, выполненный с возможностью получения сернокислой смеси и получения первого фильтрата, содержащего по меньшей мере серную кислоту и отфильтрованный осадок, содержащий по меньшей мере сульфат титанила;

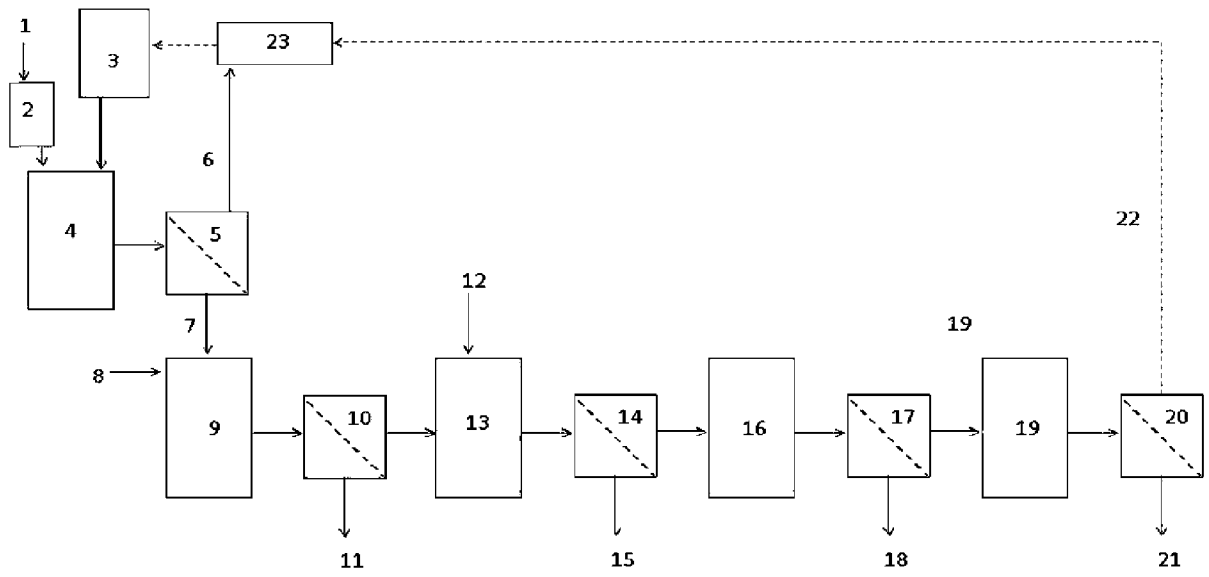
c) реактор, выполненный с возможностью получения раствора, содержащего сульфат титанила, и нагрева указанного раствора для получения гидролизного раствора;

d) сепаратор, выполненный с возможностью приёма гидролизного раствора и отделения гидрата диоксида титана;

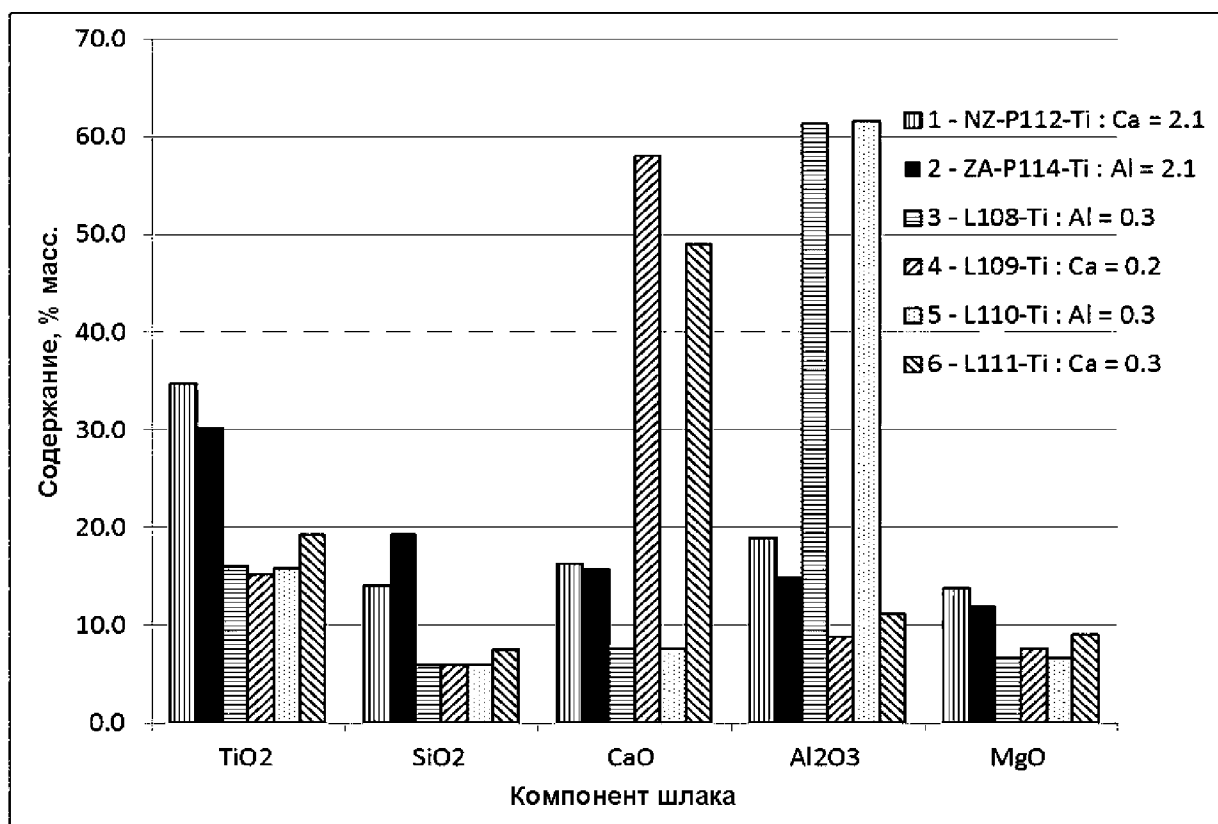
e) по меньшей мере один отстойный резервуар для обеспечения осаждения сульфата магния; и

f) по меньшей мере один дополнительный узел фильтрации для обеспечения отделения осажённого сульфата магния;

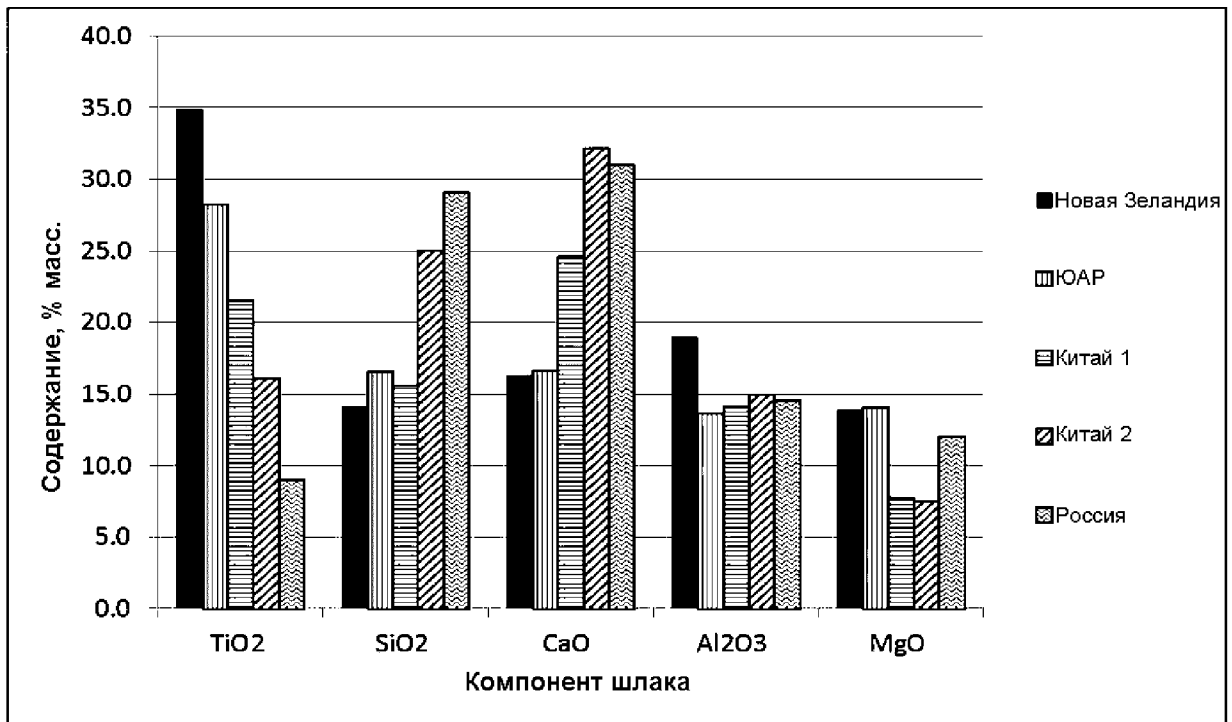
Фиг. 1



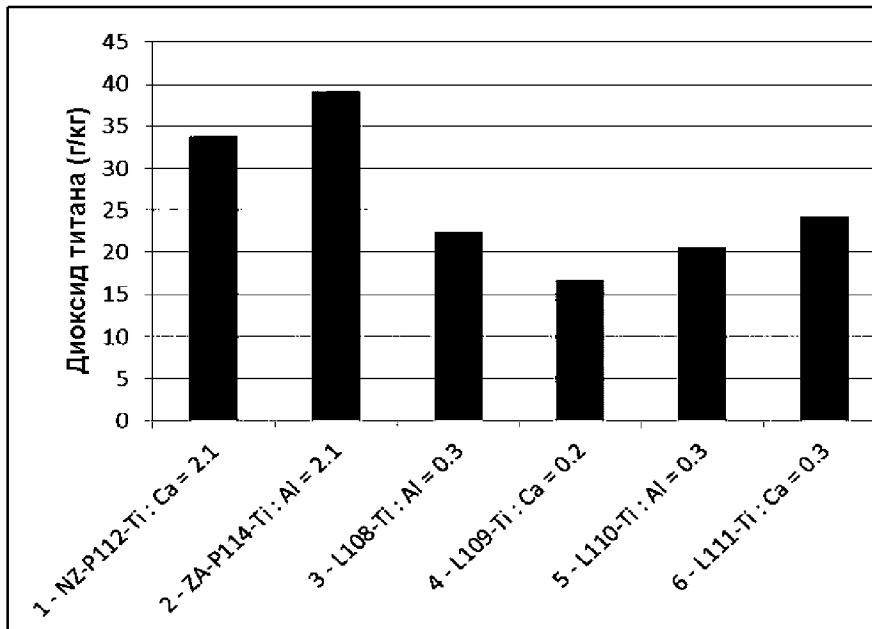
Фиг. 2



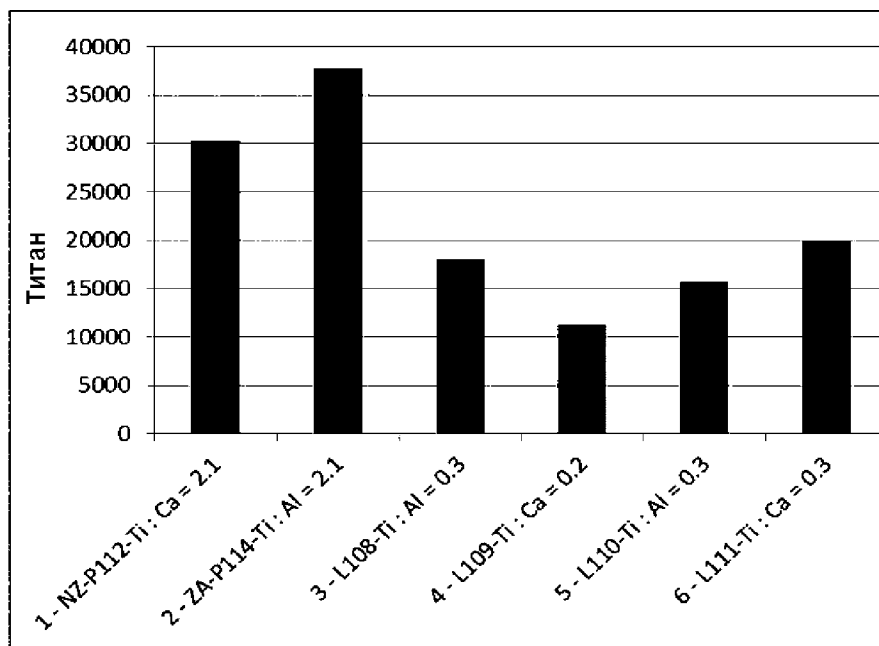
Фиг. 3



Фиг. 4а



Фиг. 4б





Фиг. 5

