

Отходы углеобогащения – сырье для производства диоксида титана?*

Coal processing waste as a raw material for titanium dioxide production

DOI: <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2024-11S-38-41>

ТИХОМИРОВА А.В.

Канд. хим. наук, доцент,
доцент Института химических
и нефтегазовых технологий
ФГБОУ ВО «Кузбасский
государственный технический
университет имени Т.Ф. Горбачева»,
650000, г. Кемерово, Россия,
e-mail: tav.htnv@kuzstu.ru

ПИЛИН М.О.

Аспирант, старший преподаватель
Института химических
и нефтегазовых технологий
ФГБОУ ВО «Кузбасский
государственный технический
университет имени Т.Ф. Горбачева»,
650000, г. Кемерово, Россия,
e-mail: pilinmo@kuzstu.ru

ЧЕРКАСОВА Т.Г.

Доктор хим. наук, профессор,
научный руководитель
Института химических
и нефтегазовых технологий
ФГБОУ ВО «Кузбасский
государственный технический
университет имени Т.Ф. Горбачева»,
650000, г. Кемерово, Россия,
e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Комплексная переработка отходов углеобогащения подразумевает полное их использование, при этом отходы стоит рассматривать как техногенные месторождения. В отходах углеобогащения ЦОФ «Березовская» содержится 2864–3893 г/т титана, что без предварительного обогащения превышает промышленно значимые значения как для углей, так и для зол углей. Таким образом, при комплексной переработке угольных отходов выделение соединений титана является важной, а главное, выполнимой задачей. Выделение титанового концентрата целесообразно в ходе комплексной переработки отходов после стадии выщелачивания соединений редких и редкоземельных элементов, так как в этих отходах он содержится в достаточно большом количестве (12,2% TiO_2). Переработку кека необходимо проводить сульфатизацией с последующим горячим выщелачиванием, так как при этом происходит четырехкратное концентрирование титана от исходного материала.

Ключевые слова: угольные отходы, диоксид титана, выщелачивание, рентгенофазовый анализ, фазовый состав.

Для цитирования: Тихомирова А.В., Пилин М.О., Черкасова Т.Г. Отходы углеобогащения – сырье для производства диоксида титана? // Уголь. 2024;(11S):38-41. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-11S-38-41.

Abstract

Complex processing of carbon enrichment waste implies their full use, while waste should be considered as man-made deposits. The waste from the coal enrichment of the Berezovskaya CIP contains 2864–3893 g/t of titanium, which, without pre-enrichment, exceeds industrially significant values for both coals and coal ash. Thus, in the complex processing of coal waste, the isolation of titanium compounds is an important, and most importantly, an achievable task. It is advisable to isolate titanium concentrate during the complex processing of waste after the leaching stage of compounds of rare and rare earth elements, since it is contained in a sufficiently large amount in these wastes (12.2% TiO_2). Cake processing must be carried out by sulfatization followed by hot leaching, as this results in a fourfold concentration of titanium from the starting material.

* Исследование выполнено за счет гранта Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2022-1194).

Keywords

Coal waste, titanium dioxide, leaching, X-ray phase analysis, phase composition.

Acknowledgements

The research was financially supported by a grant from the Russian Ministry of Education and Science (Agreement No. 075-15-2022-1194).

For citation

Tikhomirova A.V., Pilin M.O., Cherkasova T.G. Coal processing waste as a raw material for titanium dioxide production. *Ugol*. 2024;(115):38-41. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2024-115-38-41.



ВВЕДЕНИЕ

Комплексная переработка отходов углеобогащения подразумевает полное их использование, при этом отходы стоит рассматривать как техногенные месторождения.

При классическом подходе исходным сырьем для производства металлического титана являются рутиловые концентраты, содержащие не менее 92–94% TiO_2 ; ильменитовые концентраты с содержанием 52–65% TiO_2 , получаемые из россыпей, и 42–47% TiO_2 из руд коренных месторождений, а также титановые шлаки, но выделяют титан также и при переработке лопаритовых концентратов [1]. В настоящее время подавляющую часть металлического титана получают восстановлением его тетрахлорида магнием или натрием. В небольших количествах титан получают прямым восстановлением из диоксида кальцием или гидридом кальция [2].

Вместе с тем потребление собственно диоксида титана в России в 2023 г. выросло на 2,9%, достигнув 100,8 тыс. т, из которых 70,4 тыс. т приходилось на импорт. Свыше 90% физического импорта обеспечила продукция из Китая. Дело в том, что TiO_2 – почти безальтернативный компонент химического производства там, где требуется получить конечный продукт белого цвета. Диоксид титана обладает белизной, высокой яркостью, способностью рассеивать свет и придавать блеск поверхностям. Его применяют в лакокрасочной, резинотехнической промышленности, при производстве пластмасс, в других отраслях. До недавнего времени TiO_2 в нашу страну завозили из стран ЕС и США. Доля импортного диоксида титана на российском рынке составляла, по разным оценкам, от 70% до 90%. Вывести Россию на полное самообеспечение TiO_2 – по сути, государственная задача [3, 4].

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В отходах углеобогащения ЦОФ «Березовская» содержится 2864-3893 г/т титана, что без предварительного обогащения превышает промышленно значимые значения как для углей, так и для зол углей. Таким образом, при комплексной переработке угольных отходов выделение соединений титана является важной, а главное, выполнимой задачей.

Исследовалась возможность выделения диоксида титана из образца смеси отходов углеобогащения АО ЦОФ «Березовская» (порода стадии тяжелосредней сепарации АО ЦОФ «Березовская» пгт. Березовский).

По данным авторов [5], титан в углях и отходах углеобогащения Кузбасса содержится преимущественно в виде рутила (TiO_2).

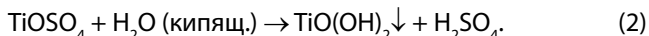
При сопоставимых концентрациях титана, щелочных и щелочноземельных металлов в отходе при сульфатизации возможна реакция образования двойных сульфатов титана с последующим выделением его в раствор в виде оксосульфата титана (IV). Либо, минуя образование двойных сульфатов, диоксид титана взаимодействует с серной кислотой, согласно литературным данным, [6] по реакции:



При проведении холодного водного выщелачивания в фильтрат переходит примерно 50% титана, в то время как в случае горячего выщелачива-

ния степень его извлечения составляет порядка 96%. Таким образом, выгоднее выделять титан из растворов после сульфатизации и горячего выщелачивания. Разработаны два метода выделения титанового концентрата из породы углеобогащения.

Выделение соединений титана из растворов после холодного выщелачивания осуществляется согласно уравнению:



Реакция протекает при кипячении фильтрата в течение 2 ч., pH раствора – 1,5-3. При этом возможно выделение соединений железа.

Поскольку полученные сульфато-титановые растворы содержат соединения железа, они не могут быть непосредственно использованы для получения чистого диоксида титана. Для его успешного выделения необходимо полностью исключить из раствора соединения железа (III), так как именно они при гидролизе увлекаются осадком метатитановой кислоты и сильно загрязняют получаемый концентрат. Между тем, если находящийся в растворе сульфат железа (II) может быть в значительной мере удален из него при охлаждении вследствие кристаллизации в виде железного купороса, то сульфат железа (III) удалить таким путем из раствора невозможно. В связи с этим находящийся в растворе после выщелачивания сульфат железа (III) восстанавливают до сульфата железа (II) с использованием в качестве восстановителя металлического железа.

Для восстановления иона железа (III) в емкость с раствором после выщелачивания вводят железо с сильно развитой поверхностью – в виде порошка. Количество железа, необходимого для восстановления, зависит от содержания железа (III) в растворе. Восстановление продолжается 2 ч, для ускорения процесса раствор нагревают до 50°C и перемешивают. Процесс контролируют пробой с раствором роданида и заканчивают его, когда проба уже не дает красного окрашивания. При этом некоторое количество титана (IV) переходит в титан (III); наличие в растворе некоторого количества титана (III) устраняет возможность образования в растворе железа (III) при всех дальнейших операциях, вплоть до окончания гидролиза.

Степень извлечения титана из фильтрата в этом случае достигает 99,5%. Осадок, согласно исследованию, содержит титан в количестве 43 кг/т, что в 11 раз больше его содержания в исходном образце отхода (3,8 кг/т титана). Кроме того, вместе с титаном в осадок при вышеуказанных условиях выделяются соединения таких элементов, как: цирконий (выделился на 98%), гафний (97%), тантал (99%), ниобий (99%) – ванадий, барий, а также уран и торий.

Согласно второму методу сначала проводилась сульфатизация при 200-250°C в муфельной печи в течение 2 ч с использованием серной кислоты с концентрацией 92% (масс.). Массовый расход кислоты по отношению к отходу – 2,78/1. Далее проводили выщелачивание полученного спека дистиллированной водой при соотношении

T : Ж = 1:10 кг/дм³. После отделения нерастворимого осадка фильтрованием повышали pH раствора до 2,5-3 добавлением 25%-ного гидроксида аммония. Полученную суспензию кипятили в течение 2 ч, а затем отстаивали пульпу 3 ч. Осадок фильтровали и промывали дистиллированной водой. Осадок высушивали при комнатной температуре 24 ч. Массовое содержание титана в образце составило 43023 г/т.

Выделение соединений титана из растворов после горячего выщелачивания осуществляется по классической технологии переработки редкометалльных руд в виде малорастворимой двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с помощью введения в раствор сульфата аммония. При суммарной концентрации серной кислоты и сульфата аммония 400-600 г/л растворимость соли равна 2,5-5 г/л. В осадок должно переходить 70-80% титана от его содержания в растворе. Несомненным плюсом данного метода является то, что при этом не происходит выделение соединений железа из раствора, и они не загрязняют титановый концентрат. Однако на практике при переработке отходов выявлено, что при тех же условиях, что и соединения титана, выпадают также алюмоаммониевые квасцы. Требуется дальнейшее разделение с выделением титанового концентрата, что реализуется при кипячении раствора с выпавшим осадком без осуществления предварительного разделения.

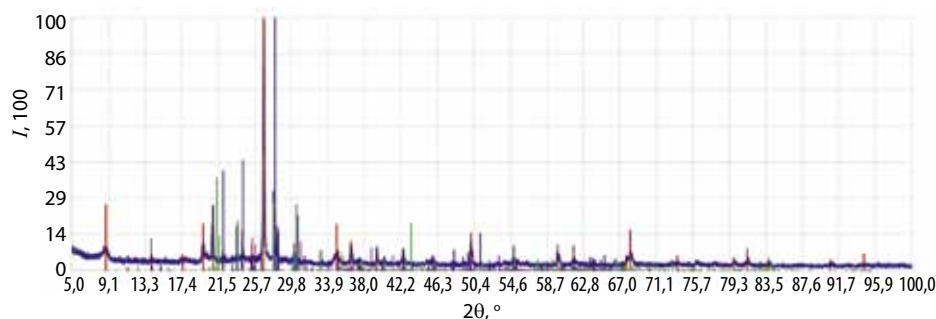
В рамках комплексной переработки отходов углеобогащения с выделением соединений редких и редкоземельных элементов доказано, что соединения титана после операций по гранулированию отхода и сульфатизирующему обжигу не переходят в раствор, а остаются в твердом отходе – кремнийсодержащем кеке после выщелачивания.

Рентгенофазовый анализ кека проведен на дифрактометре «Колибри» фирмы «Буревестник». Рентгенограммы снимались с шагом 0,02 в интервале 5-80 град. 2θ с вращением 60 об./мин и выдержкой 1,0 с в точке. Эксперимент выполнен при стандартных условиях с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Напряжение на трубке – 40 кВт., ток – 30 мА. Полученная рентгенограмма представлена на рисунке. Фазовый состав кека после выщелачивания

Фазовый состав кека после выщелачивания соединений редких и редкоземельных элементов

Phase composition of the cake upon leaching of the rare and rare-earth element compounds

Фаза	Содержание (масс, %)
Albite (Na[AlSi ₃ O ₈])	33,35
Quartz (SiO ₂)	30,58
Anorthite (Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈])	17,78
Brookite (TiO ₂)	8,43
Hematite (Fe ₂ O ₃)	5,10
Titanium Oxide (TiO ₂)	1,91
Anatase (TiO ₂)	1,86
Kaolinite (Al ₄ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈)	0,99



Дифрактограмма валового состава кека после выщелачивания соединений редких и редкоземельных элементов
An XRD pattern of the cake bulk composition upon leaching of the rare and rare-earth element compounds

соединений редких и редкоземельных элементов представлен в *таблице*.

Как следует из полученных данных, титан представлен в образце кека в виде оксидных форм. Возможно, это связано с тем, что предшествующий выщелачиванию сульфатизирующий обжиг смеси отходов углеобогащения проводился при температуре порядка 400°C с разложением серосодержащих соединений, которые не перешли в раствор при холодном выщелачивании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выделение титанового концентрата целесообразно из отхода после стадии выщелачивания соединений редких и редкоземельных элементов, так как в этих отходах он содержится в достаточно большом количестве (12,2% TiO₂, по данным рентгенофазового анализа). Переработку кека необходимо проводить по второму предложенному способу (сульфатизацией с последующим горячим выщелачиванием), так как при этом происходит четырехкратное концентрирование титана от исходного материала. Однако при этом необходимо вводить вспомогательные операции по осаждению титана из раствора в виде двойной соли с помощью сульфата аммония (либо гидроксида аммония с доведением pH до 2,5-3), а затем кипячением полученной суспензии и горячим фильтрованием. В этом случае возможно получение титанового концентрата с содержанием титана 43 кг/т, который пригоден для дальнейшего разделения.

Список литературы • References

1. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. *Металлургия редких металлов*. М.: *Металлургия*, 1991. 432 с.
2. ИТС 24-2020. *Производство редких и редкоземельных металлов*. М.: Бюро НДТ, 2020 338 с.
3. Истратова К. Производство титана в России: каковы перспективы? // *Добывающая промышленность* 2024. № 2. С. 40-44.
Istratova K. Titanium production in Russia: What are the prospects? *Dobyvayushchaya promyshlennost'*. 2024;(2):40-44. (In Russ.).
4. Приказ Минпромторга России № 207 от 22 января 2024 г. Перечень критической продукции в отрасли химической промышленности.
5. Формы нахождения потенциально ценных компонентов в отходах углеобоганительной фабрики «Краснобродская-Коксовая» / А.Г. Комарова, Т.А. Чикишева, Е.С. Прокопьев и др. // *Уголь*. 2023. № 9. С. 100-104. DOI: 10.18796/0041-5790-2023-9-100-104.
Komarova A.G., Chikisheva T.A., Prokopiev E.S., Prokopiev S.A. Occurrence form of potentially valuable components in the Krasnobrodskaya-Koksovaya coal-processing plant waste. *Ugol'* 2023;(9):100-104. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2023-9-100-104.
6. Лучинский Г.П. *Химия титана*. М.: Изд-во «Химия», 1971. 472 с.

Authors Information

Tikhomirova A.V. – PhD (Chemistry), Associate Professor, Associate Professor of the Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies of the T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU), Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: tav.htnv@kuzstu.ru

Pilin M.O. – Postgraduate, Senior lecturer, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU), Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: pilinmo@kuzstu.ru

Cherkasova T.G. – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Scientific Supervisor of the Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies of the T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU), Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru.

Информация о статье

Поступила в редакцию: 15.09.2024

Поступила после рецензирования: 21.10.2024

Принята к публикации: 31.10.2024

Paper info

Received September 15, 2024

Reviewed October 21, 2024

Accepted October 31, 2024