**Проект:** Разработка комплексной технологии переработки гидролизной серной кислоты - отхода производства пигментного диоксида титана по сульфатной технологии - с получением оксида скандия, нанокристаллического диоксида титана и возврата в основное производство очищенной серной кислоты

**Соглашение с Министерством образования и науки Российской Федерации** № 14.575.21.0137 от 26.09.2017 г. на период 2017 - 2020 гг.

**Руководитель проекта**: заведующий кафедрой редких металлов и наноматериалов ФТИ УрФУ, д-р хим. наук, профессор Рычков Владимир Николаевич

**Цели и задачи проекта**

ФТИ УрФУ имеет многолетний опыт работ по тематике комплексной переработки ГК. Так на кафедре была защищена докторская диссертация Смирнова А.Л. по теме «Технология сорбционного извлечения редких (Sc, Ga, Zr, Hf)
и сопутствующих (Al, Ti, Cu, Zn, Pb) из сернокислых и щелочных растворов», где была предложена оригинальная сорбционная технология извлечения титана, скандия и очистки серной кислоты. Опытные испытания разработанной технологии проходили на заводе по получению пигментного диоксида титана в г. Сумы.

Что же касается использования ГК для производства сульфата аммония,
то данные технологии существуют и промышленно используются. Например, уже
в СССР на Крымском Титане был введен в эксплуатацию цех по производству сульфата аммония из сбросной гидролизной кислоты. На данный момент цех остановлен в связи с высокой себестоимостью получения сульфата аммония
из данного типа сырья. Такая же технология работала на Суммском заводе. Надо отметить, что на производство сульфата аммония уходила только незначительная часть ГК, поэтому эта технология только частично решала вопрос переработки отходов. ФТИ УрФУ было предложено получать сульфат аммония после выделения высокомаржинальных оксида скандия, нанокристаллического диоксида титана
и очищенной серной кислоты.

Предложенные ФТИ УрФУ подходы к комплексной переработке ГК были поддержаны **ООО «Титановые инвестиции»** - российского оператора Армянский филиал ООО «Титановые инвестиции», г. Армянск, Крым. В 2015 году адрес УрФУ ООО «Титановые инвестиции» отправили образцы ГК и шламонакопителя для
их анализа и проведения лабораторных испытаний. Полученные при проведении испытаний данные были охарактеризованы сторонами, как новые и легли в основу патента «**Способ переработки жидких отходов производства диоксида титана**» №2016137413 от 19.09.2016 г.

Необходимо отметить, что в течении всего 2016 года исследования
по комплексной технологии переработки ГК не прекращались. Были исследованы новые способы получения оксида скандия, нанокристаллического диоксида титана и фильтрационно-экстракционная технология очистки серной кислоты с получением в качестве попутного продукта сульфата аммония. В связи с вышеотмеченным при реализации проекта будут решены следующие научно-технические
и технологические задачи:

- с титановым сырьём в производство поступает до 10 тонн/год оксида скандия. При сернокислотном вскрытии ильменитовых концентратов скандий практически полностью переходит в раствор и при гидролитическом осаждении титана остаётся в ГК. В этом случае происходит значительное концентрирование скандия, что делает возможным его извлечение. Для **задачи извлечения скандия** будут решены задачи его экстракционного/экстракционно-хроматографического концентрирования и получения оксида скандия чистотой 99,9% с применением новых смесей экстрагентов и экстракционно-хроматографических систем;

- для **задачи извлечения серной кислоты** будут изучены фильтрационные, сорбционные и экстракционные способы. В течение последних 40 лет были предложены экстракционные и фильтрационно-экстракционные методы очистки серной кислоты, как экстракцией примесей, так и экстракцией собственно кислоты. Однако предлагаемые способы по разным причинам до сих пор не реализованы
на практике. Тем не менее, экстракционные процессы ввиду низких энергозатрат, простоты экстракционного оборудования и их обслуживания весьма привлекательны и практичны для промышленного использования. Поскольку задача регенерации серной кислоты из производственных растворов многотоннажных производств остаётся нерешённой, то использование жидкостной экстракции
и сорбции для решения этой проблемы актуально. Немаловажна и экологическая составляющая проблемы рецикла серной кислоты при создании замкнутых малоотходных производств;

- для **задачи** **извлечения титана** из ГК будут исследованы сорбционные методы концентрирования с применением комплексообразующих ионитов
и твёрдых экстрагентов. С целью определения наиболее селективных ионитов будет изучена структура органического каркаса, тип ионогенных групп, проведены исследования по кинетике равновесию и динамике сорбции. Для максимального концентрирования будут изучены различные десорбирующие растворы;

- после получения концентрата титана будет решаться **задача получения нанокристаллического диоксида титана**. Существует большое количество технологий получения нанодисперсных порошков оксида титана в том числе гидролиз, осаждение, электроосаждение, термическое разложение, пиролиз, газофазный синтез, при этом широко используются как неорганические, так
и органические реагенты. Ввиду требований экономической эффективности, использование дорогостоящих органо-металлических прокуроров титана
в промышленности зачастую является нецелесообразным. Нанодисперсные порошки будут получены за счет существенной модернизации технологий осаждения оксигидрата титана при применении современных подходов коллоидной химии в области электрокинетической стабилизации лиофильных систем
к рассмотрению процессов образования и агрегирования зародышей оксисульфата титанила и гидратированного оксида титана в водных средах. Известно, что основной трудностью при получении нанодисперсных материалов методом осаждения из водных сред является высокая степень агрегирования первичных частиц в процессе термической обработки осадков. Управление процессами агрегирования планируется проводить за счет прецизионного регулирования концентрации потенциалопределяющих ионов и связанного с ней дзета-потенциала зародышей в процессе гидролиза, а также за счет варьирования поверхностного натяжения на границе зародыш/раствор при использовании поверхностно-активных веществ.

**Ожидаемые результаты проекта**

Будут получены количественные данные по распределению серной кислоты
в системе серная кислота – ионообменник (жидкий/твёрдый содержащий аминные и/или спиртовые и/или фосфорные группы) из отработанных сернокислых растворов производств пигментного диоксида титана.

Будет разработана технология непрерывной фильтрации/сорбции/экстракции серной кислоты со степенью извлечения не менее 90% и попутным получением сульфата аммония. Реализация технологии извлечения серной кислоты позволит резко повысить эффективность последующего блока по извлечению титана.

Будут получены количественные данные по распределению титана, циркония, скандия, тория в системе серная кислота – металл – комплексообразующий анионит (содержащий анионообменные группировки различной основности)
из отработанных сернокислых растворов производств пигментного диоксида титана.

Будет разработана технология непрерывной избирательной сорбции титана со степенью извлечения не менее 92%.

Будет разработана технология получения нанокристаллического диоксида титана.

Будет разработана технология экстракционного/экстракционно-хроматографического извлечения скандия из отработанных сернокислых растворов производств пигментного диоксида титана со сквозной степенью извлечения
не менее 95% и получения оксида скандия чистотой 99,9%.

**Результаты исследовательской работы, полученные в 2017 г.**

1) В процессе работы был исследован способ сорбции серной кислоты, титана и скандия на различных ионитах из модельных сернокислых растворов
и из реальных растворов гидролизной кислоты в статическом и динамическом режиме при различных удельных нагрузках.

2) Результаты испытаний показали, что наибольшей емкостью по серной кислоте обладают ионообменники содержащие совместно третичные аминогруппы и спиртовые группы. В дальнейших исследованиях будет выявлен наиболее оптимальный тип ионообменника – жидкий или твёрдый.

3) Использование для выделения скандия фосфорсодержащих сорбентов позволяет селективно выделить скандий из многокомпонентных растворов. Наибольшей емкостью и селективностью по отношению к скандию обладают полифункциональные катиониты. Показано, что экспериментальные полифункциональные катиониты отечественного производства не уступают лучшим импортным аналогам.

4) Исследование анионитов с низкоосновными группами для селективного извлечения титана из многокомпонентной гидролизной кислоты диктует использование первичных аминогрупп в качестве функциональных.

5) Завершены патентные исследования по ГОСТ Р 15.011-96, по результатам которых были сформулированы выводы о актуальности проведения ПНИ
и возможности дальнейшей коммерциализации разработанных научно-технических результатов. В ходе проведения патентных исследований был обработан информационный массив в объеме порядка 2000 единиц патентных заявок
и охранных документов. Результаты НИОКТР обладают патентной чистотой
в отношении Российской Федерации по состоянию на 22 декабря 2017 года. Среди отобранной для анализа патентной документации не выявлено документов, препятствующих применению результатов НИОКТР в Российской Федерации.

В рамках НИОКТР разрабатывается принципиально новое решение, позволяющее извлекать скандий из отработанных сернокислых растворов производств пигментного диоксида титана со сквозной степенью извлечения
не менее 80% и получения оксида скандия чистотой 99%.

**Партнер проекта**

АО «Реатэкс» создано на базе Опытного завода НПО «Минудобрения»
(г. Москва), ведущего свою историю с 1929 года. В настоящее время АО «Реатэкс» является лидером малотоннажной химии среди предприятий России по выпуску продуктов неорганической химии.