

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2791714

### СПОСОБ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СЕРНОКИСЛЫХ ВОД КИСЛОТОНАКОПИТЕЛЯ ОТ ЖЕЛЕЗА (III) И ТИТАНА (IV)

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Черемисина Ольга Владимировна (RU), Пономарева Мария Александровна (RU), Соловьев Максим Александрович (RU), Машукова Юлия Андреевна (RU)*

Заявка № 2022132394

Приоритет изобретения 12 декабря 2022 г.

Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 13 марта 2023 г.

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 12 декабря 2042 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов







ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C02F 1/42 (2023.01); C02F 1/62 (2023.01); C02F 1/64 (2023.01); C02F 2001/425 (2023.01)

(21)(22) Заявка: 2022132394, 12.12.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
12.12.2022Дата регистрации:  
13.03.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.12.2022

(45) Опубликовано: 13.03.2023 Бюл. № 8

Адрес для переписки:

190106, Санкт-Петербург, 21 линия, В.О., 2,  
ФГБОУ ВО "СПГУ", Патентно-лицензионный  
отдел

(72) Автор(ы):

Черемисина Ольга Владимировна (RU),  
Пономарева Мария Александровна (RU),  
Соловьев Максим Александрович (RU),  
Машукова Юлия Андреевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Санкт-Петербургский горный  
университет" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: SU 1731847 A1, 07.05.1992. RU  
2111173 C1, 20.05.1998. RU 2686930 C1,  
06.05.2019. RU 2738105 C1, 08.12.2020. WO 2017/  
084643 A3, 26.05.2017.(54) СПОСОБ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СЕРНОКИСЛЫХ ВОД  
КИСЛОТОНАКОПИТЕЛЯ ОТ ЖЕЛЕЗА (III) И ТИТАНА (IV)

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам очистки сернокислых технологических вод кислотонакопителя титанового производства от железа (III) и титана (IV). Способ включает пропускание раствора через слой катионита в водородной форме с переводом металлов в фазу катионита и обработку серной кислотой. В качестве катионита применяют макропористый полистирольный сшитый с дивинилбензолом катионит Puromet MTS9560 с фосфоновой кислотной функциональной группой. Очистку проводят при температуре 12-44 °С, времени контакта раствора с катионитом 30-180 минут

при скорости подачи в реакционную ячейку 0,4-6 мл/мин. Получают жидкую фазу очищенного сернокислого раствора и твердую фазу титана (IV) и железа (III). Твердую фазу направляют на десорбцию катионита раствором серной кислоты концентрацией 0,5-2 н., с получением твердой фазы очищенного катионита и раствора серной кислоты, содержащего железо (III) и титан (IV), который направляют на получение индивидуальных металлов. Обеспечивается повышение очистки сернокислых растворов от железа и титана. 2 ил., 3 табл., 4 пр.

RU 2 791 714 C1

RU 2 791 714 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C02F 1/42* (2006.01)  
*C02F 1/62* (2006.01)  
*C02F 1/64* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C02F 1/42 (2023.01); C02F 1/62 (2023.01); C02F 1/64 (2023.01); C02F 2001/425 (2023.01)*

(21)(22) Application: **2022132394, 12.12.2022**

(24) Effective date for property rights:  
**12.12.2022**

Registration date:  
**13.03.2023**

Priority:

(22) Date of filing: **12.12.2022**

(45) Date of publication: **13.03.2023 Bull. № 8**

Mail address:

**190106, Sankt-Peterburg, 21 liniya, V.O., 2, FGBOU  
VO "SPGU", Patentno-litsenzyonnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Cheremisina Olga Vladimirovna (RU),  
Ponomareva Mariia Aleksandrovna (RU),  
Solovev Maksim Aleksandrovich (RU),  
Mashukova Iuliia Andreevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyi  
universitet» (RU)**

(54) **METHOD FOR SORPTION PURIFICATION OF PROCESS SULFURIC ACID WATERS OF ACID ACCUMULATOR FROM IRON (III) AND TITANIUM (IV)**

(57) Abstract:

FIELD: titanium production.

SUBSTANCE: methods for purifying sulfuric acid process water from a titanium production acid accumulator from iron (III) and titanium (IV) using a macroporous polystyrene Puromet MTS9560 cationite crosslinked with divinylbenzene with a phosphonic acid functional group is used. The method includes passing the solution through a layer of cation exchanger in hydrogen form with the transfer of metals to the cation exchanger phase and treatment with sulfuric acid. As a cation exchanger, a macroporous polystyrene Puromet MTS9560 cationite crosslinked with divinylbenzene with a phosphonic acid functional group is used. Cleaning is carried out at a temperature of 12-44°C, the

contact time of the solution with the cation exchanger is 30-180 minutes at a feed rate of 0.4-6 ml/min into the reaction cell. The liquid phase of the purified sulfuric acid solution and the solid phase of titanium (IV) and iron (III) are obtained. The solid phase is directed to the desorption of the cation exchanger with a solution of sulfuric acid with a concentration of 0.5-2 n, to obtain a solid phase of a purified cation exchanger and a sulfuric acid solution containing iron (III) and titanium (IV), which is directed to obtain individual metals.

EFFECT: improvement of cleaning of sulfuric acid solutions from iron and titanium.

1 cl, 2 dwg, 3 tbl, 4 ex

RU 2 791 714 C1

RU 2 791 714 C1

Изобретение относится к способам очистки сернокислых технологических вод кислотонакопителя титанового производства от железа(III) и титана(IV) с применением макропористого полистирольного сшитого с дивинилбензолом катионита Puromet MTS9560 с фосфоновой кислотной функциональной группой в водородной форме.

5 Изобретение может быть использовано для удаления железа(III) и титана(IV) из технологических сернокислых растворов производства диоксида титана.

Известен способ очистки сточных вод от ионов меди (патент РФ №2477708, опубл. 20.03.2013) путем фильтрации через слой гидратированного цемента с толщиной слоя 0,055-0,065 м массой 10-15 г со скоростью фильтрации 5 м/час.

10 Основным недостатком данного способа является применение не регенерируемого сорбционного материала и необходимостью его утилизации после проведения очистки сточных вод.

Известен способ очистки сточных вод от тяжелых металлов (патент РФ №2125972, опубл. 10.02.1999) с применением органоминерального сорбента на основе гальваношлама, гранулированного связующим. Очистку вод ведут в интервале рН 6,5-7,5.

Недостатками данного способа являются необходимость синтеза и дополнительной обработки гальваношлама перед использованием. Также нейтральные значения рН могут привести к гидролизу металлов.

20 Известен способ удаления переходных металлов и радионуклидов из растворов (патент РФ №2458418, опубл. 10.08.2012), включающий в себя циркуляцию очищаемого раствора через сильноосновный анионит АВ-17-8 чС в  $\text{OH}^-$ -форме с одновременной регенерацией. Значение полной емкости составило 17,5 г на литр набухшего анионита. Время достижения равновесия при 20°C составило 200 часов, при температуре 70°C - 10 часов.

Недостатком данного способа является низкая емкость анионита по отношению к исследуемым ионам, многостадийность процесса, а также продолжительность достижения равновесного состояния.

30 Известен способ извлечения ионов меди (II) из кислых растворов, который может быть использован для очистки кислых промышленных и бытовых стоков от ионов меди (II) (Патент РФ №2393245, опубл. 27.06.2010) с применением органических полимерных анионитов АМП и АМ-26 при температуре 70-80°C. Сущность способа заключается в образовании анионных хлоридных комплексов меди (II), что позволяет провести выделение их с применением анионитов. Сорбцию проводили из насыщенных хлоридами аммония, щелочных и щелочноземельных металлов растворов, подкисленных 35 раствором соляной кислоты. Объем раствора 50-100 см<sup>3</sup> и масса сухого сорбента 1 г.

Недостатком данного способа является проведение процесса при высоких температурах и необходимости нагрева, подготовки исходных промышленных и бытовых стоков.

40 Известен Способ переработки растворов, содержащих катионы металлов (авторское свидетельство SU №1731847, опубл. 07.05.1992) принятый за прототип. Реализация способа осуществлялась на установке, включающую в себя ионообменную колонну с сульфокатионитом КУ-2 в водородной форме. Через слой катионита фильтровали 45 раствор отработанного медного электролита со скоростью 2,3-2,36 м/ч. Емкость катионита составила в г/л в расчете на объем набухшего в воде ионита: медь 18,82, никель 9,263, железо 0,261, кальция 0,344, серебро 0,03. Десорбцию проводили раствором сульфата натрия с последующей обработкой серной кислотой. Далее элюат подвергается термообработке, осадок сульфатов обрабатывают водой и отделяют твердый сульфат

кальция, а маточный раствор осаждения используют повторно.

Основными недостатками являются низкое значение емкости ионита по отношению к исследуемым металлам, многостадийность процесса, что увеличивается время проведения очистки, а также приводит к необходимости обеспечения сложным аппаратным оформлением и дополнительными экономическими затратами.

Техническим результатом является очистка технологических вод кислотонакопителя от макропримесей железа (III) и микропримесей титана(IV).

Технический результат достигается тем, что очистку проводят при температуре от 12 до 44°C, времени контакта раствора с катионитом, в качестве которого используют макропористый полистирольный сшитый с дивинилбензолом катионит Puromet MTS9560 с фосфоновой кислотной функциональной группой составляет от 30 до 180 минут при скорости подачи в реакционную ячейку от 0,4 до 6 мл/мин., с получением жидкой фазы очищенного сернокислого раствора, который направляют в технологический цикл производства диоксида титана, и твердой фазы титана (IV) и железа(III), которые направляют на десорбцию катионита раствором серной кислоты концентрацией от 0,5 до 2 н., с получением твердой фазы очищенного катионита, который отправляют обратно на стадию очистки сернокислых технологических вод, и растворы серной кислоты, содержащие железо (III) и титан (IV) направляют на получение индивидуальных металлов.

Способ поясняется следующими фигурами:

фиг. 1 - график выходных кривых сорбции титана и железа на макропористом полистирольном катионите при температуре 25°C и расходе исходной смеси 2 мл/мин;

фиг. 2 - график зависимости концентрации железа и титана в сернокислых растворах от времени контакта с катионитом при температуре 25°C.

Способ реализуется следующим образом. Сернокислые растворы с рН 0,3 с содержанием титана (IV) 0,48 г/л и железа(III) 2,8 г/л, отход производства диоксида титана, хранящийся в кислотонакопителях при производственных площадках, подается при помощи перистальтического насоса в сорбционный аппарат. Раствор пропускается через слой макропористого полистирольного сшитого с дивинилбензолом катионита Puromet MTS9560 с фосфоновой кислотной функциональной группой с размером гранул от 300 до 850 мкм в сорбционном аппарате при температуре от 12 до 44°C. Время контакта раствора с катионитом составляет от 30 до 180 минут при скорости подачи в реакционную ячейку от 0,4 до 6 мл/мин. С получением жидкой фазы -очищенного сернокислого раствора, которые направляются в технологический цикл производства диоксида титана и твердой фазы титана(IV) и железа(III). Далее проводят десорбцию катионита раствором серной кислоты концентрацией от 0,5 до 2 н., с получением твердой фазы очищенного катионита, который отправляют обратно на стадию очистки и растворы серной кислоты, содержащие железо (III) и титан (IV), который направляются на получение индивидуальных металлов.

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1. Сернокислый раствор, содержащий железо и титан направляют в сорбционную колонку диаметром 12 мм и высотой 100 мм, в которую помещен 1,45-1,5±0,05 г катионита. Сорбционный эксперимент проводили при температуре 25°C и скоростью подачи от 0,4 до 6 мл/мин. Концентрация железа и титана составляли 2,8 г/л и 0,48 г/л соответственно. Емкость макропористого полистирольного сшитого с дивинилбензолом катионита Puromet MTS9560 с фосфоновой кислотной функциональной группой при разной скорости подачи раствора представлена в таблице 1.

|   |
|---|
| Таблица 1 - Емкостные характеристики процесса сорбции катионов железа и титана из сернокислых растворов на ионообменной |
|---|

| смоле при температуре 25°C. |                       |                 |                  |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------|------------------|
| Скорость подачи, мл/мин     | ПДОЕ (Fe), г/кг       | ПДОЕ (Ti), г/кг | Вывод            |
| 0,1                         | 63,4                  | 25,5            | Не целесообразно |
| 0,4                         | 63,4                  | 25,5            |                  |
| 2                           | 93,6                  | 30,4            |                  |
| 4                           | 88,1                  | 21,8            |                  |
| 6                           | 44,2                  | 23,1            |                  |
| 8                           | Сорбции не происходит |                 | Не целесообразно |

На графике 1 представлены выходные кривые сорбции железа и титана на катионите при температуре 25°C и подаче исходной смеси 2 мл/мин.

Наибольшее значение емкости катионита по железу и титану определено при подаче исходной смеси 2 мл/мин. При понижении или повышении скорости подачи наблюдается уменьшение емкостных характеристик. При снижении скорости подачи раствора с 0,4 до 0,1 мл/мин повышения значений емкости по катионам металлов не наблюдается, таким образом, снижение скорости подачи не целесообразно. При скорости 8 мл/мин на выходе из сорбционного аппарата концентрация металлов равна исходной, что говорит о невозможности очистки при этом режиме.

Пример 2. Сернокислый раствор, содержащий железо и титан направляют в сорбционную колонку диаметром 12 мм и высотой 100 мм, в которую помещен 1,45-1,5±0,05 г катионита. Сорбционный эксперимент проводили при температурах от 14 до 25°C и скоростью подачи 2 мл/мин. Концентрация железа и титана составляли 2,8 г/л и 0,48 г/л соответственно. Емкость катионита при разных значениях температуры представлена в таблице 2.

| Температура, °C | Емкость по Fe, г/кг  | Емкость по Ti, г/кг | Вывод            |
|-----------------|--|---------------------|------------------|
| 5               | 4,1  | 0,8                 | Не целесообразно |
| 12              | 42,6   | 14,1                |                  |
| 25              | 93,6   | 21,8                |                  |
| 44              | 47,5   | 15,4                |                  |
| Выше 44         | Происходит испарение легколетучих токсичных соединений титана и железа с серной кислотой |                     | Не целесообразно |

При температурах 12 и 44°C наблюдается понижение емкостных характеристик катионита. При повышении температуры до 44°C наблюдается испарение легколетучих токсичных соединений титана и железа с серной кислотой. При температуре 5°C значительно снижается емкость катионита.

Пример 3. Отбирают аликвоты сернокислого раствора железа и титана объемом 10 мл и помещают в стеклянные термостатированные химические сосуды объемом 50 мл с навесками катионита. Производят измерение концентрации железа и титана в каждом сосуде через различные интервалы времени от 30 секунд до 5 часов.

На графике 2 представлены кинетические зависимости сорбции железа и титана на катионите при температуре 25°C

Полное достижение равновесия достигается через 3 часа контакта катионита и раствора. До 30 минут степень извлечения катионов металлов составляет менее 3%. При проведении эксперимента более 180 минут изменения концентрации не наблюдается.

Пример 4. Раствор серной кислоты концентрацией от 0,5 до 2 н. направляют в сорбционную колонку диаметром 12 мм и высотой 100 мм, в котором находится насыщенный железом и титаном после примера 1 и 2 катионит. Массы десорбированных железа и титана из катионита представлены в таблице 3.

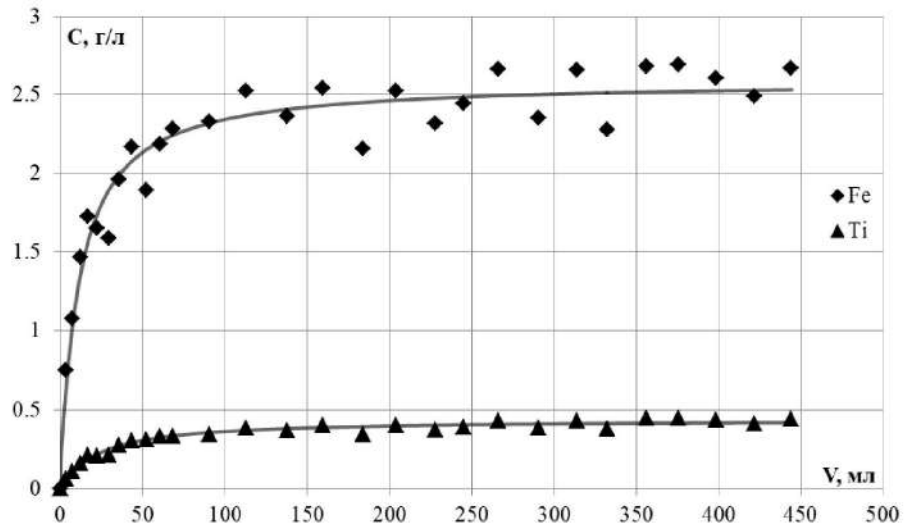
| Таблица 3 - Характеристики процесса десорбции катионов железа и титана |                               |   |                      |                  |
|--|-------------------------------|---|----------------------|------------------|
| Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , н.                       | Масса поглощенного металла, г | Масса металла в растворе после десорбции, г | Степень десорбции, % | Вывод            |
| Железо   |                               |   |                      |                  |
|  | 0,138                         | 0,004                                       | 2,9                  | Не целесообразно |
| 0,5  |                               | 0,035                                       | 25,3                 |                  |
| 1  |                               | 0,104                                       | 75,3                 |                  |
| 2  |                               | 0,137                                       | 99,3                 |                  |
| 4  |                               | Разрушение матрицы катионообменной смолы    |                      | Не целесообразно |
| Титан  |                               |   |                      |                  |
|  | 0,036                         | 0,0001                                      | 0,3                  | Не целесообразно |
| 0,5  |                               | 0,004                                       | 11,1                 |                  |
| 1  |                               | 0,017                                       | 47,2                 |                  |
| 2  |                               | 0,034                                       | 94,4                 |                  |
| 4  |                               | Разрушение матрицы катионообменной смолы    |                      | Не целесообразно |

Максимальная степень регенерации достигается при использовании серной кислоты концентрацией 2 н.

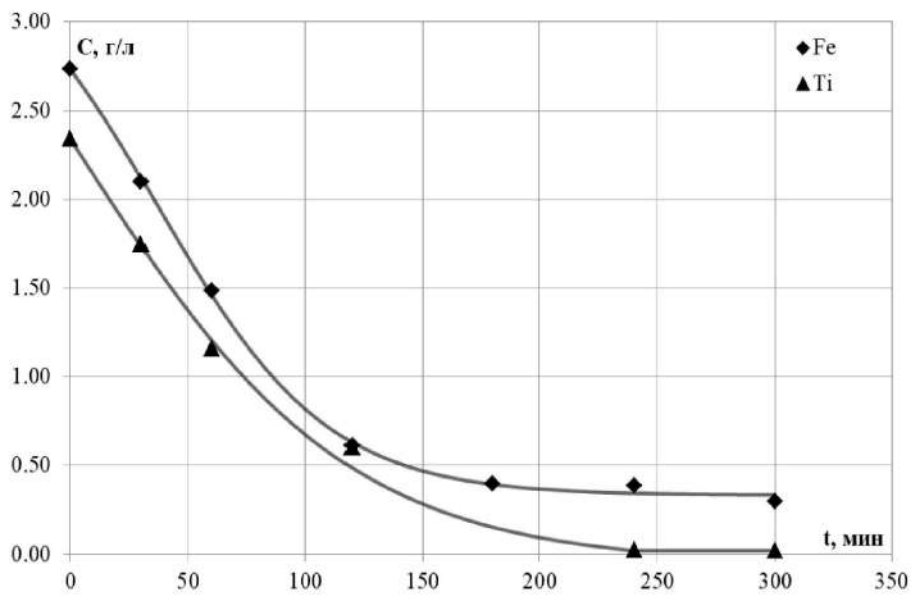
Способ позволяет повысить очистку сернокислых растворов от железа и титана за счет оптимального подобранного температурного режима, времени контакта раствора с катионитом и скорости подачи в реакционную ячейку, а так же использование макропористого катионита.

#### (57) Формула изобретения

Способ сорбционной очистки сернокислых технологических вод кислотонакопителя от железа(III) и титана(IV), включающий пропускание раствора через слой катионита в водородной форме с переводом металлов в фазу катионита и обработку серной кислотой, отличающийся тем, что очистку проводят при температуре от 12 до 44°C, времени контакта раствора с катионитом, в качестве которого используют макропористый полистирольный сшитый с дивинилбензолом катионит Puromet MTS9560 с фосфоновой кислотной функциональной группой, составляет от 30 до 180 минут при скорости подачи в реакционную ячейку от 0,4 до 6 мл/мин, с получением жидкой фазы очищенного сернокислого раствора, который направляют в технологический цикл производства диоксида титана, и твердой фазы титана(IV) и железа(III), которые направляют на десорбцию катионита раствором серной кислоты концентрацией от 0,5 до 2 н., с получением твердой фазы очищенного катионита, который отправляют обратно на стадию очистки сернокислых технологических вод, и растворы серной кислоты, содержащие железо(III) и титан(IV), направляют на получение индивидуальных металлов.



Фиг. 1



Фиг. 2