

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046776**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.04.22

(21) Номер заявки
202300012

(22) Дата подачи заявки
2023.01.04

(51) Int. Cl. **C01F 7/26** (2006.01)
C01F 7/30 (2022.01)
C22B 3/22 (2006.01)
C01D 5/00 (2006.01)
C01D 7/00 (2006.01)

(54) **СПОСОБ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩИХ РУД
СУЛЬФАТИЗАЦИЕЙ**

(43) **2024.04.19**

(96) **202300024 (ТJ) 2023.01.04**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ГУ "НИИ МЕТАЛЛУРГИИ" ОАО
"ТАЛКО" (ТJ)**

(72) Изобретатель:
**Раджабзода Наджибулло Хабибулло,
Сафиев Хайдар, Наимов Носир
Абдурахмонович, Рузиев Джура
Рахимназарович, Гиёсиддин
Аминджони, Ахмадшоев Иброхим
Шарифович, Сатторов Субхонали
Абдугафорович, Мирпочаев Хуршед
Абдумуминович (ТJ)**

(56) **НАЙМОВ Н.А.:** Физико-химические аспекты сульфатизации глинозёмсодержащих руд Таджикистана. Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук. Душанбе, 2019, стр. 1, 92, 93, 103, 104
АЗИЗОВ Б.С. и др.: Технология переработки твёрдого остатка, образующегося при сернокислотном разложении глинозём-, фторсодержащих отходов производства алюминия. Доклады Академии Наук Республики Таджикистан, 2015, т. 58, № 2, стр. 153-159
**SU-A1-1211218
KZ-B-31197
WO-A1-2016056947**

(57) Изобретение относится к области химико-металлургической комплексной переработки глинозёмсодержащих руд, в частности высококремнистого глинозёмсодержащего сырья способом сульфатизации, с получением технических соединений алюминия и сопутствующей продукции. Способ включает обработку глинозёмсодержащего сырья концентрированной серной кислотой, термообработку полученной массы при 240-280°C в течение 60-90 мин с получением неочищенного коагулянта для очистки воды. Сульфатизированный спёк подвергают водной обработке при температуре 80-90°C в течение 30-60 мин, полученную пульпу фильтруют с разделением на кремнезём и очищенный коагулянт для очистки воды. Смесь растворов сульфатов алюминия и железа обрабатывают 50%-ным раствором гидроксида натрия, фильтрованием отделяют осадок гидроксида железа от раствора тетрагидроксоалюмината натрия, который подвергают карбонизации. Промывкой и фильтрованием пульпы отделяют смесь растворов сульфатов, карбонатов и гидрокарбонатов натрия и калия от гидроксида алюминия, который подвергают кальцинации при 900-1200°C в течение 60-90 мин с получением глинозёма. Сульфат алюминия обрабатывают раствором фторида натрия, образовавшуюся пульпу фильтруют, промывают горячей водой с разделением на сульфат натрия и криолит.

046776 B1

046776 B1

Изобретение относится к области химико-металлургической комплексной переработки глинозёмсодержащих руд, в частности высококремнистого глинозёмсодержащего сырья способом сульфатизации, с получением технических соединений алюминия и сопутствующей продукции.

Известны щелочные способы, используемые для переработки глинозёмсодержащего сырья - способ Байера и его модификации [1, 2]. К недостаткам этих способов относится необходимость применения высококачественного, низкокремнистого бокситового сырья, промышленные запасы которого ограничены; при переработке низкокачественных бокситов и алюмосиликатного сырья оксид кремния вступает во взаимодействие с щёлочью, и на его связывание теряется большое количество как щёлочи, так и алюминия в связи с образованием смешанного соединения - гидроалюмосиликата натрия.

Известны азотнокислотные способы переработки глинозёмсодержащего сырья [1, 3, 4], включающие использование концентрированной азотной кислоты для термической обработки исходного сырья, фильтрацию образовавшейся пульпы, промывку осадка, выделение из фильтрата промежуточных соединений алюминия с отделением их от соединений железа, как правило, термический гидролиз выделенных соединений алюминия с регенерацией азотной кислоты и получением гидратированного или сухого оксида алюминия - глинозёма. Общими недостатками азотнокислотных способов являются трудоемкость и высокая стоимость процесса, связанная с плохой фильтруемостью пульпы, энергоёмкость, вызванная необходимостью предварительного обжига сырья, значительный расход азотной кислоты и экологическая опасность производства.

Известны солянокислотные способы переработки глинозёмсодержащего сырья [5, 6], в соответствии с которыми сырьё предварительно подвергают обжигу, выщелачивают, фильтрацией отделяют кремнезёмистый шлам, обезжелезивают. К недостаткам солянокислотных способов относятся высокая коррозионная нагрузка на оборудование и значительные энергозатраты на регенерацию кислоты.

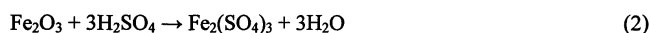
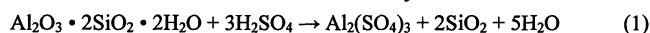
Известны сернокислотные способы переработки глинозёмсодержащего сырья [1, 7, 8], включающие обработку исходной или предварительно обожжённой руды серной кислотой, очистку сернокислых растворов от железа и выделение сульфатных солей: сульфата алюминия, алюминиевых квасцов или основных солей, из которых получают глинозём путем их прямого обжига или обжига (кальцинации) гидроксида алюминия после его предварительного выделения аммиаком [5]. К недостаткам перечисленных способов можно отнести высокую энергозатратность при высокотемпературной обработке (500°C) и прямом обжиге (1300°C), а также использование большого числа различных реагентов, что значительно усложняет технологический процесс.

По совокупности существенных признаков ни один из указанных способов не может быть выбран в качестве прототипа заявленного технического решения, т.к. не обеспечивает конечный технический результат, выражающийся в получении ряда ценных продуктов.

Целью изобретения является разработка технологической схемы комплексной переработки глинозёмсодержащих руд способом сульфатизации с получением неочищенного и очищенного коагулянтов для очистки воды, криолита, гидроксидов железа и алюминия, глинозёма, карбонатов и сульфатов натрия и калия, а также сырьевых компонентов для производства строительных материалов.

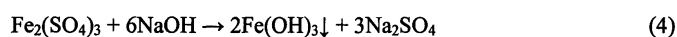
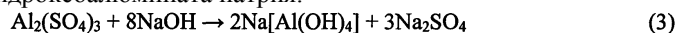
Принципиальная технологическая схема комплексной переработки глинозёмсодержащих руд способом сульфатизации представлена на чертеже.

На первой стадии процесса глинозёмсодержащую руду (каолиновые глины месторождений "Зидди" и "Чашмасанг", мусковит-ставролитовые сланцы месторождения "Курговад" Республики Таджикистан - химический состав, мас. %: Al_2O_3 - 19-23, SiO_2 - 48-60, Fe_2O_3 - 6-8, K_2O - 4-6, CaO - 1,5-2, MgO - 0,8-1,2, Na_2O - 0,8-1,2, потери при прокаливании - 8-10) измельчают до фракции размером не более 0,1 мм и смешивают с концентрированной серной кислотой (95-98%) в количестве 100-110% от стехиометрически необходимого. Шихту подвергают термообработке при 240-280°C в течение 60-90 мин. Полученный сульфатизированный спек (реакции 1,2) после измельчения до фракции размером 0,1-0,5 мм можно непосредственно использовать в качестве неочищенного коагулянта для очистки воды.



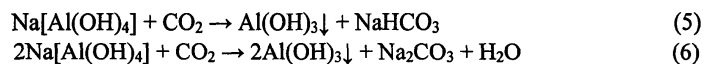
На второй стадии сульфатизированный спек обрабатывают водой при температуре 80-90°C в течение 30-60 мин и соотношении Т:Ж в интервале от 1:3 до 1:4. Полученную пульпу подвергают фильтрации с отделением твердой фазы, представляющей собой кремнезём с содержанием оксида кремния не менее 95% (кварц), и фильтрата в виде раствора сульфата алюминия, из которого при упаривании в естественных условиях получают кристаллический очищенный коагулянт для очистки воды.

Третья стадия технологического процесса включает обработку полученной смеси растворов сульфатов алюминия и железа 50%-ным раствором гидроксида натрия, в количестве 100-110% от стехиометрически необходимого (реакции 3,4), с последующей фильтрацией и отделением осадка гидроксида железа и раствора тетрагидроксоалюмината натрия.



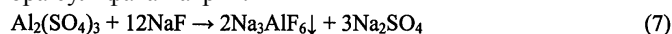
Раствор тетрагидроксоалюмината натрия, содержащий сульфат натрия (реакции 3-4), подвергают

карбонизации в стехиометрическом соотношении компонентов (реакции 5-6), в результате взаимодействия реагентов происходит образование гидроксида алюминия (осадок), карбоната и гидрокарбоната натрия в растворе (при переработке мусковит-ставролитовых сланцев - сульфата, карбоната и гидрокарбоната калия).



Полученную пульпу промывают и разделяют фильтрованием. Гидроксид алюминия используют для производства очищенного коагулянта, фторида алюминия и криолита и/или подвергают кальцинации при 900-1200°C в течение 60-90 мин с получением металлургического глинозема. Раствор сульфатов, карбонатов и гидрокарбонатов калия и натрия можно применять в производстве минеральных удобрений, производстве глинозёма спекательным способом, в производстве моющих средств (содосульфатный раствор) или использовать при получении криолита гидрохимическим способом, а также при утилизации побочных продуктов производства плавиковой кислоты - смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот с получением смеси кремнефторида и фторида натрия.

На четвертой стадии сульфат алюминия подвергают разложению раствором фторида натрия (по стехиометрии) при комнатной температуре и перемешивании в течение 15-25 мин с осаждением криолита и образованием раствора сульфата натрия.



Пульпу подвергают вакуум-фильтрации с трехкратной промывкой горячей водой в соотношении Т:Ж=1:5-7 для отделения сульфата натрия от криолита. Влажный криолит подвергают термообработке при 150-200°C и продолжительности 60-90 мин. Полученный криолит можно использовать в производстве алюминия.

Пример.

Каолиновую глину месторождения "Чашмасан" Республики Таджикистан в количестве 100 кг измельчили до фракции размером не более 0,1 мм, перемешали с концентрированной серной кислотой в количестве 90 кг (100% от стехиометрии) и подвергли термообработке в экспериментальной печи ОАО "ТалКо" при 260-280°C и продолжительности 90 мин с получением 170 кг сульфатизированного слёка (неочищенного коагулянта). Затем 50 кг слёка подвергли водной обработке при 80°C в течение 60 мин. При соотношении Т:Ж=1:4 полученную пульпу отфильтровали с двухкратной промывкой горячей водой. При этом выход сульфата алюминия составил более 90%. Упаривание полученного раствора осуществляли в естественных условиях с получением 34 кг кристаллогидрата сульфата алюминия. Полученный сульфат алюминия был испытан в лаборатории Центра контроля качества питьевых вод при ГУЛ "Душанбеводоканал"; по результатам испытаний оформлен и утвержден акт от 05.11.2021 г., согласно которому полученный очищенный каолиновый коагулянт соответствует требованиям ГОСТ - 12966-75 для сульфата алюминия очищенного.

Раствор сульфата алюминия в количестве 190 л с концентрацией 70 г/л, полученный из 50 кг сульфатизированного слёка, обрабатывали согласно стехиометрическому расчету 500 л 3,8%-ного раствора фторида натрия при комнатной температуре и продолжительности 20 мин. Полученный криолит отделяли фильтрацией от растворов сульфатов натрия и железа с трехкратной промывкой горячей водой, высушивание пастообразного влажного криолита осуществляли в экспериментальной печи ОАО "ТалКо" при 150-200°C и продолжительности 80 мин. Химический и рентгенофазовый анализы показали соответствие полученного продукта минералу криолит. Полученный криолит был испытан с положительным результатом в корпусе № 10 Электролизного производства ОАО "ТалКо" (по результатам испытаний оформлен и утвержден акт от 21.06.2022г.).

Из 50 кг сульфатизированного слёка было получено 240 л сульфата алюминия с концентрацией 67,3 г/л, к которому добавили 50 л 30%-ного раствора каустической соды. Образовавшийся гидроксид железа (Fe(OH)₃) отфильтровали от образовавшегося раствора тетрагидроксиалюмината натрия (Na[Al(OH)₄]), твердый остаток высушивали в малой сушилке литейного участка опытно-экспериментального цеха ОАО "ТалКо" и получили более 1,5 кг гидроксида железа, который можно использовать в качестве железоксидного пигмента.

Образовавшийся после щелочной обработки сульфатсодержащего раствора алюминат натрия переработали карбонизацией (общий расход углекислого газа составил 6 кг) с получением более 7 кг гидроксида алюминия, выход продукта составил более 90%. Результаты физико-химических исследований показали, что полученный гидроксид алюминия (минерал байерит) соответствует требованиям ГОСТ 11841-76 и ТУ 1711-001-00658716-99 для гидроксида алюминия технического.

Фильтрат в количестве 280 л, образовавшийся в результате фильтрации гидроксида алюминия, представляет собой смесь растворов сульфата и карбоната натрия, что подтверждено рентгенографическими исследованиями сухой соли, полученной при упаривании смеси. Линии рентгенограммы соответствуют минералу буркеит, который имеет широкий спектр применения.

Кальцинацией 1,53 кг гидроксида алюминия (байерита) при 1000°C в течение 80 мин. была выработана опытная партия глинозёма в количестве 1 кг следующего химического состава (мас.%): Al₂O₃ - 99,3,

SiO₂ - 0,02, Fe₂O₃ - 0,04, потери при прокаливании - 0,4. Рентгенофазовый анализ показал, что продукт соответствует модификации гамма-глинозём (γ-Al₂O₃). Результаты физико-химических исследований свидетельствуют о соответствии глинозёма требованиям ГОСТ 6912.1-93 для глинозёма марок Г-0 и Г-1 (по результатам испытаний оформлен и утвержден акт от 27.09.2022 г.).

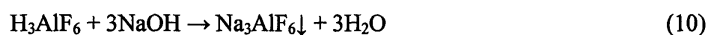
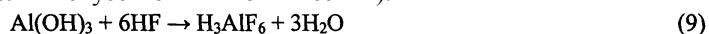
С целью установления возможности дальнейшей переработки полученного гидроксида алюминия (байерита) были проведены исследования по получению опытных партии (в количестве 1 кг) фторида алюминия и криолита.

Из 0,93 кг гидроксида алюминия и 2,39 кг 30%-ной плавиковой кислоты (100% от стехиометрии) получен 1,0 кг фторида алюминия (реакция 8) следующего химического состава (мас.%): Al - 30,92, F - 65,27, Al₂O₃ - 0,5, Fe₂O₃ - 0,03, SiO₂ - 0,05; потери при прокаливании - 2,4. Результаты химического анализа подтверждены рентгенофазовыми исследованиями.

Полученный фторид алюминия отвечает требованиям ГОСТ 19181-78 (Алюминий фтористый технический).



Для получения криолита 0,372 кг байерита обработали 1,9 кг 30%-ной плавиковой кислоты (реакция 9) и 2,29 кг 25%-ного раствора гидроксида натрия (реакция 10). Химический состав полученного в количестве 1,0 кг криолита (мас.%): Al - 12,67, F - 53,5, Na - 32,30, SiO₂ - 0,01, Fe₂O₃ - 0,06, потери при прокаливании - 1,2. Результаты химического анализа подтверждены рентгенофазовыми исследованиями. Физико-химические исследования свидетельствуют о соответствии полученного криолита требованиям ГОСТ 10561-80 (Криолит искусственный технический).



Способ позволяет осуществить комплексную, отвечающую требованиям экологической безопасности, и экономически целесообразную переработку высококремнистого глинозёмсодержащего сырья (каолиновые глины месторождений "Зидди" и "Чашмасанг", мусковит-ставролитовые сланцы месторождения "Курговад" Республики Таджикистан) с получением ценных видов продуктов.

Осуществление комплексной переработки в едином технологическом цикле способствует повышению технологичности процессов производства широкого ассортимента полезных компонентов из низкокачественного глинозёмсодержащего сырья, минимизации транспортных и энергетических расходов, гибкости в оперативном регулировании выпуска различных видов продукции.

Источники информации:

1. Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З. Производство глинозема, М., Metallurgia, 1978, с. 394.
2. Патент РФ № 2360865, опубл. 10.07.2009.
3. Вайтнер В.В. Исследование азотнокислотной переработки алюмосиликатов для получения оксида алюминия. Дисс. канд. техн. наук, Екатеринбург, 2004, с. 146.
4. Патент РФ № 2460691, опубл. 10.09.2012.
5. Шварцман Б.Х. Кислотные методы переработки глинозёмсодержащего сырья. М.: Цветметинформация, 1964, с. 82.
6. Пустильник Г.Л., Певзнер И.З. Кислотные способы переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья. М.: Цветметинформация, 1978, с. 52.
7. Лайнер Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами. М.: Наука, 1982, с. 208.
8. Запольский А.К. Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья. Киев, Наукова Думка, 1981, сс. 198-200.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ комплексной переработки глинозёмсодержащих руд сульфатизацией, заключающийся в том, что на первой стадии глинозёмсодержащую руду измельчают до фракции размером не более 0,1 мм и смешивают с концентрированной серной кислотой (95-98%) в количестве 100-110% от стехиометрии, шихту подвергают термообработке при 240-280°C в течение 60-90 мин с получением неочищенного коагулянта для очистки воды, на второй стадии сульфатизированный слёк обрабатывают водой при температуре 80-90°C в течение 30-60 мин и соотношении Т:Ж в интервале от 1:3 до 1:4, полученную пульпу фильтруют, отделяют твёрдую фазу в виде кремнезёма от фильтрата, представляющего собой очищенный жидкий коагулянт для очистки воды в виде раствора сульфата алюминия, на третьей стадии полученную смесь растворов сульфатов алюминия и железа обрабатывают 50%-ным раствором гидроксида натрия в количестве 100-110% от стехиометрии, фильтруют, отделяют осадок гидроксида железа от раствора тетрагидроксиалюмината натрия, который подвергают карбонизации, полученную пульпу промывают, фильтрованием отделяют смесь растворов сульфатов, карбонатов и гидрокарбонатов натрия и калия от осадка гидроксида алюминия, который подвергают кальцинации при 900-1200°C в течение 60-90

мин с получением глинозёма, на четвертой стадии сульфат алюминия подвергают разложению раствором фторида натрия в стехиометрическом соотношении при комнатной температуре, перемешивают в течение 15-25 мин, образовавшуюся пульпу подвергают вакуум-фильтрованию, промывают горячей водой в соотношении Т:Ж в интервале от 1:5 до 1:7 с разделением на сульфат натрия и криолит, который подвергают термообработке при 150-200°C и продолжительности 60-90 мин.

