



(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.04.19

(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)

(22) Дата подачи заявки
2023.01.04

(54) СПОСОБ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩИХ РУД СУЛЬФАТИЗАЦИЕЙ

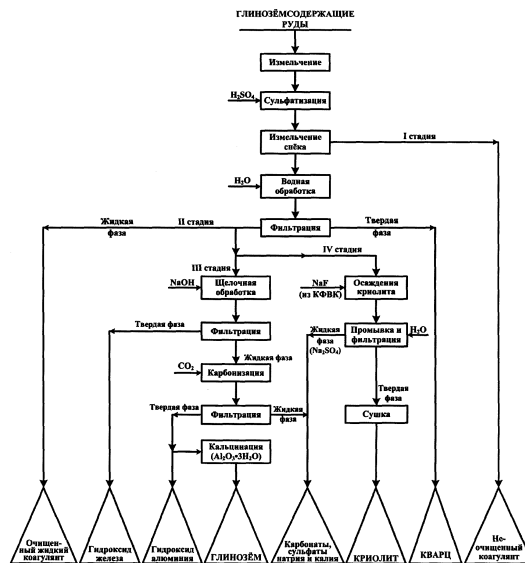
(96) 202300024 (ТJ) 2023.01.04

(72) Изобретатель:

(71) Заявитель:
ГУ "НИИ МЕТАЛЛУРГИИ" ОАО
"ТАЛКО" (ТJ)

Раджабзода Наджибулло Хабибулло,
Сафиев Хайдар, Наимов Носир
Абдурахмонович, Рузиев Джура
Рахимназарович, Гиёсиддин
Аминджони, Ахмадшоев Иброхим
Шарифович, Сатторов Субхонали
Абдугаффорович, Мирпочаев Хуршед
Абдумунинович (ТJ)

(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 тетрагидроксиалюмината 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.



Способ комплексной переработки глинозёмсодержащих руд сульфатизацией

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 сырье 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 глиноземсодержащего 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 °С) и прямом обжиге (1300 °С), а также использование большого числа различных реагентов, что значительно усложняет технологический процесс.

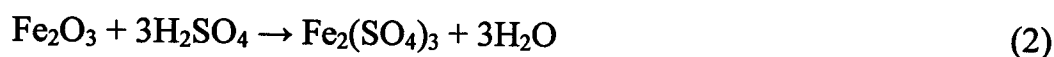
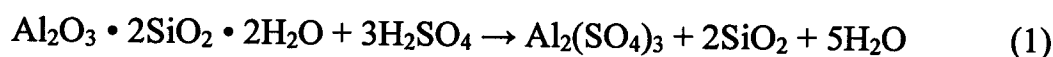
По совокупности существенных признаков ни один из указанных способов не может быть выбран в качестве прототипа заявленного технического решения, т.к. не обеспечивает конечный технический результат, выражающийся в получении ряда ценных продуктов.

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 (фиг.1).

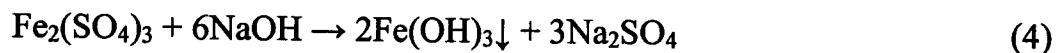
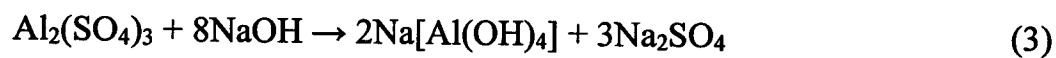
На первой стадии процесса глинозёмсодержащую руду (каолиновые глины месторождений «Зидди» и «Чашмасанг», мусковит-ставролитовые сланцы месторождения «Курговад» Республики Таджикистан – химический состав, мас. %: Al_2O_3 – 19-23, SiO_2 – 48-60, Fe_2O_3 – 6-8, K_2O – 4-6, CaO – 1,5-2,

MgO – 0,8-1,2, Na₂O – 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 °С 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.

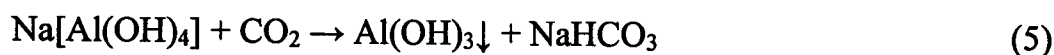


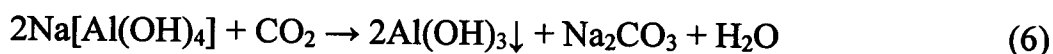
На второй стадии сульфатизированный спек обрабатывают водой при температуре 80-90 °С в течение 30-60 мин. и соотношении Т:Ж в интервале от 1:3 до 1:4. Полученную пульпу подвергают фильтрации с отделением твердой фазы, представляющей собой кремнезём с содержанием оксида кремния не менее 95% (кварц), и 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 тетрагидроксиалюмината натрия.



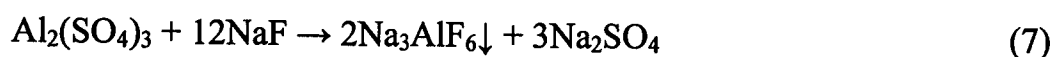
Раствор тетрагидроксиалюмината натрия содержащий сульфат натрия (реакции 3-4) подвергают карбонизации в стехиометрическом соотношении компонентов (реакции 5-6), в результате взаимодействия реагентов происходит образование гидроксида алюминия (осадок), карбоната и гидрокарбоната натрия в растворе (при 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 °С 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 °С и продолжительности 60-90 мин. Полученный криолит можно использовать в производстве алюминия.

Пример:

Каолиновую глину месторождения «Чашмасанг» 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 °С и продолжительности 90 мин. с получением 170 кг сульфатизированного спёка (неочищенного коагулянта). Затем 50 кг спёка подвергли водной обработке при 80 °С в течение 60 мин. при

соотношении Т:Ж=1:4, полученную пульпу отфильтровали с двукратной 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 ГУП «Душанбеводоканал»; по результатам испытаний оформлен и утвержден акт от 05.11.2021г., 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 спёка, 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 °С 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 спёка 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 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) отфильтровали от образовавшегося раствора тетрагидроксоалюмината натрия ($\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$), 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 °С в течение 80 мин. была выработана опытная партия глинозёма в количестве 1 кг следующего химического состава (мас. %): Al_2O_3 – 99,3, SiO_2 – 0,02, Fe_2O_3 – 0,04, потери при прокаливании – 0,4. Рентгенофазовый анализ показал, что продукт соответствует модификации гамма-глинозём ($\gamma-Al_2O_3$). 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 27.09.2022г.).

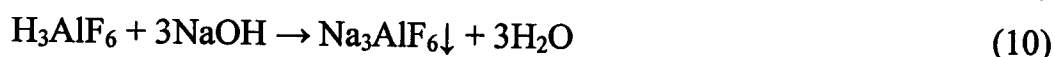
С целью установления возможности дальнейшей переработки полученного гидроксида алюминия (байерита), были проведены исследования по получению опытных партии (в количестве 1 кг) фторида алюминия и криолита.

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, Al_2O_3 – 0,5, Fe_2O_3 – 0,03, SiO_2 – 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:

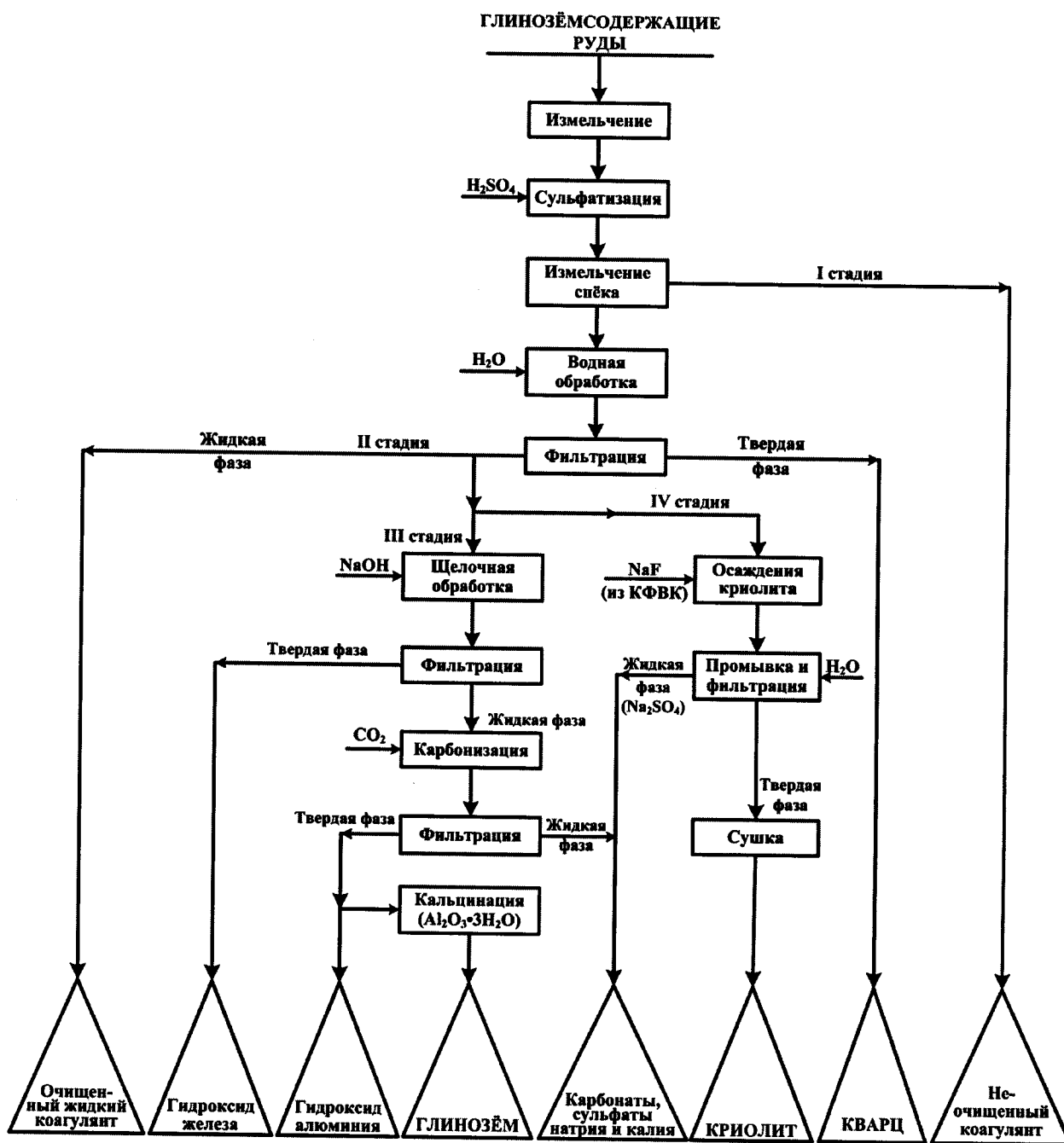
1. Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З. Производство глинозема, М., Metallургия, 1978, 394 с.
2. Патент РФ №2360865, опубл. 10.07.2009.

3. Вайтнер В.В. Исследование азотнокислотной переработки алюмосиликатов для получения оксида алюминия. Дисс. канд. техн. наук, Екатеринбург, 2004, 146 с.
4. Патент РФ №2460691, опубл. 10.09.2012.
5. Шварцман Б.Х. Кислотные методы переработки глиноземсодержащего сырья. М.: Цветметинформация, 1964, 82 с.
6. Пустильник Г.Л., Певзнер И.З. Кислотные способы переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья. М.: Цветметинформация, 1978, 52 с.
7. Лайнер Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами. М.: Наука, 1982, 208 с.
8. Запольский А.К., Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья. Киев, Наукова Думка, 1981, с. 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 °С в течение 60-90 мин. с получением неочищенного коагулянта для очистки воды, на второй стадии сульфатизированный спёк обрабатывают водой при температуре 80-90 °С 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 тетрагидроксоалюмината 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 °С 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 °С и продолжительности 60-90 мин.

Способ комплексной переработки глинозёмсодержащих руд сульфатизацией



Фиг. 1

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ

(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202300012**А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:***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)*

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)

C01F 7/00-7/788, C22B 3/00-3/44, C01D 5/00-5/18, 7/00-7/42

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, используемые поисковые термины)
Espacenet, EAPATIS, EPOQUE Net, Reaxys, Google**В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ**

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	НАИМОВ Н.А. Физико-химические аспекты сульфатизации глинозёмсодержащих руд Таджикистана. Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук. Душанбе, 2019, страницы 1, 92, 93, 103, 104	1
A	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, N2, страницы 153-159	1
A	SU 1211218 A1 (ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ АН КАЗ ССР) 15.02.1986	1
A	KZ 31197 B (КОЗЛОВ ВЛАДИЛЛЕН АЛЕКСАНДРОВИЧ) 16.05.2016	1
A	WO 2016/056947 A1 (ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "НЬЮКЕМ ТЕКНОЛОДЖИ") 14.04.2016	1

 последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

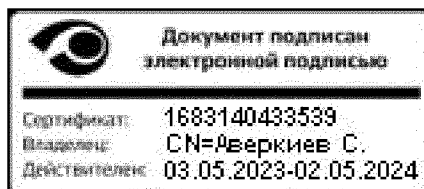
«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: 14 сентября 2023 (14.09.2023)

Уполномоченное лицо:

Начальник Управления экспертизы



С.Е. Аверкиев