



(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2024.04.19

(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)

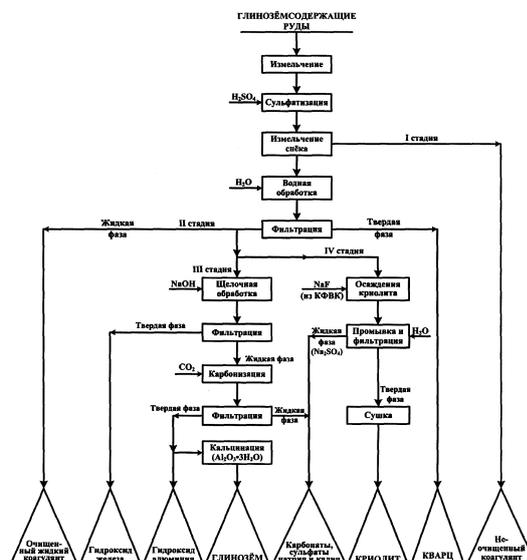
(54) СПОСОБ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩИХ РУД СУЛЬФАТИЗАЦИЕЙ

(96) 202300024 (ТJ) 2023.01.04

(71) Заявитель:  
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  
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.

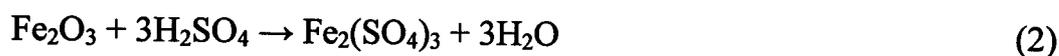
По совокупности существенных признаков ни один из указанных способов не может быть выбран в качестве прототипа заявленного технического решения, т.к. не обеспечивает конечный технический результат, выражающийся в получении ряда ценных продуктов.

Целью изобретения является разработка технологической схемы комплексной переработки глиноземсодержащих 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 глиноземсодержащих руд способом сульфатизации представлена на чертеже (фиг.1).

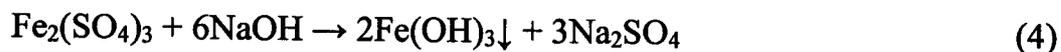
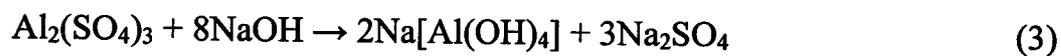
На первой стадии процесса глиноземсодержащую руду (каолиновые глины месторождений «Зидди» и «Чашмасанг», мусковит-ставролитовые сланцы месторождения «Курговад» Республики Таджикистан – химический состав, мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 19-23,  $\text{SiO}_2$  – 48-60,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 6-8,  $\text{K}_2\text{O}$  – 4-6,  $\text{CaO}$  – 1,5-2,

MgO – 0,8-1,2, Na<sub>2</sub>O – 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.

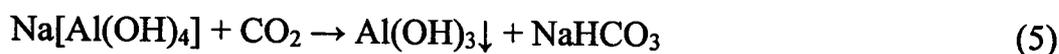


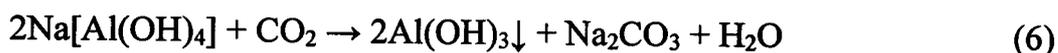
На второй стадии сульфатизированный спек обрабатывают водой при температуре 80-90 °С в течение 30-60 мин. и соотношении Т:Ж в интервале от 1:3 до 1:4. Полученную пульпу подвергают фильтрации с отделением твердой фазы, представляющей собой кремнезём с содержанием оксида кремния не менее 95% (кварц), и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



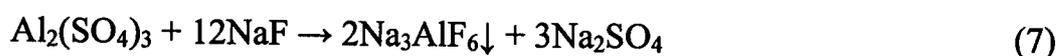
Раствор тетрагидроксиалюмината натрия содержащий сульфат натрия (реакции 3-4) подвергают карбонизации в стехиометрическом соотношении компонентов (реакции 5-6), в результате взаимодействия реагентов происходит образование гидроксида алюминия (осадок), карбоната и гидрокарбоната натрия в растворе (при 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, SiO<sub>2</sub> – 0,01, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 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:

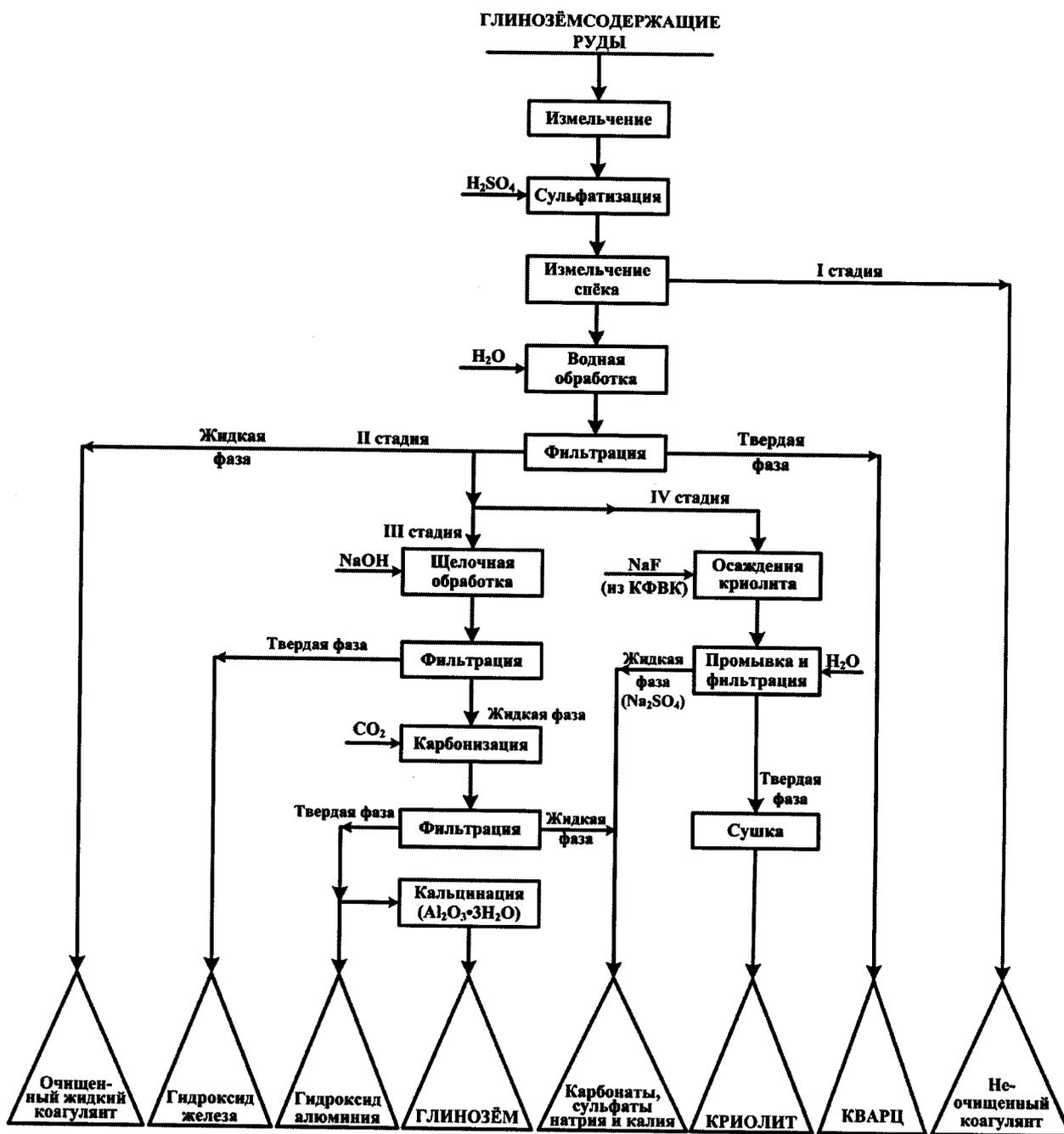
1. Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З. Производство глинозема, М., Metallургия, 1978, 394 с.
2. Патент РФ №2360865, опубл. 10.07.2009.

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

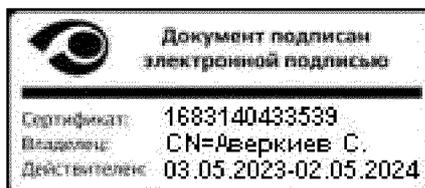
«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

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

«&amp;» - 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