

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2599295

СПОСОБ РАЗЛОЖЕНИЯ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФЕЛИНОВОГО СЫРЬЯ

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

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2014150612

Приоритет изобретения **12 декабря 2014 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **14 сентября 2016 г.**

Срок действия патента истекает **12 декабря 2034 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ившин





**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014150612/05, 12.12.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.12.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.12.2014

(43) Дата публикации заявки: 10.07.2016 Бюл. № 19

(45) Опубликовано: 10.10.2016 Бюл. № 28

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2184703 C2, 10.07.2002. RU 2450066 C1, 10.05.2012. US 5049233 A1, 17.09.1991. ЛАЙНЕР А.И. и др., Производство глинозема, Москва, Металлургия, 1978.

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский горный
университет", отдел интеллектуальной
собственности и трансфера технологий (отдел
ИС и ТТ)

(72) Автор(ы):

Сизяков Виктор Михайлович (RU),
Бричкин Вячеслав Николаевич (RU),
Кремчеева Динара Абдолловна (RU),
Гордюшенков Егор Евгеньевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет" (RU)

**(54) СПОСОБ РАЗЛОЖЕНИЯ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ
НЕФЕЛИНОВОГО СЫРЬЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химии и цветной металлургии и может быть использовано при переработке низкокачественного алюминийсодержащего сырья, в том числе нефелинов, методом спекания. Предложенный способ включает деление раствора после первой стадии обескремнивания на содощелочную и содовую ветви, при этом раствор в содощелочной ветви подвергают декомпозиции и карбонизации, а в содовой ветви раствор после глубокого обескремнивания подвергают карбонизации. Согласно изобретению разложение алюминатного раствора в содощелочной и содовой ветви выполняется путем декомпозиции, с последующей карбонизацией растворов газами

содержащими CO₂, обеспечивающими снижение концентрации каустической щелочи в растворе со скоростью на уровне 10 г/л·ч, до достижения требуемой концентрации углекислой щелочи и степени разложения алюминатного раствора. Техническим результатом изобретения является увеличение среднего диаметра частиц продукционного гидроксида алюминия и снижение выхода фракции менее 45 мкм при комплексной переработке нефелинового концентрата, а также формирование механически устойчивой структуры осадка, исключающей повышенное измельчение частиц глинозема в процессе кальцинирующего обжига. 1 ил., 12 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01F 7/14 (2006.01)
C22B 3/04 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2014150612/05, 12.12.2014

(24) Effective date for property rights:
12.12.2014

Priority:

(22) Date of filing: 12.12.2014

(43) Application published: 10.07.2016 Bull. № 19

(45) Date of publication: 10.10.2016 Bull. № 28

Mail address:

199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 linija, 2, FGBOU
VO "Sankt-Peterburgskij gornyj universitet", otdel
intellektualnoj sobstvennosti i transfera tekhnologij
(otdel IS i TT)

(72) Inventor(s):

Sizyakov Viktor Mikhajlovich (RU),
Brichkin Vyacheslav Nikolaevich (RU),
Kremcheeva Dinara Abdollovna (RU),
Gordyushenkov Egor Evgenevich (RU)

(73) Proprietor(s):

federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj
universitet" (RU)

(54) **METHOD OF DECOMPOSING ALUMINATE SOLUTIONS WHEN PROCESSING NEPHELINE RAW MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to chemistry and nonferrous metallurgy and can be used in processing of low-quality aluminium-containing material, including nephelines, by sintering. Disclosed method involves dividing solution after first desilicisation step into a soda-alkaline and a soda branche, wherein solution in soda-alkaline branch is subjected to decomposition and carbonisation, and in soda branch solution after deep desilicisation is subjected to carbonisation. According to invention, decomposition of aluminate solution in soda-alkaline and soda branches is performed by decomposition, followed by carbonisation of solutions

of gases containing CO₂, providing low concentration of caustic alkali in solution at a rate of 10 g/l-h until achieving concentration of carbonate alkali and degree of decomposition of aluminate solution.

EFFECT: technical result is increase of average particle diameter of production of aluminium hydroxide and reduced output of a fraction smaller than 45 mcm during complex processing of nepheline concentrate, as well as formation of mechanically stable structure of deposit, preventing increased milling of particles of alumina in calcination process.

1 cl, 1 dwg, 12 ex

Изобретение относится к области химии и цветной металлургии и может быть использовано при переработке низкокачественного алюминийсодержащего сырья, в том числе нефелинов методом спекания.

Известен способ извлечения металлов из металлосодержащих отработанных катализаторов на основе оксидов алюминия и/или кремния (патент RU 2075526, опубл. 20.03.1997 г.), включающий выделение гидроксида алюминия из алюминатного раствора в присутствии затравочного гидроксида алюминия последовательно карбонизацией и декомпозицией, фильтрацию, промывку гидроксида алюминия и его последующую кальцинацию, отличающийся тем, что на стадию карбонизации вводят затравочный гидроксид алюминия с содержанием класса минус 45 мкм в количестве 80-100%, и затравочное отношение поддерживают в пределах 0,02-0,25 ед., кроме того, при карбонизации вводят модификатор роста кристаллов. К недостаткам данного способа относится повышенное содержание пылящей фракции глинозема минус 45 мкм после кальцинации осадка гидроксида алюминия вследствие формирования относительно непрочной радиально-лучистой структуры кристаллических агрегатов гидроксида алюминия.

Недостаток способа связан с необходимостью приготовления и введения кальцийсодержащего модификатора, с которым в конечный продукт вносится нежелательное для процесса электролитического получения алюминия количество оксида кальция.

Известен способ переработки глиноземсодержащего сырья (патент RU №2361815, опубл. 27.08.2007 г.), включающий выщелачивание сырья, содержащего глинозем, с получением алюминатного раствора, отделение его от красного шлама и направление алюминатного раствора на декомпозицию в присутствии затравки с получением маточного раствора и осадка, содержащего гидроксид алюминия и его направление на кальцинацию с получением глинозема, отличающийся тем, что в качестве затравки используется глинозем, полученный после операции кальцинации, причем количество затравочного алюминия в глиноземе, направляемом в качестве затравки, составляет 35-425 г/дм³.

Недостатком является недостаточно высокая полнота разложения алюминатных растворов, невозможность получения растворов, пригодных для производства содопродуктов, а также получения гидроксида алюминия и глинозема с пониженным содержанием пылящей фракции минус 45 мкм.

Известен способ разложения алюминатных растворов карбонизацией (патент RU №2305101, опубл. 27.08.2007 г.), включающий смешение их с газами, содержащими CO₂ в присутствии затравки гидроксида алюминия, отделение жидкости от частиц образовавшегося в процессе кристаллизации гидроксида алюминия и последующую переработку его на глинозем, отличающийся тем, что в качестве затравки в процесс вводится гидроксид алюминия, содержащий не менее 75% частиц размером более 40 мкм при затравочном отношении от 0,05 до 0,4 ед.

Недостатком является то, что в процессе интенсивной карбонизации происходит формирование осадка гидроксида алюминия относительно непрочной радиально-лучистой структуры, которая в процессе кальцинирующего обжига подвергается разрушению с образованием значительного количества пылящей фракции минус 45 мкм, а также невозможность использования этого процесса для регенерации каустической щелочи и ее возврата на стадию выщелачивания алюминатного спека.

Известен способ декомпозиции алюминатных растворов (патент RU №2231497, опубл. 27.06.2004 г.), включающий перемешивание алюминатного раствора при температуре 45-70°C в присутствии затравки гидроксида алюминия и модифицирующей

добавки, отделение маточного раствора от гидроксида алюминия. При этом в качестве модифицирующей добавки используют карбонат лития, вводимый в количестве от 0,10 до 0,30% на массу получаемого осадка гидроксида алюминия.

5 Недостатком является сохранение относительно невысокой степени разложения алюминатных растворов, которая определяется равновесием в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, а также незначительное укрупнение мелких фракций от 2,5 мкм до 7,1 мкм, что не позволяет получить осадки гидроксида алюминия с низким содержанием пылящих фракций минус 45 мкм.

10 Известен способ разложения алюминатных растворов карбонизацией путем обработки газами (Справочник металлурга по цветным металлам. Производство глинозема. М.: Металлургия, 1970. С. 163), содержащими CO_2 , в присутствии затравки гидроксида алюминия, разделения жидкой фазы и частиц образовавшегося в процессе разложения растворов осадка гидроксида алюминия с последующей фильтрацией и промывкой твердой фазы и ее переработкой на глинозем.

15 Недостатком данного способа является получение гидроксида алюминия с большим (до 40-45%) содержанием мелких частиц (фракция минус 45 мкм).

20 Известен способ декомпозиции алюминатных растворов (патент USA №3906084 от 21.09.1971 г.), включающий введение в пульпу модификатора роста кристаллов - тонкоизмельченного карбоната кальция. Данный способ позволяет повысить содержание фракций +45 мкм за счет укрупнения мелких фракций.

25 Недостатком является заметное снижение скорости разложения алюминатных растворов за счет пассивирующего воздействия соединений кальция при сохранении ограничений налагаемых на полноту разложения растворов равновесием в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. Также нежелательным последствием введения модификатора роста является повышенное содержание соединений кальция в глиноземе, которое приводит к его накоплению в электролите алюминиевых электролизеров и необходимости соответствующей корректировки его состава, непредусмотренной применяемой в настоящее время технологией.

30 Известен способ получения гидроксида алюминия (авторское свидетельство СССР №1644452, опубл. 27.09.1998 г.), включающий введение в алюминатный раствор затравочного гидроксида алюминия, подачу полученной суспензии в батарею декомпозиции, выдержку суспензии при перемешивании с последующим выводом и разделением ее на затравочный и продукционный гидроксид алюминия, подачу 35 затравочного гидроксида алюминия в виде суспензии в алюминатный раствор, фильтрацию продукционного гидроксида алюминия, разбавление промывной водой и классификацию. Мелкий гидроксид алюминия используют в виде затравки, а крупный отфильтрованный гидроксид алюминия промывают и выводят из процесса.

40 К недостаткам относится невысокая степень разложения растворов, ограниченная растворимостью оксида алюминия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, повышенное содержание пылящих фракций минус 45 мкм и ограниченная применимость в условиях производства глинозема способом спекания из-за потребности этого способа в малощелочном содовом растворе, поступающем на приготовление шихты и выделение содопродуктов.

45 Известен способ разложения алюминатных растворов (Лайнер А.И. и др. Производство глинозема. Москва, Издательство Металлургия, 1978, с. 191-192), принятый за прототип, полученных при переработке нефелинового сырья, включающий деление раствора на содощелочную и содовую ветви, при этом раствор в содощелочной ветви подвергают карбонизации и декомпозиции, а в содовой ветви раствор после

глубокого обескремнивания подвергают карбонизации, вводя в качестве затравки гидроксид алюминия, полученный в содощелочной ветви, затем полученный в содовой ветви гидроксид алюминия промывают, фильтруют и направляют на кальцинацию.

Недостаток способа, заключается в получении осадка гидроксида алюминия с низким средним диаметром частиц, имеющих механически непрочную радиально-лучистую структуру и повышенное содержание фракции минус 45 мкм. При кальцинирующем обжиге гидроксида алюминия происходит разрушение радиально-лучистых агрегатов с образованием дополнительного количества частиц глинозема пылящей фракции минус 45 мкм, что хорошо известно из практики реализации этого способа при переработке нефелинового сырья.

Техническим результатом является увеличение среднего диаметра частиц производственного гидроксида алюминия и снижение выхода фракции менее 45 мкм при комплексной переработке нефелинового концентрата, а также формирование механически устойчивой структуры осадка, исключаяющей повышенное измельчение частиц глинозема в процессе кальцинирующего обжига.

Технический результат достигается тем, что разложение алюминатного раствора в содощелочной и содовой ветви выполняется путем декомпозиции, длительность которой составляет от 3 до 4 часов при начальной концентрации затравки от 120 до 130 г/л и температуре процесса от 60 до 80°C с последующей карбонизацией растворов газами, содержащими CO₂, обеспечивающими снижение концентрации каустической щелочи в растворе со скоростью на уровне 10 г/л-час, до достижения требуемой концентрации углекислой щелочи и степени разложения алюминатного раствора.

Способ поясняется следующей фигурой:

фиг. 1 - таблица результатов разложения алюминатных растворов.

Способ осуществляется следующим образом. Раствор, полученный после выщелачивания алюминатного спека при переработке нефелинового сырья, поступает на первую стадию обескремнивания с последующим делением потока алюминатного раствора на две части. Одна часть поступает в содощелочную ветвь, где алюминатный раствор смешивается с затравочным гидроксидом алюминия до достижения его концентрации от 120 до 130 г/л и полученная пульпа в режиме перемешивания выдерживается при температуре от 60 до 80°C в течение от 3 до 4 часов. Данный температурный режим и концентрация затравочного гидроксида алюминия обеспечивают разложение алюминатного раствора с образованием механически устойчивой крупноблочной структуры осадка, формирование которой осуществляется в условиях предельно допустимого для этого процесса пересыщения раствора по концентрации Al₂O₃ отнесенного к единице поверхности затравки. После декомпозиции раствор подвергается карбонизации газами, содержащими CO₂. Скорость подачи газа должна обеспечивать изменение концентрации каустической щелочи в растворе на уровне 10 г/л-час. После достижения требуемого уровня концентрации углекислой щелочи и степени разложения алюминатного раствора, полученная пульпа поступает на дальнейшую переработку с отделением гидроксида алюминия от раствора, его промывку, фильтрацию и кальцинацию. Вторая часть раствора поступает в содовую ветвь после глубокого обескремнивания, где раствор перерабатывается с соблюдением требований аналогичных для содощелочной ветви, но процесс карбонизации осуществляется до достижения требуемого уровня концентрации углекислой щелочи, отвечающего задачам содовой ветви, связанным с последующим выделением содопродуктов.

Технический результат подтвержден серией опытов, выполненных по следующей методике:

- приготовление алюминатного раствора, максимально близкого по составу к производственному, который имеет каустический модуль не ниже 1,45 при концентрации Al_2O_3 на уровне 90 г/л и эквивалентной концентрации каустической щелочи по Na_2O_K около 80 г/л, с кремниевым модулем на уровне 400 и 5000 единиц, что отвечает составам раствора после первой стадии обескремнивания и после глубокого обескремнивания;
 - нагрев приготовленного алюминатного раствора до температуры $50 \div 80^\circ C$, ввод затравочного гидроксида алюминия до концентрации $75 \div 475$ г/л и выдержка полученной пульпы в режиме перемешивания на протяжении от 3 до 5 часов, что обеспечивает режим их самопроизвольного разложения, т.е. декомпозиции;
 - карбонизация полученного после декомпозиции раствора со скоростью снижения концентрации каустической щелочи на уровне 10 г/л·час в течение $6 \div 8$ часов, а затем фильтрация полученной пульпы гидроксида алюминия, промывка осадка дистиллированной водой при температуре $60^\circ C$ и сушка осадка гидроксида алюминия при температуре $60^\circ C$ до постоянной массы.
 - определение показателей разложения алюминатных растворов по данным изменения концентрации Al_2O_3 в растворе и количеству полученного гидроксида алюминия.
- Эквивалентная концентрация каустической (Na_2O_K) и углекислой ($Na_2O_{UГЛ}$) щелочи, а также концентрация Al_2O_3 в растворе определялись по результатам химического анализа с использованием известных отраслевых методик, применяемых в практике глиноземного производства. Фракционный состав осадка гидроксида алюминия, выход фракции минус 45 мкм и средний медианный диаметр частиц определялись по результатам лазерного анализа с использованием анализатора размера частиц HoribaLA-950.

Экспериментально полученные результаты разложения алюминатных растворов с использованием описанной методики представлены в таблице (фиг. 1). Для диапазона технологических параметров, соответствующих указанному в заявляемом способе выход частиц гидроксида алюминия крупностью менее 45 мкм находится в интервале от 13,4 до 2,4%, а средний диаметр частиц составляет от 67,06 до 76,20 мкм, не зависимо от величины кремниевого модуля раствора.

Заявляемый способ позволяет повысить качество получаемого гидроксида алюминия и глинозема за счет увеличения среднего диаметра частиц и снижения выхода пылящих фракций крупностью менее 45 мкм. При этом обеспечивается получение частиц гидроксида алюминия крупноблочной структуры, устойчивой к самоизмельчению в процессе кальцинирующего обжига, что с запасом обеспечивает при переработке нефелинового сырья возможность получения 100% глинозема марки ГК (глинозем крупнозернистый) по ГОСТ 30558-98 с содержанием частиц размером менее 45 мкм в количестве не более 25%.

Формула изобретения

Способ разложения алюминатных растворов при переработке нефелинового сырья, включающий деление раствора после первой стадии обескремнивания на содощелочную и содовую ветви, при этом раствор в содощелочной ветви подвергают декомпозиции и карбонизации, а в содовой ветви раствор после глубокого обескремнивания подвергают карбонизации, отличающийся тем, что разложение алюминатного раствора в содощелочной и содовой ветви выполняется путем декомпозиции, длительность которой составляет от 3 до 4 часов при начальной концентрации затравки от 120 до

130 г/л и температуре процесса от 60 до 80°С, с последующей карбонизацией растворов газами, содержащими CO₂, обеспечивающими снижение концентрации каустической щелочи в растворе со скоростью на уровне 10 г/л·ч до достижения требуемой концентрации углекислой щелочи и степени разложения алюминатного раствора.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

**СПОСОБ РАЗЛОЖЕНИЯ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ
НЕФЕЛИНОВОГО СЫРЬЯ**

При- мер №	Концен- трация загрузки, г/л	Длитель- ность де- компози- ции, ч	Длитель- ность карбони- зации, ч	Темпера- тура про- цесса, °С	Средний диаметра частиц, мкм	Содержа- ние фракции менее 45 мкм, %	Степень разложе- ния рас- твора, %
1	75	3	6	60	43,64	51,5	85,39
2	100	3	6	60	60,34	22,7	80,00
3	125	3	6	60	67,06	13,4	79,52
4	150	3	6	60	61,69	32,1	83,94
5	175	3	6	60	49,90	47,7	83,15
6	125	3	6	50	12,58	59,3	77,08
7	125	3	6	70	74,28	6,3	75,00
8	125	3	6	80	75,90	2,6	79,31
9	125	4	6	70	74,91	5,9	76,80
10	125	5	6	70	75,34	5,2	77,25
11	125	3	7	80	76,20	2,4	87,52
12	125	3	8	80	75,68	2,8	98,90

Фиг. 1