



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2012109300/02**, **12.03.2012**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.03.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **12.03.2012**(45) Опубликовано: **10.08.2013** Бюл. № 22(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2223914 C2**, **20.02.2004**. **RU 2171226 C1**, **27.07.2001**. **RU 2010132509 A**, **10.02.2012**. **GB 1466225 A**, **02.03.1977**. **CN 2806426 Y**, **15.08.2006**.

Адрес для переписки:

**184209, Мурманская обл., г. Апатиты,
Академгородок, 26а, ФГБУН Институт
химии и технологии редких элементов и
минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, патентный
отдел, В.П. Ковалевскому**

(72) Автор(ы):

**Гришин Николай Никитович (RU),
Иванова Алла Геннадьевна (RU),
Белогурова Ольга Александровна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии и
технологии редких элементов и
минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской
академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН) (RU)**

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ КИАНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу переработки кианитового концентрата и может быть использовано при производстве глинозема, корундовых огнеупоров, керамики, силумина и алюминия. Способ включает смешение концентрата, углеродистого восстановителя и поризующей добавки в виде сульфата аммония, окомкование полученной шихты, обжиг с выдержкой при максимальной температуре с восстановлением диоксида кремния до газообразного монооксида, измельчение полученного спека, его обработку бифторидом аммония и прокаливание реакционной массы с получением алюминийсодержащего продукта, при этом

сульфат аммония берут в количестве 10-20% от массы концентрата, перед окомкованием шихты осуществляют ее помол до получения частиц с крупностью 50-75 мкм в количестве не менее 80%, обжиг шихты осуществляют при температуре 1690-1750°C, бифторид аммония берут в количестве 0,4-14% от массы спека, а прокаливание реакционной массы ведут при 700-900°C. Перед обработкой бифторидом аммония спек может быть обработан 10-20% соляной кислотой. Обеспечивается повышение на 1,3-9,9% степени извлечения оксида алюминия из концентрата. Содержание оксида алюминия в целевом продукте достигает 97,7% при содержании примеси оксида кремния 0,13-1,0%. 2 з.п. ф-лы, 6 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2012109300/02, 12.03.2012**(24) Effective date for property rights:
12.03.2012

Priority:

(22) Date of filing: **12.03.2012**(45) Date of publication: **10.08.2013 Bull. 22**

Mail address:

**184209, Murmanskaja obl., g. Apatity,
Akademgorodok, 26a, FGBUN Institut khimii i
tehnologii redkikh ehlementov i mineral'nogo
syr'ja im. I.V. Tananaeva Kol'skogo nauchnogo
tsentra RAN, patentnyj otdel, V.P. Kovalevskomu**

(72) Inventor(s):

**Grishin Nikolaj Nikitovich (RU),
Ivanova Alla Gennad'evna (RU),
Belogurova Ol'ga Aleksandrovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut khimii i tehnologii
redkikh ehlementov i mineral'nogo syr'ja im.
I.V. Tananaeva Kol'skogo nauchnogo tsentra
Rossijskoj akademii nauk (IKhTREhMS KNTs
RAN) (RU)**

(54) METHOD OF PROCESSING KYANITE CONCENTRATE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves mixing a concentrate, a carbonaceous reducing agent and a pore-forming additive in form of ammonium sulphate, pelletising the obtained mixture, firing and holding at maximum temperature with reduction of silicon dioxide to a gaseous monoxide, crushing the obtained sinter, treatment thereof with ammonium bifluoride and calcining the reaction mass to obtain an aluminium-containing product, wherein ammonium sulphate is taken in an amount of 10-20% of the mass of the concentrate; before pelletising, the mixture is milled to obtain particles with size of 50-75 μm in amount of at least 80%; the mixture

is fired at temperature of 1690-1750°C; ammonium bifluoride is taken in amount of 0.4-14% of the mass of the sinter; and the reaction mass is calcined at 700-900°C. Before treatment with ammonium bifluoride, the sinter can be treated with 10-20% hydrochloric acid. The degree of extraction of aluminium oxide from the concentrate is increased by 1.3-9.9%. Content of aluminium oxide in the end product reaches 97.7% with content of silicon oxide impurities of 0.13-1.0%.

EFFECT: high content of aluminium oxide in the end product while reducing content of silicon oxide impurities.

3 cl, 6 ex

Изобретение относится к области переработки алюмосиликатного сырья, в частности кианитов, и может быть использовано при производстве глинозема, корундовых огнеупоров, керамики, силумина и алюминия.

Известен способ переработки алюмосиликатного сырья, преимущественно бокситов (см. пат. 2136378 РФ, МПК⁶ В03С 1/02, В03В 1/02, 1999), включающий помол предварительно прокаленного при температуре около 800°C боксита с содержанием, мас. %: Al₂O₃ - 69, SiO₂ - 9, Fe₂O₃ - 2, смешивание его с углеродистым восстановителем, взятым в количестве, необходимом для восстановления диоксида кремния SiO₂ до монооксида кремния SiO и восстановления оксида железа Fe₂O₃ до образования карбида железа Fe₃C, брикетирование массы путем прессования, обжиг брикетов в вакууме при 1200-1300°C в течение 1 часа с удалением SiO и магнитную сепарацию для удаления карбида железа. Доля оксидных соединений алюминия в конечном продукте повышается в интервале концентраций углерода 1-5 мас. %. В результате обжига при 1200°C содержание диоксида кремния уменьшается примерно вдвое, а при 1300°C - происходит его полное удаление. Общее содержание железосодержащих соединений уменьшается до 0,5 мас. %.

Недостатком данного способа является невозможность его использования для переработки алюмосиликатов с высоким содержанием диоксида кремния: кианита, андалузита, силлиманита, так как при температуре 665°C и выше начинается образование устойчивого соединения муллита, что блокирует процесс. Кроме того, проведение обжига брикетов в вакууме усложняет процесс, а брикетирование препятствует более полному удалению образующегося монооксида кремния.

Известен также принятый в качестве прототипа способ переработки кианитового концентрата (см. Гришин Н.Н., Белогурова О.А, Иванова А.Г. Обогащение кианита путем карботермического восстановления // Новые огнеупоры. 2010. №6. С.11-20), включающий смешение кианитового концентрата, содержащего, мас. %: Al₂O₃ - 63,17, SiO₂ - 31,85, TiO₂ - 1,1, Fe₂O₃ - 2,0, с углеродистым восстановителем, взятым в количестве 4-15 мас. %, и поризующей добавкой в виде сульфата аммония в количестве 21,5 мас. %. Полученную шихту окомковывают и подвергают восстановительному обжигу с выдержкой при температуре 1700-1800°C в течение 2-4 часов с восстановлением диоксида кремния до газообразного монооксида и его удалением. Полученный спек измельчают, обрабатывают бифторидом аммония и прокаливают реакционную массу при 1200-1250°C для полного удаления летучих соединений. Алюминийсодержащий продукт, полученный после восстановительного обжига при температуре 1800°C с выдержкой в течение 4 часов и обработки бифторидом аммония, содержит, мас. %: Al₂O₃ - 93,49, SiO₂ - 1,05, TiO₂ - 2,2, Fe₂O₃ - 1,78.

Основным недостатком известного способа является то, что при температуре обжига выше 1700°C совместно с газообразным монооксидом кремния образуются и удаляются газообразные соединения алюминия, что снижает извлечение оксида алюминия в алюминийсодержащий продукт и не позволяет достигнуть требуемого содержания Al₂O₃. Кроме того, содержание примеси диоксида кремния является значительным, а энергоемкость способа - относительно высокой.

Настоящее изобретение направлено на достижение технического результата, заключающегося в повышении степени извлечения оксида алюминия при обеспечении его высокого содержания в алюминийсодержащем продукте и снижении содержания примеси оксида кремния. Кроме того, технический результат заключается в снижении энергоемкости способа.

Технический результат достигается тем, что в способе переработки кианитового

концентрата, включающем смешение концентрата, углеродистого восстановителя и поризующей добавки в виде сульфата аммония, окомкование полученной шихты, обжиг с выдержкой при максимальной температуре с восстановлением диоксида кремния до газообразного монооксида, измельчение полученного спека, его
5 обработку бифторидом аммония и прокаливание реакционной массы с получением алюминийсодержащего продукта, согласно изобретению сульфат аммония берут в количестве 10-20% по отношению к массе концентрата, перед окомкованием шихты осуществляют ее помол до получения частиц с крупностью 50-75 мкм в количестве не
10 менее 80%, обжиг шихты осуществляют при температуре 1690-1750°C, бифторид аммония берут в количестве 0,4-14% по отношению к массе спека, а прокаливание реакционной массы ведут при 700-900°C.

Достижению технического результата способствует то, что выдержку шихты ведут в течение 4-6 часов.

15 Достижению технического результата способствует также то, что перед обработкой бифторидом аммония спек обрабатывают 10-20% соляной кислотой.

Существенные признаки заявленного изобретения, определяющие объем правовой охраны и достаточные для получения вышеуказанного технического результата, выполняют функции и соотносятся с результатом следующим образом.

Использование сульфата аммония в количестве 10-20% по отношению к массе концентрата способствует увеличению пористости гранул и повышению реакционной поверхности кианитового концентрата, что интенсифицирует удаление газообразного монооксида кремния и ведет к более полному восстановлению диоксида кремния.

25 Введение сульфата аммония в количестве менее 10% ведет к снижению пористости гранул и реакционной поверхности концентрата, а введение в количестве более 20% вызывает снижение прочности гранул, при этом они разрушаются, заполняя поровое пространство и ограничивая удаление газообразного монооксида кремния.

30 Помол шихты перед ее окомкованием до получения частиц с крупностью 50-75 мкм в количестве не менее 80% способствует более равномерному распределению компонентов в объеме шихты и обеспечивает плотный контакт частиц, что создает условия для лучшего реагирования компонентов с образованием газообразных продуктов. Помол шихты до крупности менее 50 мкм резко увеличивает
35 энергоемкость процесса измельчения, не приводя к существенному улучшению диффузии восстановителя в зерна кианита и обратной диффузии газообразного SiO. Помол шихты до крупности более 75 мкм нежелателен вследствие ухудшения условий диффузии в зернах кианита.

40 Выбор температуры обжига шихты в интервале 1690-1750°C обусловлен тем, что при этой температуре уже происходит перераспределение Al₂O₃ и SiO₂ по отдельным фазам с удалением оксида кремния. При этом оксид алюминия в заданном интервале температур остается в спеке, что способствует повышению степени извлечения оксида алюминия и его более высокому содержанию в получаемом алюминийсодержащем
45 продукте. Кроме того, снижается энергоемкость способа. Обжиг шихты при температуре ниже 1690°C не обеспечивает полного восстановления диоксида кремния, содержащегося в кианитовом концентрате, так как значительное количество диоксида кремния (до 50%) остается в термически устойчивом муллите 3Al₂O₃·2SiO₂. Обжиг
50 шихты при температуре выше 1750°C приводит к частичному образованию и уносу газообразных соединений алюминия и к уменьшению извлечения Al₂O₃ в целевой продукт.

Введение бифторида аммония в количестве 0,4-14% по отношению к массе спека

позволяет удалить недовосстановленный диоксид кремния (1-3%), что снизит его содержание в целевом продукте. Добавление бифторида аммония в количестве менее 0,4% является недостаточным, а более 14% избыточным с точки зрения соотношения остаточного диоксида кремния и бифторида аммония для наиболее

5 полного перевода диоксида кремния в летучую форму $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.
Прокаливание реакционной массы при 700-900°C обеспечивает дополнительную очистку получаемого продукта от диоксида кремния. При температуре ниже 700°C не происходит полной очистки от летучих соединений кремния, а прокаливание при

10 температуре выше 900°C приводит к необоснованному увеличению энергоемкости способа.
Совокупность вышеуказанных признаков необходима и достаточна для достижения технического результата изобретения, заключающегося в повышении

15 степени извлечения оксида алюминия при обеспечении его высокого содержания в алюминийсодержащем продукте и снижении содержания примеси оксида кремния, а также в снижении энергоемкости способа.

В частных случаях осуществления изобретения предпочтительны следующие конкретные операции и режимные параметры.

20 Выдержка шихты в течение 4-6 часов при максимальной температуре обжига обеспечивает преимущественное удаление кремния в виде его монооксида по сравнению с соединениями алюминия, что при сохранении высокого извлечения оксида алюминия приводит к увеличению его относительного содержания в

25 получаемом продукте. Выдержка шихты менее 4 часов недостаточна для полного разложения термически устойчивого муллита, вследствие чего наблюдается неполное удаление кремния и возрастание его содержания в конечном продукте. При выдержке более 6 часов совместно с монооксидом кремния образуются и удаляются газообразные соединения алюминия, что приводит к снижению его извлечения в

30 продукт и к неоправданному повышению энергоемкости способа.
Обработка спека 10-20% соляной кислотой перед его обработкой бифторидом аммония обеспечивает более полную очистку от остаточной примеси кремния, а также титана и железа. Обработка спека соляной кислотой с концентрацией менее 10%

35 соляной кислоты более 20% вместе с примесями удаляются и соединения алюминия, что уменьшает его извлечение в целевой продукт.
Вышеуказанные частные признаки изобретения позволяют осуществить способ в оптимальном режиме.

40 Сущность предлагаемого способа и достигаемые результаты более наглядно могут быть проиллюстрированы следующими примерами.
Пример 1. Берут 100 г кианитового концентрата, содержащего, мас. %: Al_2O_3 - 35,09, SiO_2 - 58,61, Fe_2O_3 - 1,37, TiO_2 - 1,12, и смешивают с 8 г углеродистого восстановителя (7,5%) и 12 г поризующей добавки в виде сульфата аммония (10%).

45 Полученную шихту размалывают до содержания частиц с крупностью 50-75 мкм 80% и окомковывают. Затем осуществляют обжиг полученных окатышей в углеродистой засыпке при температуре 1690°C с выдержкой 4 часа до образования газообразного монооксида кремния, который удаляют вытяжкой по мере образования. Полученный

50 спек измельчают и обрабатывают 6,5 г бифторида аммония (14% от массы спека). Реакционную массу прокаливают при 700°C с получением алюминийсодержащего продукта, содержащего, мас. %: Al_2O_3 - 94,05, SiO_2 - 1,0. Степень извлечения Al_2O_3 в алюминийсодержащий продукт составляет 87,4%.

Пример 2. Берут 100 г кианитового концентрата состава по Примеру 1 и смешивают с 8 г углеродистого восстановителя (7,5%) и 12 г поризующей добавки в виде сульфата аммония (10%). Полученную шихту размалывают до содержания частиц с крупностью 50-75 мкм 84% и окомковывают. Затем осуществляют обжиг полученных окатышей в углеродистой засыпке при температуре 1700°C с выдержкой 4 часа до образования газообразного монооксида кремния, который удаляют вытяжкой по мере образования. Полученный спек измельчают и обрабатывают 6 г бифторида аммония (13% от массы спека). Реакционную массу прокаливают при 700°C с получением алюминийсодержащего продукта, содержащего, мас. %: Al_2O_3 - 94,31, SiO_2 - 0,85. Степень извлечения Al_2O_3 в алюминийсодержащий продукт составляет 87,8%.

Пример 3. Берут 100 г кианитового концентрата состава по Примеру 1 и смешивают с 8 г углеродистого восстановителя (7,5%) и 26 г поризующей добавки в виде сульфата аммония (20%). Полученную шихту размалывают до содержания частиц с крупностью 50-75 мкм 84 мас. % и окомковывают. Затем осуществляют обжиг полученных окатышей в углеродистой засыпке при температуре 1700°C с выдержкой 6 часов до образования газообразного монооксида кремния, который удаляют вытяжкой по мере образования. Полученный спек измельчают и обрабатывают 4,8 г бифторида аммония (11% от массы спека). Реакционную массу прокаливают при 900°C с получением алюминийсодержащего продукта, содержащего, мас. %: Al_2O_3 - 96,5, SiO_2 - 0,36. Степень извлечения Al_2O_3 в алюминийсодержащий продукт составляет 95,7%.

Пример 4. Берут 100 г кианитового концентрата состава по Примеру 1 и смешивают с 8 г углеродистого восстановителя (7,5%) и 26 г поризующей добавки в виде сульфата аммония (20%). Полученную шихту размалывают до содержания частиц с крупностью 50-75 мкм 84% и окомковывают. Затем осуществляют обжиг полученных окатышей в углеродистой засыпке при температуре 1750°C с выдержкой 6 часов до образования газообразного монооксида кремния, который удаляют вытяжкой по мере образования. Полученный спек измельчают, обрабатывают 10% соляной кислотой при Т:Ж=1:10, а затем обрабатывают 4,9 г бифторида аммония (11,7% от массы спека). Реакционную массу прокаливают при 800°C с получением алюминийсодержащего продукта, содержащего, мас. %: Al_2O_3 - 96,3, SiO_2 - 0,35. Степень извлечения Al_2O_3 в алюминийсодержащий продукт составляет 96%.

Пример 5. Берут 100 г кианитового концентрата состава по Примеру 1 и смешивают с 8 г углеродистого восстановителя (7,5%) и 26 г поризующей добавки в виде сульфата аммония (20%). Полученную шихту размалывают до содержания частиц с крупностью 50-75 мкм 84% и окомковывают. Затем осуществляют обжиг полученных окатышей в углеродистой засыпке при температуре 1750°C с выдержкой 6 часов до образования газообразного монооксида кремния, который удаляют вытяжкой по мере образования. Полученный спек измельчают, обрабатывают 20% соляной кислотой при Т:Ж=1:10, а затем обрабатывают 0,17 г бифторида аммония (0,4% от массы спека). Реакционную массу прокаливают при 800°C с получением алюминийсодержащего продукта, содержащего, мас. %: Al_2O_3 - 97,7, SiO_2 - 0,13. Степень извлечения Al_2O_3 в алюминийсодержащий продукт составляет 92%.

Пример 6 (по прототипу). Берут 100 г кианитового концентрата, содержащего, мас. %: Al_2O_3 - 63,17, SiO_2 - 31,85, Fe_2O_3 - 2,0, TiO_2 - 1,12, и смешивают с 8 г углеродистого восстановителя (7,5%) и 29 г поризующей добавки в виде сульфата аммония (21,5%). Полученную шихту окомковывают и осуществляют обжиг

полученных окатышей в углеродистой засыпке при температуре 1800°С с выдержкой 4 часа до образования газообразного монооксида кремния, который удаляют вытяжкой по мере образования. Полученный спек измельчают и обрабатывают 9 г бифторида аммония (21,4% от массы спека). Реакционную массу прокаливают при 1250°С с
5 получением алюминийсодержащего продукта, содержащего, мас. %: Al₂O₃ - 92,52, SiO₂ - 1,15. Степень извлечения Al₂O₃ в алюминийсодержащий продукт составляет 86,1%.

Из приведенных Примеров видно, что заявляемый способ переработки
10 кианитового концентрата позволяет по сравнению с прототипом повысить на 1,3-9,9% степень извлечения оксида алюминия из концентрата. Содержание оксида алюминия в целевом продукте достигает 97,7% при содержании примеси оксида кремния 0,13-1,0%. Способ является менее энергоемким и может быть реализован с привлечением
15 стандартного технологического оборудования.

Формула изобретения

1. Способ переработки кианитового концентрата, включающий смешение концентрата, углеродистого восстановителя и поризующей добавки в виде сульфата аммония, окомкование полученной шихты, обжиг с выдержкой при максимальной
20 температуре с восстановлением диоксида кремния до газообразного монооксида, измельчение полученного спека, его обработку бифторидом аммония и прокаливание реакционной массы с получением алюминийсодержащего продукта, отличающийся тем, что сульфат аммония берут в количестве 10-20% от массы концентрата, перед
25 окомкованием шихты осуществляют ее помол до получения частиц с крупностью 50-75 мкм в количестве не менее 80%, обжиг шихты осуществляют при температуре 1690-1750°С, бифторид аммония берут в количестве 0,4-14% от массы спека, а прокаливание реакционной массы ведут при 700-900°С.

30 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что выдержку шихты ведут в течение 4-6 ч.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что перед обработкой бифторидом аммония спек обрабатывают 10-20%-ной соляной кислотой.

35

40

45

50