



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005134451/15, 07.11.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.11.2005

(45) Опубликовано: 20.07.2007 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 5068095 A, 26.11.1991. SU 831733
A1, 23.05.1981. RU 2085491 C1, 27.07.1997.
GB1192043 A, 13.05.1970. EP 0297998 A1,
04.01.1989. US 4597952 A, 01.07.1986. GB
1520352 A, 09.08.1978.

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
СПГГИ(ТУ), патентный отдел

(72) Автор(ы):

Зайцев Юрий Александрович (RU),
Липин Вадим Аполлонович (RU),
Иванов Владимир Александрович (RU),
Сизяков Виктор Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
"Санкт-Петербургский государственный горный
институт им. Г.В. Плеханова (технический
университет)" (RU)

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ПРИМЕСЕЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к цветной металлургии,
а именно к технологии очистки алюминатных
растворов от примесей при получении глинозема
из алюминийсодержащего сырья, в том числе
бокситов. Способ очистки алюминатных растворов
от примесей включает добавление в алюминатный
раствор сорбента на основе соединений магния,
взаимодействующего с раствором, отделение
сорбента от очищенного раствора, его
регенерацию термообработкой и повторное

использование. Сорбент на основе соединений
магния получают путем обработки алюминатного
раствора гидроксидом магния и термообработки
полученной твердой фазы при температуре 230-
400°C. Его добавляют в алюминатный раствор в
виде водной пульпы с концентрацией 100-150 г/дм³
в пересчете на MgO, а регенерацию сорбента
проводят при температуре 250-380°C. Изобретение
позволяет повысить степень очистки и снизить
энергозатраты на осуществление способа. 3 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2005134451/15, 07.11.2005**

(24) Effective date for property rights: **07.11.2005**

(45) Date of publication: **20.07.2007 Bull. 20**

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 linija, 2,
SPGGI(TU), patentnyj otel**

(72) Inventor(s):

**Zajtsev Jurij Aleksandrovich (RU),
Lipin Vadim Apollonovich (RU),
Ivanov Vladimir Aleksandrovich (RU),
Sizjakov Viktor Mikhajlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
"Sankt-Peterburgskij gosudarstvennyj gornyj
institut im. G.V. Plekhanova (tekhnicheskij
universitet)" (RU)**

(54) **METHOD OF PURIFICATION OF THE ALUMINATE SOLUTIONS FROM THE IMPURITIES**

(57) Abstract:

FIELD: nonferrous metallurgy; methods of purification of the aluminate solutions from the impurities.

SUBSTANCE: the invention is pertaining to the field of the nonferrous metallurgy, in particular, to the methods of purification of the aluminate solutions from the impurities at production of the alumina from the aluminum-containing raw material including bauxites. The method of purification of the aluminate solutions from the impurities provides for includes addition into the aluminate solution of the sorbent based on the magnesium compounds interacting with the solution, separation of the sorbent from the purified solution, its regeneration by the thermal treatment and

reutilization. The sorbent on the basis of the magnesium compounds is produced by the treatment of the aluminate solution with the magnesium hydroxide and the thermal treatment of the produced solid phase at the temperature of 230-400°C. It is added in the form of the water pulp with the concentration of 100-150 g/dm³ in terms of MgO, and the regeneration of the sorbent conduct at the temperature of 250-380°C. The invention allows to increase the purification efficiency and to reduce the power inputs for realization of the method.

EFFECT: the invention ensures the increased purification efficiency and the reduced power inputs for realization of the method.

3 tbl, 3 ex

Изобретение относится к цветной металлургии, а именно к технологии очистки алюминатных растворов от примесей при получении глинозема из алюминийсодержащего сырья, в том числе бокситов.

Примеси железа, кремния, органических веществ и другие примеси переходят из алюминийсодержащего сырья в алюминатные растворы при выщелачивании. Высокий уровень примесей в растворах является типичной причиной того, что произведенный гидроксид алюминия имеет белизну (в пересчете на 100% TiO_2) не более 75%. Неметаллургическое использование такого гидроксида в областях, где требуется высокий уровень белизны, невозможно.

Для получения глинозема с низким содержанием примесей, в том числе органических веществ и железа, используется целый ряд технологических приемов, включающих взаимодействие очищаемых растворов с неорганическими реагентами. Из неорганических реагентов, используемых для очистки, наиболее эффективными являются соединения магния.

Известен способ удаления примесей из алюминатных растворов, включающий их обработку соединениями магния (сульфатом, хлоридом, нитратом), добавляемыми в количестве 0,2-50 г/л (Пат. ФРГ №2518431, кл. C01F 7/06, 1975; США №4046855, кл. C01F 7/00, 1976).

Недостатком способа является образование мелкодисперсной, плохо отделяемой фильтрованием твердой фазы, которая к тому же сорбирует значительное количество алюминат-ионов из жидкой фазы.

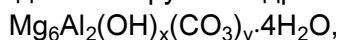
Известен способ получения огнеупорных материалов из байеровских растворов (Пат. ФРГ №3214422, кл. C04B 35/02, 1982; Европейский пат. №008920028, кл. 01 F 7/02, 1983), включающий взаимодействие оксида и/или гидроксида магния с алюминатным раствором. Согласно данному изобретению после взаимодействия при температуре 20-300°C образующиеся соединения магния и алюминия (в них молярное соотношение $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ от (2:1) до (52:1) после промывания обжигают при температуре более 900°C.

Недостатком данного способа является недостаточная степень сорбируемости окрашенных примесей. Кроме того, данный способ позволяет получать огнеупорные материалы, но не пригоден для очистки, т.к. получение этих материалов сопровождается значительными потерями алюминат-ионов из растворов.

Известен способ обработки сточных вод с применением адсорбента на основе оксида магния, включающий обработку алюминийсодержащих вод оксидом магния и последующую регенерацию сорбента обжигом при температуре 500-700°C (Пат. Японии №7845054 (56-1148), кл. 01 F 7/47, 1976).

Недостатком способа также является низкая эффективность сорбции примесей.

Наиболее перспективными как с точки зрения эффективности очистки, так и с точки зрения использования получаемых после очистки соединений являются комплексные карбонатсодержащие алюминаты магния. Известно существование целого ряда таких соединений. Для очистки может использоваться одно или несколько магнийсодержащих соединений группы гидроталькитов, имеющих формулу



где: x - 12-20;

y - 1-3

Например, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, или $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{14}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, или $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Термин "гидроталькит" в наибольшей степени относится к соединению, имеющему формулу: $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. В ионной форме гидроталькит может быть выражен как $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}[\text{CO}_3]^{2-} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Главный структурный модуль для этого соединения - это "брусит" (гидроксид магния в восьмиугольной листовидной форме с Mg^{2+} -ионами, установленными между многократным (OH^-) ионами). Часть магния в этой структуре замещена катионами трехвалентного алюминия.

Подуровни магния и алюминия созданы при сохраняющейся основной листовидной бруситовой структуре. Компенсация неустойчивости от такой замены на алюминиевые ионы достигается за счет внедрения в структуру карбонат-ионов (CO_3^{2-}) и молекул воды, что приводит к формированию межуровней между брусит - подобными уровнями.

Гидроталькиты получают из гидроксида, оксида или соли магния и алюминиевой соли в водном растворе в присутствии карбонатных ионов. Так, патент США №3539306, C01F 5/00, 1967, описывает получение гидроталькита при взаимодействии гидроксида алюминия, или алюминиевой соли, или алюминатного раствора с оксидом или гидроксидом или солью магния в водной среде в присутствии карбонат-ионов при pH 8 или больше. Патенты США №4904457, кл. C01B 31/24, 1985 и № Re34164, C01B 31/24, 1991, включают нагрев карбоната и/или гидроксида магния до 500-900°C, чтобы формировать активную магнезию (MgO), а затем смешение последней с водным раствором, в котором присутствуют алюминат-, карбонат- и гидроксильные ионы.

Известен способ производства гидроксида алюминия повышенной белизны, включающий взаимодействие обратного алюминатного раствора способа Байера со смесью алюмокарбоната магния: $6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и трехкальциевого гидроалюмината: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Пат. США №4915930, кл. C01F 7/02, 1988).

Согласно данному способу алюмокарбонат магния и трехкальциевый гидроалюминат получают при взаимодействии оксидов соответствующих щелочноземельных металлов с алюминатным раствором. Очистка от катионов железа осуществляется на 50% с получением гидроксида алюминия, в котором содержание оксида железа составляет около 0,004%, а белизна продукта около 95%.

Недостатком данного способа является его громоздкость и низкая производительность, связанные с необходимостью ввода в алюминатный раствор свежих порций сорбента и отсутствие его регенерации.

Известен также способ снижения содержания в алюминатных растворах примесей, в том числе катионов железа, по патенту США №5624646, кл. C01F 1/00, 1995 и его аналогам: патенту Австралии №681711, кл. C22B 3/12, 1994; Европейскому патенту №0714853, кл. 01 F 7/47, 1994, включающий очистку растворов в две стадии. На первой стадии осуществляется фильтрация раствора для удаления взвешенных частиц размером 50 мкм и менее с использованием специального оборудования для отделения мелких частиц (сепаратор, пресс-фильтр, центрифуга и др.). После удаления таких частиц из раствора может быть выделен гидроксид, имеющий белизну не менее 85%. На второй стадии осуществляется доочистка раствора с использованием регенерированного при 400-650°C комплексного алюминий- и магнийсодержащего сорбента, в основном состоящего из гидроталькита, из расчета 0,3-1,0 г/л. После доочистки получается продукт с белизной до 92-94%.

Недостатком данного способа является его громоздкость и низкая производительность, связанные с необходимостью проведения двухступенчатой очистки и низкой производительностью оборудования для отделения твердой фазы на первой стадии очистки. Кроме того, велики энергетические затраты на стадии регенерации сорбента на стадии доочистки.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту является способ снижения содержания в алюминатных растворах примесей, в том числе катионов железа, включающий взаимодействие алюминатного раствора с комплексными соединениями алюминия и магния, полученными прокаливанием обратного материала при температуре 400-650°C (Пат. США №5068095, кл. C01D 1/32, 1990).

Согласно способу-прототипу для получения гидроксида алюминия с низким содержанием примесей, в том числе соединений железа, алюминатный раствор обрабатывают веществом, имеющим пористую, скелетную структуру: $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$. В способе-прототипе расход сорбента составляет 1-10 г/л раствора, что позволяет получать белизну товарного гидроксида алюминия не выше 80%.

Недостатками прототипа являются недостаточная эффективность очистки от примесей

(так при добавке 5 г/л сорбента степень очистки от железа за 30 минут обработки не превышает 35%), а также высокие энергозатраты на регенерацию при температуре 400-650°C магнийсодержащего сорбента.

5 Технической задачей заявляемого способа является устранение указанных недостатков, а именно повышение эффективности очистки алюминатных растворов от примесей, а также снижение энергозатрат на осуществление процесса.

10 Технический результат достигается тем, что в способе очистки алюминатных растворов от примесей, включающем добавление в алюминатный раствор сорбента на основе соединений магния, взаимодействующего с раствором, отделение сорбента от очищенного раствора, его регенерацию термообработкой и повторное использование, согласно изобретению сорбент на основе соединений магния получают путем обработки алюминатного раствора гидроксидом магния и термообработки полученной твердой фазы при температуре 230-400°C, добавляют его в алюминатный раствор в виде водной пульпы с концентрацией 100-150 г/дм³ в пересчете на MgO, а регенерацию сорбента проводят при 15 температуре 250-380°C.

Способ осуществляется следующим образом. Первоначально приготовленный или оборотный магнийсодержащий сорбент после регенерации при температуре 250-380°C подают на очистку алюминатных растворов. Очистка происходит при смешении сорбента с очищаемым раствором. Твердую фазу после взаимодействия с очищаемым раствором 20 отделяют от жидкой фазы фильтрацией и вновь подвергают термообработке (регенерации) при температуре 250-380°C. При данных условиях регенерации сорбент получается не в виде кристаллической фазы, как в способе прототипе, а в виде аморфного вещества, что положительно влияет на его эффективность при очистке.

25 В результате использования заявляемого способа повышается по сравнению с прототипом степень очистки от примесей, содержащихся в алюминатных растворах, а также снижаются энергозатраты на осуществление процесса за счет использования более низких температур на стадии регенерации сорбента.

30 При температуре регенерации сорбента свыше 380°C резко возрастают энергозатраты (табл.1), а при температуре регенерации ниже 250°C существенно снижается степень очистки алюминатных растворов от примесей (табл.2).

35 При введении сорбента в очищаемый раствор в виде водной пульпы существенно возрастает величина сорбции примесей. В этом случае сорбент равномерно распределяется в объеме очищаемого раствора, а поверхность сорбента лучше подготовлена для сорбции.

При концентрации меньше 100 г/дм³ в пересчете на MgO улучшения показателей очистки не наблюдается (табл.3), но происходит существенное разбавление очищаемых растворов. При концентрации свыше 150 г/дм³ затрудняется равномерное распределение сорбента в объеме очищаемого раствора, что приводит к снижению степени очистки.

40 Пример 1.

Первоначальный магнийсодержащий сорбент получали в результате синтеза из алюминатного раствора, содержащего, г/л: Na₂O_{общ} - 236,5; Na₂O_{ку} - 201,1; Al₂O₃ - 114,8; Fe₂O₃ - 0,005, органические вещества - 20,3 и гидроксид магния, взятый из расчета 50 г MgO_{акт} на 1 л алюминатного раствора при перемешивании в течение 45 мин при 45 температуре 80°C. Полученную твердую фазу отделяли от жидкой фазы фильтрацией и подвергали термообработке (регенерации) при температуре 230-400°C в течение 80 мин. Обратный сорбент получали в результате термообработки использованного сорбента при тех же условиях. Зависимость удельного расхода условного топлива от температуры термообработки сорбента представлена в табл.1.

50 Для очистки алюминатного раствора после выщелачивания боксита использовали полученный после термообработки магнийсодержащий сорбент в виде водной пульпы концентрацией 120 г/дм³ в пересчете на MgO. Обработку алюминатного раствора сорбентом вели из расчета 5 г сорбента на 1 л очищаемого раствора при температуре

80°C в течение 15 мин. Использованный сорбент отделяли от очищенного раствора и возвращали на термообработку (регенерацию). Результаты очистки в зависимости от температуры термообработки сорбента представлены в табл.2.

Пример 2.

5 Сорбент, полученный как в примере 1, после регенерации при 300°C в виде водной пульпы использовали для очистки алюминатного раствора после выщелачивания боксита. Обработку алюминатного раствора сорбентом вели из расчета 5 г сорбента на 1 л очищаемого раствора при температуре 80°C в течение 15 мин. Результаты очистки в зависимости от концентрации водной пульпы в пересчете на MgO представлены в табл.3.

10 Пример 3.

Сорбент, полученный как в примере 1, после регенерации при 300°C в виде порошка использовали для очистки алюминатного раствора после выщелачивания боксита. Обработку алюминатного раствора сорбентом вели из расчета 5 г сорбента на 1 л очищаемого раствора при температуре 80°C в течение 15 мин. Степень очистки составила, %: органическое вещества - 63%; Fe₂O₃ - 52%.

Таблица 1.		
№ пп	Температура термообработки (регенерации) сорбента, °C	Удельный расход топлива, кг/т
1	230	44
2	250	46
3	300	53
4	380	56
5	400	63

Таблица 2.			
№ пп	Температура термообработки (регенерации) сорбента, °C	Степень очистки раствора, %	
		От оксидов железа	От органических веществ
1	230	37	59
2	250	53	70
3	300	58	72
4	380	58	68
5	400	56	68

Таблица 3.			
№ пп	Концентрация сорбента в водной пульпе, г/дм ³ в пересчете на MgO	Степень очистки раствора, %	
		От оксидов железа	От органических веществ
1	90	57	71
2	100	57	70
3	120	58	72
4	150	58	71
5	160	55	66

Формула изобретения

40 Способ очистки алюминатных растворов от примесей, включающий добавление в алюминатный раствор сорбента на основе соединений магния, взаимодействующего с раствором, отделение сорбента от очищенного раствора, его регенерацию термообработкой и повторное использование, отличающийся тем, что сорбент на основе соединений магния получают путем обработки алюминатного раствора гидроксидом магния и термообработки полученной твердой фазы при температуре 230-400°C, добавляют его в алюминатный раствор в виде водной пульпы с концентрацией 100-150 г/дм³ в пересчете на MgO, а регенерацию сорбента проводят при температуре 250-380°C.