

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В
СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро

(43) Дата международной публикации
12 декабря 2024 (12.12.2024)



(10) Номер международной публикации
WO 2024/253563 A1

- (51) Международная патентная классификация:
C01F 7/02 (2022.01) C01F 7/142 (2022.01)
C01F 7/066 (2022.01)
- (21) Номер международной заявки: PCT/RU2024/050116
- (22) Дата международной подачи:
31 мая 2024 (31.05.2024)
- (25) Язык подачи: Русский
- (26) Язык публикации: Русский
- (30) Данные о приоритете:
2023114813 06 июня 2023 (06.06.2023) RU
- (71) Заявитель: ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ОБЪЕДИНЕННАЯ КОМПАНИЯ РУСАЛ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР" (OBSHCHESTVO S OGRANICHENNOY OTVETSTVENNOST'YU "OBEDINENNAYA KOMPANIYA RUSAL INZHENERNO-TEKHNOLICHESKIY TSENTR") [RU/RU]; ул. Пограничников, 37, стр. 1 Г. Красноярск, 660111, G. Krasnoyarsk (RU).
- (72) Изобретатели: КНЯЗЕВ, Андрей Владимирович (KNYAZEV, Andrej Vladimirovich); ул. Пограничников, 37, стр. 1 Г. Красноярск, 660111, G. Krasnoyarsk (RU). ДАМАСКИН, Александр Александрович (DAMASKIN, Aleksandr Aleksandrovich); ул. Пограничников, 37, стр. 1 Г. Красноярск, 660111, G. Krasnoyarsk (RU). ДАМАСКИНА, Анна Александровна (DAMASKINA, Anna Aleksandrovna); ул. Пограничников, 37, стр. 1 Г. Красноярск, 660111, G. Krasnoyarsk (RU). ОРДОН, Сергей Федорович (ORDON, Sergej Fedorovich); ул. Пограничников, 37, стр. 1 Г. Красноярск, 660111, G. Krasnoyarsk (RU).

- (74) Агент: ПАНОВА, СВЕТЛАНА АЛЕКСАНДРОВНА (PANOVA, Svetlana Aleksandrovna); ул. Пограничников, д. 37, стр. 1 Г. Красноярск, 660111, G. Krasnoyarsk (RU).
- (81) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована:

- с отчётом о международном поиске (статья 21.3)
- до истечения срока для изменения формулы изобретения и с повторной публикацией в случае получения изменений (правило 48.2(h))

(54) Title: METHOD FOR TREATING TAILINGS POND LIQUOR

(54) Название изобретения: СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ПОДШЛАМОВОЙ ВОДЫ

(57) Abstract: A method for treating tailings pond liquor resulting from alumina production includes filtering tailings pond liquor, carbonating the liquor by saturation with carbon dioxide, separating the precipitates formed, washing same with water, and drying. The tailings pond liquor is carbonated in two stages. The first stage is carried out to a slurry pH value at which a precipitate in the form of amorphous aluminium hydroxide is produced. The carbonated solution is then sent to a second stage of carbonation to a slurry pH value at which pseudoboehmite is precipitated. The result is that of producing powders of aluminium hydroxide with a pseudoboehmite structure and a low level of impurities, which can be used in the production of cement mortar mixes and aluminium oxide catalyst supports.

(57) Реферат: Способ переработки подшламовой воды глиноземного производства включает фильтрацию подшламовой воды, ее карбонизацию путем насыщения диоксидом углерода, отделение образовавшихся осадков, их промывку водой и сушку. Карбонизацию подшламовой воды осуществляют в две стадии. Первую стадию карбонизации ведут до значения pH пульпы, при котором выпадает осадок в виде аморфного гидроксида алюминия. Затем карбонатный раствор направляют на вторую стадию карбонизации до значения pH пульпы, при котором осаждается псевдобемит. Обеспечивается получение порошков гидроксида алюминия псевдобемитной структуры с низким содержанием примесей, которые могут быть использованы при производстве цементных строительных смесей и алюмоксидных носителей катализаторов.

WO 2024/253563 A1

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ПОДШЛАМОВОЙ ВОДЫ

Область техники

Изобретение относится к химической технологии, в частности, к способу получения аморфного гидроксида алюминия и гидроксида алюминия со структурой псевдобемита, и может быть также использовано для получения гранулированной активной окиси алюминия, катализаторов, носителей и в других областях промышленности.

Уровень техники

В водообороте глинозёмных производств значительную часть занимает подшламовая вода, участвующая во многих технологических процессах. Содержание оксида алюминия в подшламовой воде позволяет использовать её в качестве сырьевого источника для получения различных продуктов на основе гидроксида алюминия, в том числе аморфного гидроксида алюминия, применяемого в качестве активной добавки к строительным смесям и гидроксида алюминия псевдобемитной структуры, применяемого в качестве исходного сырья для получения гранулированного активного оксида алюминия, катализаторов и носителей.

Для гидроксидов алюминия, применяемых в качестве сырья для носителей катализаторов, предъявляются специфические требования.

Во-первых, псевдобемит не должен содержать примесных фаз байерита, гиббсита или рентгеноаморфного тригидроксида алюминия в количествах более 1-2 мас.% каждого.

Во-вторых, жестко регламентируется содержание целого ряда примесей, поскольку они являются каталитическими ядами для большинства промышленных каталитических процессов. Среди контролируемых примесей особенно выделяют железо, натрий и прочие щелочные и щелочноземельные металлы.

В качестве сырья для получения псевдобемита используется, как правило, металлический алюминий или гидроксид алюминия. Наиболее распространенным способом получения псевдобемита является переосаждение кристаллического гидроксида алюминия путем смешения щелочного и кислого раствора, один из которых или оба содержат алюминий.

Например, в способе получения псевдобемита по US 4154812(A), опубл. 15.05.1979 г., производится смешение алюминатного раствора и раствора сульфата алюминия. Данный способ включает выдержку пульпы при 60-82 °C с достижением конечной величины pH в пределах от 9,5 до 10,5, отделение осадка фильтрацией, промывку и сушку с получением псевдобемита, раствора сульфата натрия и промывод от промывки осадка.

Согласно CN102219245 (B), опубл. 05.06.2013 г., псевдобемит получают путем проведения нейтрализующего осаждения на растворе алюмината натрия и растворе сульфата алюминия, выдержки, фильтрации, промывки и сушки, при этом в пересчете на оксид концентрация раствора составляет от 180 до 320 г Al_2O_3 г/л, а щелочное отношение составляет от 1,3 до 2,5; и на основе характеристик ультрафиолетового (УФ) спектра значение поглощения УФ-спектра раствора в положении 270 нм составляет от 0,8 до 5,5. По сравнению с предшествующим уровнем техники псевдобемит можно непосредственно использовать для получения оксида алюминия с большим объемом пор, такого как гамма-оксид алюминия с объемом пор от 1,1 до 1,5 мл/г.

Недостатками известных технологий являются трудности разделения фаз при фильтрации, а также образование жидких отходов, утилизация которых затруднена в силу низких концентраций. Упарка таких растворов связана с высокими энергозатратами, которые несопоставимы с эффектом от реализации получаемых солей. В результате эти отходы загрязняют водный бассейн, ухудшая экологическую обстановку. Кроме того, анион кислоты не может быть полностью удален промывкой из осадка, что ухудшает качество получаемого псевдобемита.

Согласно RU 2234460 C1, опубл. 20.08.2004 г., гидроксид алюминия псевдобемитной структуры получают путем термообработки исходного тригидроксида алюминия на вращающейся и нагретой до 100-700 °С поверхности в течение 0,5-5 с, с дальнейшей гидротермальной обработкой полученного продукта при температуре 105-170 °С в течение 2-48 часов в присутствии неорганических или органических веществ.

Недостатком данного способа является то, что при термохимической активации гиббсита, в зависимости от условий ее проведения, может образовываться смесь различных фаз от тригидрата и моногидрата до оксидов алюминия. В результате этого при дальнейшей гидротермальной обработке невозможно обеспечить монофазность получаемого продукта, что в дальнейшем негативно влияет на удельную поверхность и прочность катализатора.

Существует ряд способов производства гидроксида алюминия псевдобемитной структуры основанных на карбонизации алюминатных растворов газовой воздушной смесью с различным содержанием CO₂.

Известен также способ получения псевдобемита, включающий приготовление гидроксида алюминия по способу Байера, растворение этого гидроксида в каустической щелочи с получением алюминатного раствора концентрацией 20-200 г/л Al₂O₃, карбонизацию алюминатного раствора при температуре 0-60 °С до получения pH в конечном растворе 7-11,5 с выпадением рентгеноаморфного осадка, отделение осадка, его промывку водным раствором при температуре около 30 °С, обработку осадка раствором минеральной кислоты (см. EP 85592, опубл. 02.07.1986 г.).

Недостатками способа являются использование Al(OH)₃ в качестве исходного продукта для приготовления алюминатного раствора, в связи с увеличением себестоимости производства, трудности регулирования процесса, а также необходимость утилизации отходов.

Известен способ переработки алюминий содержащего сырья RU 2197429, опубл. 27.01.2003 г.), включающий следующие стадии:

- спекание с известняком и щелочесодержащим материалом с образованием газовых продуктов и спека;
- выщелачивание спека с получением алюминатного раствора, обескремнивание алюминатного раствора;
- разбавление обескремненного раствора карбонатным раствором до получения молярного отношения карбонатной щелочи к общей щелочи, равного 0,15-0,6;
- карбонизацию разбавленного раствора газовыми продуктами спекания при температуре 10-50°C и расходе $\text{CO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1-5 \text{ дм}^3/\text{г}$;
- отделение образовавшегося при карбонизации осадка от карбонатного раствора;
- промывку осадка с получением псевдобемита и промвод с выделением из карбонатного раствора и промвод карбонатов щелочных металлов.

Основная проблема данного известного способа заключается в том, что в качестве сырья используется обескремненный алюминатный раствор глинозёмного производства, являющийся основным сырьевым источником получения глинозёма. При организации производства по указанному способу необходимость использования алюминатного раствора приводит к снижению производительности глинозёмного производства, либо росту затрат на производство дополнительного количества алюминатного раствора.

Наиболее близким к заявленному техническому решению (прототипом) является способ удаления примесей из подшламовой воды и получения псевдобемита согласно CN 107973327 (A), опубл. 01.05.2018, состоящий из следующих стадий:

1. Обработка подшламовой воды известковым молоком при 80 - 90 °C с мольным отношением $\text{CaO}/\text{SiO}_3^{2-} = 1,1 - 1,3:1$ и последующей фильтрацией.

2. Обработка фильтрата, полученного на стадии 1 с помощью флокулянта при 70-80 °С с последующей фильтрацией. В качестве флокулянта используют полиакриламид.

3. Добавление BaAl_2O_4 к фильтрату, полученному на этапе 2 с последующей фильтрацией осадка.

4. Обработка фильтрата $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при 40-50 °С для удаления избытка Ca^{2+} и Ba^{2+} .

5. Карбонизация очищенного раствора NaAlO_2 диоксидом углерода концентрацией 90-99% при температуре 85 - 90 °С, продолжительностью 2-3 минуты, промывка получаемого осадка деионизированной водой, измельчение и сушка.

Недостатками способа являются использование многостадийной очистки подшламовой воды с большим количеством дорогостоящих реактивов, необходимость независимого источника углекислого газа, например, газовых баллонов, а также отсутствие возможности утилизации растворов после фильтрации и промывки осадка.

Раскрытие изобретения

Технической задачей и техническим результатом заявляемого способа является разработка низкозатратного способа переработки подшламовой воды глиноземного производства с получением из нее порошков гидроксида алюминия псевдобемитной структуры с низким содержанием примесей, что также позволяет расширить сырьевой рынок при производстве цементных строительных смесей и алюмооксидных носителей катализаторов.

Задача решается, а результат достигается предложенным способом переработки подшламовой воды, глиноземного производства, включающем фильтрацию подшламовой воды, её карбонизацию путем барботирования газами, содержащими диоксид углерода, отделение образовавшихся осадков, их промывку водой и сушку. При этом, согласно заявленному изобретению, карбонизацию подшламовой воды осуществляют в две стадии, причем первую стадию карбонизации подшламовой воды ведут до значения pH

пульпы, предпочтительно равного 11 – 10,5, полученную пульпу фильтруют с получением осадка, который промывают с получением продукта в виде аморфного гидроксида алюминия, пригодного для использования в качестве модификатора цементных строительных смесей и карбонатного раствора, который направляют на вторую стадию карбонизации до значения pH пульпы, предпочтительно равного 9 – 8, полученную пульпу фильтруют, осадок промывают при температуре промывной воды 40 – 90 °C, с получением продукта в виде псевдобемита, пригодного для использования в качестве прекурсора в производстве алюмооксидных носителей катализаторов.

Заявленный способ дополняют признаки, характеризующие изобретение в частных случаях его осуществления.

В качестве газов, содержащих диоксид углерода, можно использовать отходящие газы печей спекания алюминий-содержащего сырья с известняком и/или содой.

В качестве газов, содержащих диоксид углерода, также могут использовать газы печей обжига извести или газы, образующиеся при сжигании энергетического угля или углеводородов.

При окончании карбонизации при pH пульпы 11 – 10,5 осадок представлен аморфным гидроксидом алюминия. При окончании карбонизации при pH пульпы 9 – 8 осадок представлен фазой псевдобемита.

Для обеспечения высокой чистоты получаемого при карбонизации подшламовой воды псевдобемита проводится двух-стадийный процесс карбонизации. Окончание первой стадии карбонизации необходимо обеспечить при pH пульпы 11 – 10,5. При этих условиях из раствора осаждается гидроксид алюминия, обладающий аморфной структурой. За счёт сорбционных свойств осаждённый гидроксид алюминия концентрирует примеси, содержащиеся в подшламовой воде. Таким образом, промежуточная фильтрация аморфного гидроксида алюминия, полученного после первой стадии карбонизации, позволяет очистить карбонатный раствор

от основных примесей и получить на второй стадии продукт с низким содержанием примесей.

Промежуточная фильтрация осадка при pH пульпы >11 позволяет удалить только часть основных примесей, содержащихся в подшламовой воде. Фильтрация осадка при pH пульпы $<10,5$, способствует снижению выхода целевого продукта.

Аморфный гидроксид алюминия, полученный после первой стадии карбонизации может быть использован в качестве активной добавки к строительным смесям, ускоряющей набор прочности бетонов и строительных растворов.

Окончание второй стадии карбонизации при pH пульпы >9 способствует не полному осаждению Al_2O_3 из производственного раствора. Окончание карбонизации при pH пульпы <8 не влияет на степень осаждения Al_2O_3 , однако способствует значительному увеличению продолжительности процесса и приводит к увеличению затрат на производство, а также способствует образованию примесных фаз гиббсита и байерита.

Температура промывочной воды при промывке осадка, получаемого на второй стадии карбонизации ниже $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ недостаточна для удаления растворимых примесей и полного перевода осадка в псевдобемит, а промывка при температуре промывочной воды выше $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ требует установки специального оборудования для работы под давлением. Фазовый состав осадков на первой и второй стадиях карбонизации обязательно подвергается контролю. Осадки высушиваются, измельчаются и исследуются методом рентгеновского дифракционного анализа на рентгеновском дифрактометре, например, X Pert PRO фирмы PANanalytical.

Скорость протекания процесса зависит от расхода газа и содержания в нём CO_2 , чем выше содержание CO_2 , тем быстрее идет процесс. Отходящие газы перед карбонизацией требуется охладить (до температуры порядка $40\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$) и подвергнуть воздушной очистке для снижения возможности

попадания спёковой пыли или других нежелательных механических примесей в получаемые продукты.

Для подшламовой воды, выбранной в качестве источника сырья, исходный pH находится в пределах $12 \pm 0,2$, что связано с наличием свободной каустической щелочи ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$). Для процесса имеет значение содержание Al_2O_3 , $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кб}}$, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ в подшламовой воде. Повышенное содержание Al_2O_3 способствует увеличению выхода целевых продуктов. От содержания в исходном растворе $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ зависит продолжительность процесса: чем выше содержание $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ тем больше требуется CO_2 для преодоления буферной зоны и связывания $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ в Na_2CO_3 и NaHCO_3 .

Повышенное содержание в исходном растворе $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кб}}$ (Na_2CO_3) приводит к формированию в осадках карбонизации примесной фазы гидрокарбоалюмината натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), тем самым увеличивая содержание Na_2O в продуктах карбонизации.

Вышеуказанные $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$ это общее содержание всех соединений Na (суммарное содержание NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3), пересчитанное на Na_2O , $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ это содержание в растворе NaOH (каустической щелочи) пересчитанное на Na_2O , $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кб}}$ - это содержание в растворе Na_2CO_3 пересчитанное на Na_2O .

На чертежах представлены:

Фиг. 1 – Пример технологической схемы переработки подшламовой воды глиноземного производства.

Фиг. 2 – Пример аппаратурно-технологической схемы переработки подшламовой воды глиноземного производства.

Подшламовая вода со шламполя направляется на стадию контрольной фильтрации (КФ) для удаления остаточного содержания шлама. Шлам с фильтров направляется в узел шламоудаления глинозёмного производства, а очищенная подшламовая вода поступает в приёмную мешалку подшламовой воды М1.

Из мешалки М1 подшламовая вода перекачивается на первую стадию карбонизации в карбонизатор КБ1. В карбонизатор КБ1 поступают предварительно охлаждённые до температуры 40-50 °С в теплообменнике ТО1 и очищенные на рукавном фильтре Ф1 дымовые газы с помощью газодувки ГД1. Конденсат, полученный при охлаждении дымовых газов в конденсатоотводчике КО1, направляют в глинозёмное производство.

Первую стадию карбонизации проводят до значения рН пульпы, предпочтительно равного 11-10,5. При этом из подшламовой воды происходит осаждение аморфного гидроксида алюминия. Полученную после первой стадии карбонизации пульпу через приёмную мешалку пульпы М2, направляют на фильтрацию на пресс-фильтре ПФ1. Фильтрат направляется в сборную мешалку М3.

Осадок, полученный на фильтр-прессе ПФ1, промывается промывными водами с узла фильтрации и промывки псевдобемита, а затем промывается конденсатом с глинозёмного производства. При использовании полученного осадка в качестве товарной продукции осадок с фильтра ПФ1 направляется в репульпатор РП1, где распульповывается конденсатом с глинозёмного производства. Полученная пульпа направляется на распылительную сушилку РС1, в которой происходит процесс сушки аморфного гидроксида алюминия в токе предварительно нагретого калорифером КЛ1 воздуха, подаваемого газодувкой ГД2. Воздух после распылительной сушилки РС1 проходит двухступенчатую стадию очистки в циклоне Ц1 и рукавном фильтре Ф2 и выбрасывается в атмосферу.

Полученный аморфный гидроксид алюминия в порошковом виде с помощью шнека Ш1 направляется на узел затарки готовой продукции.

В случае брака на первой стадии карбонизации осадок смешивается с промывками в мешалке М5 и направляется на узел приготовления шихты глинозёмного производства.

Фильтрат после первой стадии карбонизации из мешалки М3 направляется на вторую стадию карбонизации, осуществляемую в

карбонизаторах КБ2 – КБ5. Карбонизация осуществляется предварительно очищенными и охлажденными дымовыми газами до рН пульпы, предпочтительно равного 9-8. По достижении заданного рН пульпа направляется в сборник М4 откуда поступает на фильтрацию на пресс-фильтре ПФ2. Во избежание потерь осадка вместе с фильтратом первая часть фильтрата направляется в бак М4 для повторной фильтрации через слой осадка на пресс-фильтре ПФ2.

Отфильтрованный осадок промывается конденсатом с глинозёмного производства при температуре 80 – 90 °С.

После окончания фильтрации фильтрат смешивается с частью промвод в мешалке СФ и направляется на нужды глинозёмного производства.

Часть промвод со второй стадии фильтрации направляется на отмывку аморфного гидроксида алюминия на пресс-фильтре ПФ 1.

Осадок с пресс-фильтра ПФ2 направляется в репульпатор РП2, где распульповывается конденсатом с глинозёмного производства. Полученная пульпа направляется на распылительную сушилку РС2, в которой происходит процесс сушки псевдобемита в токе предварительно нагретого калорифером КЛ2 воздуха, подаваемого газодувкой ГД3. Воздух после распылительной сушилки РС2 проходит двухступенчатую стадию очистки в циклоне Ц2 и рукавном фильтре Ф3 и выбрасывается в атмосферу.

Полученный псевдобемит в порошковом виде с помощью шнека Ш2 направляется на узел затарки готовой продукции.

Ниже приведен пример спецификации для аппаратурно-технологической схемы согласно фиг. 2.

Позиция	Наименование оборудования	Кол-во
КФ	Фильтр контрольной фильтрации подшламовой воды	2
НЦ 1 - 14	Насос центробежный	36
М1	Приемная мешалка подшламовой воды	1
КБ1	Карбонизатор первой стадии	1
КБ2-5	Карбонизатор второй стадии	4
ТО1	Теплообменник охлаждения дымовых газов	1
КО1	Конденсатоотводчик	1
Ф1	Рукавный фильтр очистки дымовых газов	1
ГД1	Газодувка	2
М2	Приемная мешалка пульпы первой стадии	2
ПФ1	Пресс фильтр	1
М3	Мешалка фильтрата после первой стадии карбонизации	1
М4	Приемная мешалка пульпы второй стадии	1
ПФ2	Пресс фильтр	1
СП	Сборник промводы второй стадии	1
СФ	Сборник фильтрата второй стадии	1
М5	Мешалка удаления брака	1
РП1	Репульпатор аморфного гидроксида алюминия	1
РП1	Репульпатор псевдобемита	1
ГД1-2	Воздуходувка	4
КЛ1-2	Калорифер	2
РС1-2	Распылительная сушилка	2
Ц1-2	Циклон	2
Ф2-3	Рукавный фильтр очистки воздуха	2
Ш1-2	Шнек для выгрузки продукта	2

Осуществление изобретения

Пример 1

Подшламовую воду с содержанием компонентов: Al_2O_3 – 7,3 г/л, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$ – 10,4 г/л $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кы}}$ – 10,4 г/л подвергали фильтрации до содержания твёрдого вещества 0,01 г/л.

Отфильтрованную подшламовую воду объёмом 40 л карбонизировали отходящими газами печей спекания с содержанием CO_2 5 мас.% при температуре 25 °С. Карбонизацию проводили до pH пульпы 8,5. Продолжительность карбонизации составила 2 ч. По окончании карбонизации пульпу фильтровали на нутч-филт্রে под разряжением 0,8 кгс/см². В качестве промывной жидкости использовали чистый конденсат при $T = 90$ °С. Количество конденсата на одну промывку рассчитывалось из соотношения Ж : Т = 2 : 1 по массе влажного осадка. Всего было проведено 5 промывок. Промытый осадок сушили при температуре 120 °С до прекращения потери влаги.

Фазовый состав полученного продукта: псевдобемит, $S_{\text{уд}}=278$ м²/г.

Параметры процесса указаны в таблице 2.

Пример 2

Исходная подшламовая вода прошла стадию фильтрации аналогично Примеру 1.

Отфильтрованную подшламовую воду объёмом 40 л карбонизировали отходящими газами печей спекания с содержанием CO_2 – 5 мас.%.

Карбонизацию проводили в 2 стадии. Температура подшламовой воды при первой стадии карбонизации 25 °С. Окончание первой стадии карбонизации фиксировали при pH пульпы 11. Продолжительность карбонизации составила 15 минут. По окончании карбонизации пульпу фильтровали на нутч-филт্রে под разряжением 0,8 кгс/см². В качестве промывной жидкости использовали чистый конденсат при $T = 90$ °С. Количество конденсата на одну промывку рассчитывалось из соотношения

Ж : Т = 2 : 1 по массе влажного осадка. Всего было проведено 5 промывок. Промытый осадок сушили при температуре 120 °С до прекращения потери влаги, измельчали и анализировали. Количество Al_2O_3 , перешедшего в осадок на первой стадии карбонизации, составило 25% от исходного содержания в подшламовой воде.

Фазовый состав осадка, полученного после первой стадии карбонизации: аморфный гидроксид алюминия.

Параметры первой стадии карбонизации указаны в таблице 1.

Карбонатный раствор, полученный на стадии фильтрации аморфного гидроксида алюминия направляли на вторую стадию карбонизации. Карбонизацию проводили до pH пульпы 8,5. Продолжительность карбонизации составила 1,5 ч. Стадии фильтрации, промывки, сушки и измельчения продукта проводили аналогично Примеру 1.

Фазовый состав осадка, полученного после второй стадии карбонизации: псевдобемит, $S_{уд} = 280 \text{ м}^2/\text{г}$.

Параметры второй стадии карбонизации указаны в таблице 2.

Содержание примесей в осадке, полученном после второй стадии карбонизации приведено в таблице 3.

Пример 3

Процесс проводили аналогично Примеру 2, окончание первой стадии карбонизации фиксировали при pH пульпы 11,5. Количество Al_2O_3 , перешедшего в осадок на первой стадии карбонизации, составило 17 % от исходного содержания в подшламовой воде.

Фазовый состав осадка, полученного после первой стадии карбонизации: аморфный гидроксид алюминия.

Фазовый состав осадка, полученного после второй стадии карбонизации: псевдобемит, присутствует примесь байерита.

Параметры первой и второй стадии карбонизации указаны в таблицах 1 и 2 соответственно.

Содержание примесей в осадке, полученном после второй стадии карбонизации приведено в таблице 3.

Пример 4

Процесс проводили аналогично Примеру 2, окончание первой стадии карбонизации фиксировали при $\text{pH} = 10$. Количество Al_2O_3 , перешедшего в осадок на первой стадии карбонизации, составило 60 % от исходного содержания в подшламовой воде.

Фазовый состав осадка, полученного после первой стадии карбонизации: псевдобемит, аморфный гидроксид алюминия, гиббсит, байерит.

Фазовый состав осадка, полученного после второй стадии карбонизации: псевдобемит.

Параметры первой и второй стадии карбонизации указаны в таблицах 1 и 2 соответственно.

Содержание примесей в осадке, полученном после второй стадии карбонизации приведено в таблице 3.

Пример 5

Процесс проводили аналогично Примеру 2, окончание второй стадии карбонизации фиксировали при pH пульпы 9,5. Количество Al_2O_3 , перешедшего в осадок после второй стадии карбонизации составило 75 % от исходного содержания в подшламовой воде.

Фазовый состав осадка, полученного после второй стадии карбонизации: псевдобемит, $S_{\text{уд}} = 268 \text{ м}^2/\text{г}$.

Параметры первой и второй стадии карбонизации указаны в таблицах 1 и 2 соответственно.

Содержание примесей в осадке, полученном после второй стадии карбонизации приведено в таблице 3.

Пример 6

Процесс проводили аналогично Примеру 2, окончание карбонизации второй стадии фиксировали при pH пульпы 7. Продолжительность карбонизации составила 6 ч.

Фазовый состав осадка, полученного после второй стадии карбонизации: псевдобемит, гиббсит, байерит.

Параметры первой и второй стадии карбонизации указаны в таблицах 1 и 2 соответственно.

Содержание примесей в осадке, полученном после второй стадии карбонизации приведено в таблице 3.

Пример 7

Процесс проводили аналогично Примеру 2. Промывку осуществляли конденсатом при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Фазовый состав осадка, полученного после второй стадии карбонизации: псевдобемит, давсонит.

Параметры первой и второй стадии карбонизации указаны в таблицах 1 и 2 соответственно.

Содержание примесей в осадке, полученном после второй стадии карбонизации приведено в таблице 3.

В ходе исследований и испытаний авторами установлено, что переработка подшламовой воды путем проведения одностадийной карбонизации (Пример 1) позволяет получать осадок со структурой псевдобемита с повышенным содержанием примесей.

В Примере 2 авторами показано достижение технического результата путем добавления дополнительной стадии карбонизации в процессе переработки подшламовой воды с отделением аморфного гидроксида алюминия при pH пульпы 11. Проведение процесса переработки подшламовой воды с указанными параметрами позволяет получать после

второй стадии карбонизации гидроксид алюминия со структурой псевдобемита с низким содержанием примесных элементов.

В Примерах 3 и 4 авторы демонстрируют влияние pH пульпы после первой стадии карбонизации на свойства и выход получаемых продуктов.

В Примере 3 авторами показано, что окончание первой стадии карбонизации подшламовой воды при pH пульпы 11,5 способствует сокращению осаждения Al_2O_3 в виде аморфного гидроксида алюминия, однако влечёт за собой повышенное содержание примесных элементов в осадке, получаемом после второй стадии карбонизации, что ведет к ухудшению качества конечного продукта.

В Примере 4 авторами показано, что окончание первой стадии карбонизации подшламовой воды при pH пульпы 10 способствует значительному увеличению образования осадка после первой стадии карбонизации, характеризующегося разнородным фазовым составом, что отрицательно влияет на его качество и возможность применения в качестве добавок к сухим строительным смесям. Кроме того, выход осадка после второй стадии карбонизации, представляющего собой псевдобемит, снижается до 40% от исходного содержания Al_2O_3 в подшламовой воде, что является экономически не целесообразным.

В Примерах 5 и 6 авторы демонстрируют влияние pH пульпы второй стадии карбонизации на свойства и выход конечного продукта.

В Примере 5 авторами показано, что окончание второй стадии карбонизации подшламовой воды при pH пульпы 9,5 не влияет на содержание примесей, однако способствует снижению выхода конечного продукта на 15%.

В Примере 6 авторами установлено, что окончание второй стадии карбонизации подшламовой воды при pH пульпы 7 способствует значительному увеличению длительности процесса с 2 до 6 часов и образованию примесных фаз гиббсита и байерита в конечном продукте, что негативно сказывается на его качестве.

В Примере 7 авторами показано, что изменение температуры промывной воды (конденсата) до 20 °C приводит к увеличению содержания Na_2O в осадке после второй стадии карбонизации, что снижает качество получаемого продукта и делает его не пригодным для использования в качестве прекурсора для большинства катализаторов.

Повышение температуры промывной воды выше 90 °C не целесообразно в связи с высокими энергозатратами на подогрев и наличием парообразования.

С учетом приведенного описания и примеров объем правовой охраны предложенного изобретения испрашивается на способ переработки подшламовой воды глиноземного производства, включающий фильтрацию подшламовой воды, её карбонизацию путем насыщения диоксидом углерода, отделение образовавшихся осадков, их промывку водой и сушку, в котором карбонизацию подшламовой воды осуществляют в две стадии. Первую стадию карбонизации ведут до значения pH пульпы, при котором из раствора выпадает осадок в виде аморфного гидроксида алюминия, полученную пульпу фильтруют с получением осадка, который промывают с получением продукта в виде аморфного гидроксида алюминия, пригодного для использования в качестве модификатора цементных строительных смесей, и карбонатного раствора, который направляют на вторую стадию карбонизации до значения pH пульпы, при котором осаждается максимальное количество целевого осадка. Полученную пульпу фильтруют, осадок промывают с получением продукта в виде псевдобемита, пригодного для использования в качестве прекурсора в производстве алюмооксидных носителей катализаторов. Карбонизацию подшламовой воды предпочтительно ведут путем барботирования газами, содержащими диоксид углерода, при этом в качестве газов, содержащих диоксид углерода, используют отходящие газы печей спекания алюминий-содержащего сырья с известняком и/или содой, и/или в качестве газов, содержащих диоксид углерода, используют газы печей обжига извести, и/или в качестве газов, содержащих диоксид углерода, используют газы,

образующиеся при сжигании энергетического угля или углеводородов. Первую стадию карбонизации ведут до значения pH пульпы предпочтительно 11-10,5. Полученную пульпу после первой стадии карбонизации подшламовой воды фильтруют до осушения осадка на фильтре, предпочтительная влажность осадка составляет 60–80 мас.%. Вторую стадию карбонизации ведут до значения pH пульпы предпочтительно 9-8. После второй стадии карбонизации осадок промывают при температуре промывной воды предпочтительно 40-90°C.

Получаемый предложенным способом гидроксид алюминия псевдобемитной структуры содержит не менее 90 мас.% псевдобемита и характеризуется высокой величиной удельной поверхности и низким содержанием примесей.

Таблица 1

1 стадия карбонизации							
	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7
Т карбонизации, °С	Отсутст вует	25	25	25	25	25	25
pH окончания		11	11,5	10	11	11	11
Продолжительность, ч		0,25	0,2	0,5	0,25	0,25	0,25
% Al ₂ O ₃ перешедшего в осадок от исходного содержания в подшламовой воде		25	17	60	25	25	25
Фазовый состав осадка, % масс.:							
Псевдобемит	Отсутст вует	-	-	50	-	-	-
Аморфный гидроксид алюминия		100	100	30	100	100	100
Гиббсит		-	-	10	-	-	-
Байерит		-	-	10	-	-	-

Таблица 2

2 стадия карбонизации							
	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7
Т карбонизации, °С	25	25	25	25	25	25	25
Т конденсата на промывку, °С	90	90	90	90	90	90	20
рН окончания	8,5	8,5	8,5	8,5	9,5	7	8,5
Продолжительность, ч	2	1,5	1,55	1	1	6	1,5
% Al ₂ O ₃ перешедшего в осадок из карбонатного раствора, направляемого на вторую стадию карбонизации	100	100	100	100	75	100	100
Фазовый состав осадка, % масс							
Псевдобемит	100	100	80	100	100	65	80
Гиббсит	-	-	-	-	-	20	-
Байерит	-	-	20	-	-	15	-
Давсонит	-	-	-	-	-	-	20

Таблица 3

	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7
Fe ₂ O ₃	0,05	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02
CaO	0,58	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02
MgO	0,07	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
SiO ₂	0,47	0,05	0,15	0,05	0,05	0,05	0,15
Na ₂ O	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	6

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ переработки подшламовой воды глиноземного производства, включающий фильтрацию подшламовой воды, её карбонизацию путем насыщения диоксидом углерода, отделение образовавшихся осадков, их промывку водой и сушку, отличающийся тем, что карбонизацию подшламовой воды осуществляют в две стадии, первую стадию карбонизации ведут до значения pH пульпы, при котором из раствора выпадает осадок в виде аморфного гидроксида алюминия, полученную пульпу фильтруют с получением осадка, который промывают с получением продукта в виде аморфного гидроксида алюминия, пригодного для использования в качестве модификатора цементных строительных смесей, и карбонатного раствора, который направляют на вторую стадию карбонизации до значения pH пульпы, при котором осаждается максимальное количество целевого осадка, полученную пульпу фильтруют, осадок промывают с получением продукта в виде псевдобемита, пригодного для использования в качестве прекурсора в производстве алюмооксидных носителей катализаторов.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что карбонизацию подшламовой воды ведут путем барботирования газами, содержащими диоксид углерода, при этом в качестве газов, содержащих диоксид углерода, используют отходящие газы печей спекания алюминий-содержащего сырья с известняком и/или содой, и/или в качестве газов, содержащих диоксид углерода, используют газы печей обжига извести, и/или в качестве газов, содержащих диоксид углерода, используют газы, образующиеся при сжигании энергетического угля или углеводородов.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что первую стадию карбонизации ведут до значения pH пульпы предпочтительно 11-10,5.

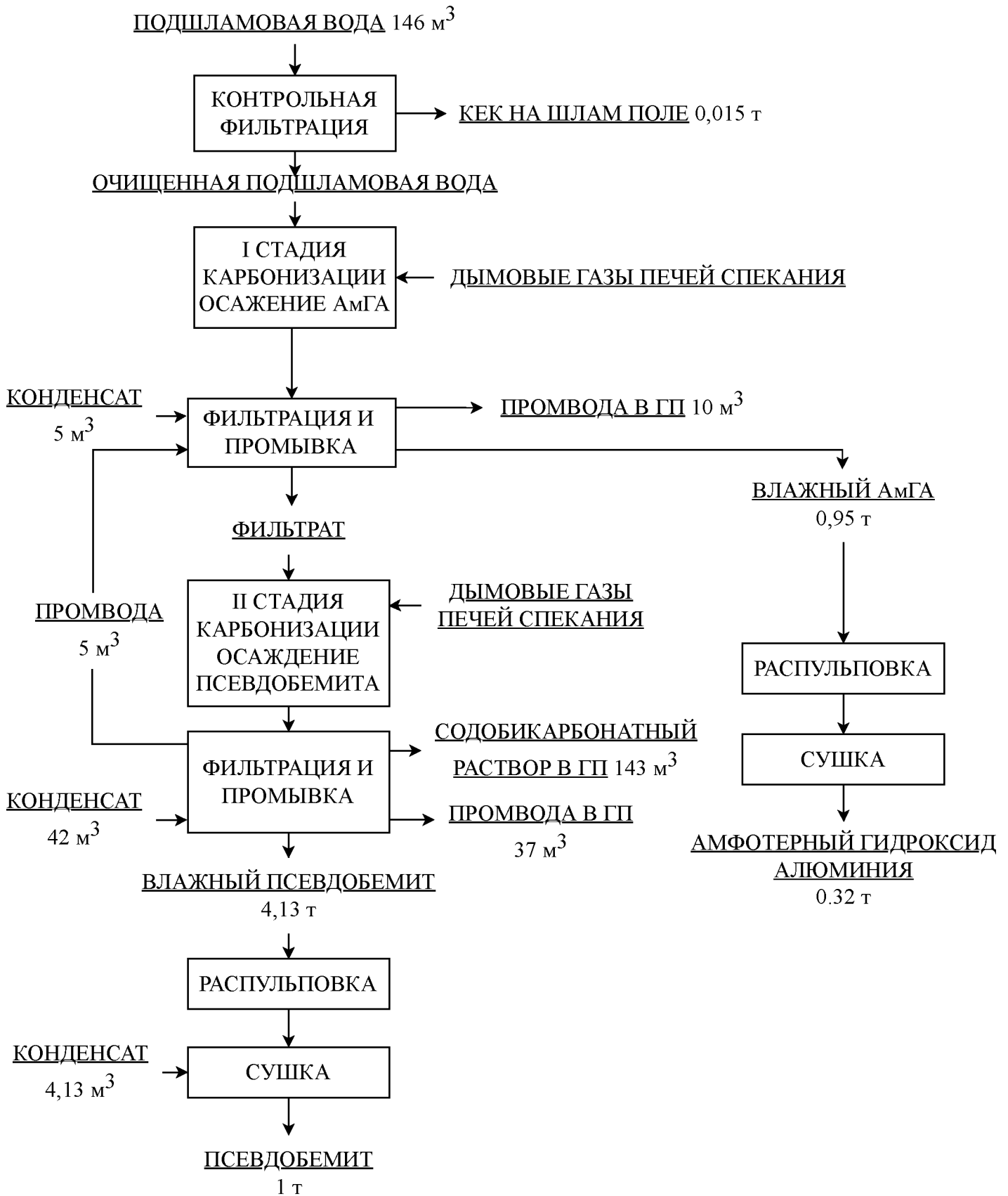
4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что пульпу, полученную после первой стадии карбонизации подшламовой воды, фильтруют до осушения

осадка на фильтре, при этом предпочтительная влажность осадка составляет 60–80 мас. %.

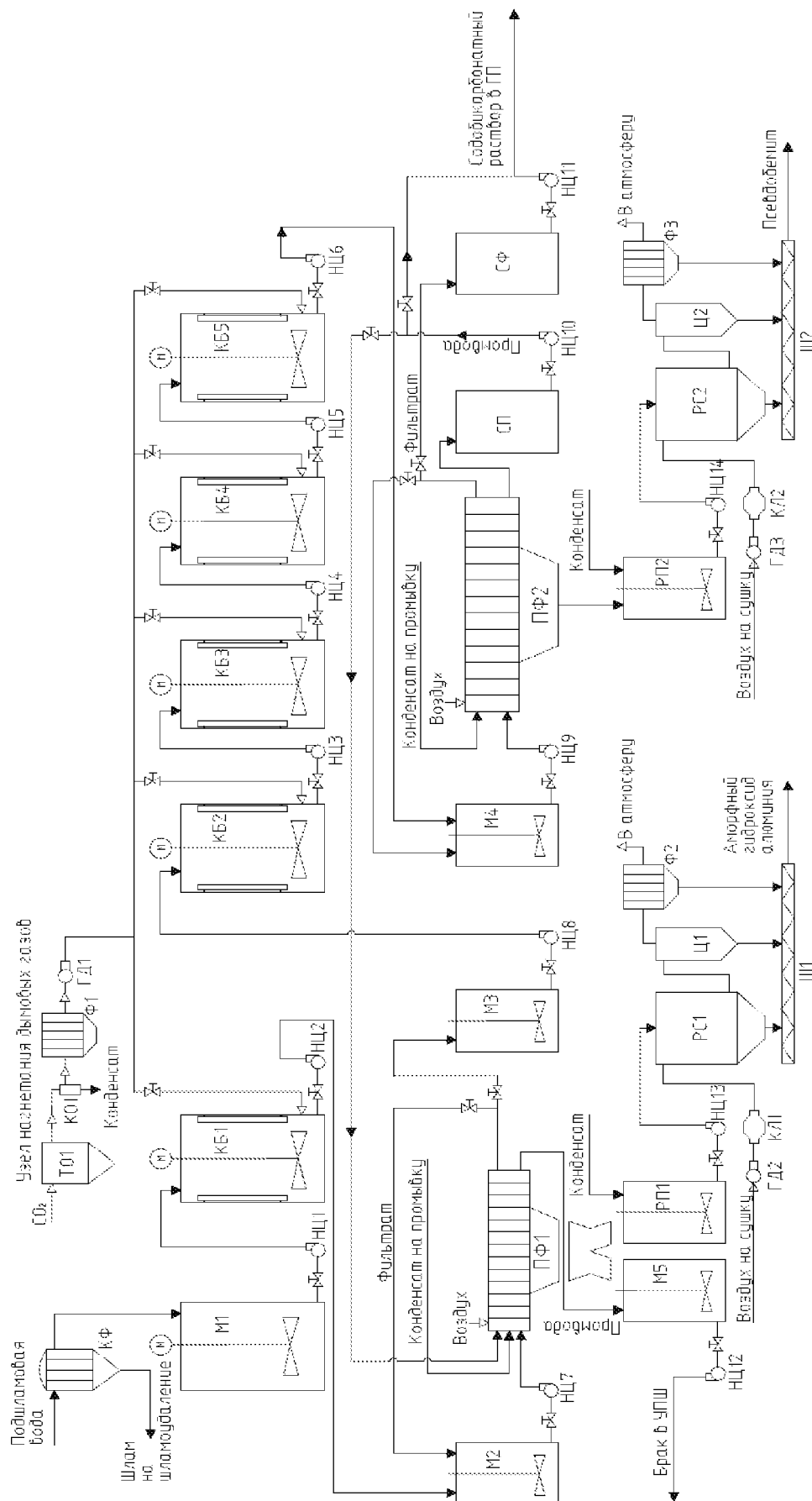
5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что вторую стадию карбонизации ведут до значения pH пульпы предпочтительно 9-8.

6. Способ по п. 1, отличающийся тем, что после второй стадии карбонизации осадок промывают при температуре промывной воды предпочтительно 40-90 °C.

1/2



ФИГ.1



ФИГ. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU2024/050116

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01F 7/02 (2022.01), C01F 7/066 (2022.01), C01F 7/142 (2022.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01F 7/00, C01F 7/02, C01F 7/04-7/066, C01F 7/14-7/144, C02F 9/00, C02F 11/00, C02F 11/12-11/128, C02F 11/14, C02F 11/143 C02F 103/00 C02F 103/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CYBERLENINKA, E-Library, Espacenet, PATENTSCOPE, PatSearch, RUPTO

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A,D	CN 107973327 B(HENAN XINGHAO NEW MATERIAL TECH CO LTD) 28.06.2019	1-6
A	CN 111592022 A (CHALCO SHANDONG ADVANCED MAT CO LTD) 28.08.2020	1-6
A	CN 111468047 A (HENAN XINGHAO NEW MATERIAL TECH CO LTD) 31.07.2020	1-6
A	CN 111634932 A (ALUMINUM CORP CHINA LTD) 08.09.2020	1-6
A	CN 110639484 B (SHANDONG JINYING NEW MAT CO LTD) 29.12.2020	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 September 2024 (10.09.2024)

Date of mailing of the international search report

10 October 2024 (10.10.2024)

Name and mailing address of the ISA/
RU

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU2024/050116

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RU 2756599 C1 (FEDERALNOE GOSUDARSTVENNOE BIUDZHETNOE OBRAZOVATELNOE UCHREZHDENIE VYSSHEGO OBRAZOVANIIA "SANKT- PETERBURGSKII GORNYI UNIVERSITET") 04.10.2021	1-6
A	RU 2275461 C2 (OTKRYTOE AKTSIONERNOE OBSHCHESTVO "VSEROSIISKII ALIUMINIEVO-MAGNIEVYI INSTITUT") 27.04.2006	1-6
A	SHEPELEV I.I. et al. Reshenie problem ochistki vybrosov v glinozemnom proizvodstve. Problemy regionalnoi ekologii, 2020, N1, p.111-115	1-6

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ		Номер международной заявки PCT/RU 2024/050116	
A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ C01F 7/02 (2022.01) C01F 7/066 (2022.01) C01F 7/142 (2022.01) Согласно Международной патентной классификации МПК			
B. ОБЛАСТЬ ПОИСКА Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации) C01F 7/00, C01F 7/02, C01F 7/04-7/066, C01F 7/14-7/144, C02F 9/00, C02F 11/00, C02F 11/12-11/128, C02F 11/14, C02F 11/143, C02F 103/00, C02F 103/16 Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины) CYBERLENINKA, E-Library, Espacenet, PATENTSCOPE, PatSearch, RUPTO			
C. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:			
Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей		Относится к пункту №
A, D	CN 107973327 B (HENAN XINGHAO NEW MATERIAL TECH CO LTD) 28.06.2019		1-6
A	CN 111592022 A (CHALCO SHANDONG ADVANCED MAT CO LTD) 28.08.2020		1-6
A	CN 111468047 A (HENAN XINGHAO NEW MATERIAL TECH CO LTD) 31.07.2020		1-6
A	CN 111634932 A (ALUMINUM CORP CHINA LTD) 08.09.2020		1-6
A	CN 110639484 B (SHANDONG JINYING NEW MAT CO LTD) 29.12.2020		1-6
☒ последующие документы указаны в продолжении графы C. ☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении			
* Особые категории ссылочных документов: “А” документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным “D” документ, цитируемый заявителем в международной заявке “Е” более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее “L” документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано) “O” документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д. “Р” документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета		“Т” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение “Х” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности “У” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста “&” документ, являющийся патентом-аналогом	
Дата действительного завершения международного поиска 10 сентября 2024 (10.09.2024)		Дата отправки настоящего отчета о международном поиске 10 октября 2024 (10.10.2024)	
Наименование и адрес ISA/RU: Федеральный институт промышленной собственности, Бережковская наб., д. 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993, Российская Федерация тел. +7(499)240-60-15, факс +7(495)531-63-18		Уполномоченное лицо: Сычикова О.В. Телефон № (499) 240-25-91	

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки

PCT/RU 2024/050116

С. (Продолжение). ДОКУМЕНТЫ СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕВАЛЕНТНЫМИ

Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	RU 2756599 C1 (ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ") 04.10.2021	1-6
A	RU 2275461 C2 (ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ВСЕРОССИЙСКИЙ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫЙ ИНСТИТУТ") 27.04.2006	1-6
A	ШЕПЕЛЕВ И.И. и др. Решение проблем очистки выбросов в глиноземном производстве. Проблемы региональной экологии, 2020, N1, с.111-115	1-6