Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **996**

(51) МПК C01F7/56; C01F7/58; C01F7/60

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1701143
(22) 30.08.2017
(46) Бюл.148, 2019
(71) Институт химии имени В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан (TJ).
(72) Маматов Э.Д. (TJ); Баротов М.А. (TJ); Тагаев А.П. (TJ); Назаров А.О. (TJ); Валиев Ю.Я. (TJ); Файзиев М.Р. (TJ).
(73) Институт химии имени В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан (TJ).

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА ИЗ ВЫСОКО-ЖЕЛЕЗИСТЫХ СИАЛЛИТОВ.**

(56) 1. А.с. 127500 (СССР). Способ очистки высоко-кремнистого глиноземсодержащего сырья от железа / А.А. Мантанян, В.А. Мартиросян, Н.У. Вардесерян, А.В. Запросян. – Опубл. в Б.И., 1986, №45.

2. А.с. 1081124 (СССР). Способ очистки алюминиевых руд от железа / М.Д. Кантемиров, В.С. Коган, А.С. Басов, О.В. Эстерло. – Опубл. в Б.И., 1984, №11.

3. А.С. 1668300 (СССР). Способ переработки низкокачественного глиноземсодержащего сырья / Б.Мирзоев, Х.Сафиев, А.К.Запольский, У.Мирсаидов. – Опубл. в Б.И., 1991, №29.

4. А.С. 1521718 (СССР). Способ очистки низкокачественного глиноземсодержащего сырья от железа/ Х.Сафиев, Б.Мирзоев, А.К.Запольский, У.Мирсаидов. – Опубл. в Б.И., 1989, №42.

(57) Изобретение относится в химической промышленности в области технологии неорганических веществ, в частности комплексной переработки высокожелезистого алюминий-содержащего минерального сырья.

Целью изобретения является двухстадийное хлорирование высокожелезистых сиаллитовых руд и повышение эффективности способа переработки за счет устранения недостатков, связанных с использованием для вскрытия газообразного хлора, а также расширение ассортимента получаемой из алюмосиликатного сырья товарной продукции.

Задача изобретения направлена на повышение степени извлечения оксидов алюминия (Al_2O_3) и железа (Fe_2O_3) в раствор.

Способ получения хлоридов алюминия и железа из высокожелезистых сиаллитов осуществляется двухстадийным хлорированием.

Двухстадийное хлорирование осуществляется следующим образом: на первой стадии сиаллит хлорируется без участия восстановителя (*первая стадия*) в температуре 650°С, где хлорируется оксид железа переходя в возгон 96.74% в виде хлорида железа, затем непрореагированный остаток смешивается в определенном соотношении с восстановителем – углем (*вторая стадия*) в массовом отношении 1:(30-50%), гранулируют и выдерживают при температуре около 110°С до постоянной массы и хлорируют при температуре - 800°С, в результате получают чистый продукт, содержащий хлорид алюминия с выходом 94.21%, а в остатке остается чистый аморфный кремнезем содержащий 98.27% SiO_2. Полученную пульпу в каждой стадии фильтруют, фильтрат упаривают и высушивают солей алюминия и железа.

Изобретение относится к химической промышленности, а именно к технологии неорганических веществ.

Известен способ очистки алюминиевых руд от железа путем восстановительно-сульфидированного обжига [1], хлорирования и возгонки хлорного железа. Изложены физико-химические свойства, области применения, препаративные и промышленные способы получения хлоридов. Рассмотрены теоретические основы хлорирования металлов, оксидов и природных соединений, специфические особенности синтеза отдельных хлоридов. Особое внимание уделено аппаратурно-технологическим вопросам промышленного производства хлоридов, усовершенствованию и созданию новых прогрессивных процессов. Учитывая широкое применение хлоридов в полупроводниковой технике, рассмотрены методы глубокой очистки хлоридов.

Известен, способ получения безводного хлорида алюминия из каолиновых глин [2].

Проведены исследования хлорирования нефелинового сиенита в присутствии стеблей хлопчатника в качестве восстановителя [3]. Изучено влияние различных факторов на разложение нефелиновых сиенитов хлором в присутствии стеблей хлопчатника и определены оптимальные условия проведения процесса.

К недостаткам описанных способов относятся необходимость использования в качестве восстановителя природный газ и стебель хлопчатника и, как следствие, необходимость в дорогостоящей герметичной аппаратуре, а также образование отходов в объемах, превышающих объемы исходного сырья, и необходимость организации их хранения. Использование природного газа предполагает транспортировку и организацию на месте переработки алюмосиликатной руды методом хлорного производства, что значительно усложняет и удорожает процесс. Кроме того, почти во всех способах предусматривается получение только одного товарного продукта – оксида алюминия.

Наиболее близким по назначению является способ хлорирования нефелиновых сиенитов в присутствии метана [4]. В данном способе авторы предлагают две стадии хлорирования: в первой стадии в качестве восстановителя применяется уголь, а во втором – природный газ. По первой стадии предварительно готовится шихта, состоящая из измельченной руды и угля, которая затем гранулируется и при оптимальных условиях хлорируется. Из результатов проведенных опытов следует, что полная вскрываемость нефелинового сиенита месторождения Турпи при хлорировании в присутствии природного газа в качестве восстановителя достигается при следующих условиях углероживания: температура - 850°С, расход газа – 120 мл/мин и длительность – 2 часа.

Вместе с тем, для осуществления известного способа переработки высококремнистого алюминийсодержащего сырья на всех стадиях, включая стадию вскрытия сырья, требуются значительные объемы водных растворов, и, соответственно, возникает необходимость их переработки.

Наиболее близкому аналогу присущи также все недостатки, связанные с необходимостью использования угля и природного газа (использование дорогостоящей аппаратуры, образование отходов в значительных количествах; необходимость организации управления и измерения температуры на месте переработки алюмосиликатного минерального сырья), что в целом существенно усложняет и удорожает процесс. Кроме того, при осуществлении способа также образуется смесь хлоридов алюминия и железа, также зола поступающая как отход производства в отвалы или в хвостохранилище.

Целью изобретения является двухстадийное хлорирование высокожелезыстых сиаллитовых руд и повышение эффективности способа переработки за счет устранения недостатков, связанных с использованием для вскрытия газообразного хлора, а также расширение ассортимента получаемой из алюмосиликатного сырья товарной продукции.

Двухстадийное хлорирование осуществляется следующим образом: на первой стадии сиаллит хлорируется без участия восстановителя, а на второй стадии непрореагированный остаток смешивается в определенном соотношении с восстановителем – углем, гранулируется и подвергается хлорированию газообразным хлором.

Способ двухстадийного хлорирования осуществляют следующим образом.

Техническое решение изобретения направлена на повышение степени извлечения оксидов алюминия (Al_2O_3) и железа (Fe_2O_3) в раствор.

Сущность изобретение заключается в том, что измельченную сиаллитовую руду до размера 0.1мм взвешивая, отбирали пробу и загружали в реактор хлорируется без участия восстановителя в температуре 650°С (первая стадия) в течение 1 часа (***первая стадия***) **фиг.1**. (Двухстадийное хлорирование высокожелезыстых сиаллитовых руд). После хлорирования в реакторе остается возгон хлоридов, представляющий собой в основном хлориды железа, которые промываются после процесса хлорирования.

Продукт хлорирования собирали в мерную колбу, растворяли водой. В растворе определяли содержание оксидов алюминия, железа и кальция по определенным методикам. Анализы показывают, что возгон состоит 96.740% из хлоридов железа. В результате получают продукт, который представляет собой хлорид железа и остатка (облагороженного каолинита).

Хлорид железо (хлорное железо)- средняя соль трехвалентного железа, на вид представляет собой мягкую кристаллическую массу ржаво-коричневато-черного цвета. Его используют как коагулянт для очистки воды, как катализатор в органическом синтезе, как протраву в процессе

окрашивания тканей, а также для приготовления железных пигментов и прочих солей железа. По сравнению с другими коагулянтами, в частности с сернокислым алюминием, этот продукт имеет важное преимущество – хлорид железа наделен высокой скоростью осаждения разнообразных примесей. В результате гидролиза хлорное железо образует малорастворимый гидроксид железа. В процессе его образования захватываются различные органические и неорганические примеси, образуя при этом рыхлые хлопья, которые легко удаляются из очищаемых стоков. Такие хлопья, плотностью 1001–1100 г/л и размером 0.5–3.0 миллиметров, имеют довольно большую поверхность с отличной сорбционной активностью. Для качественной очистки сточных вод на один кубический метр требуется 30 г хлорного железа. Установлено, что очистка вод хлорным железом уменьшает содержание растворимых примесей до 25 процентов, а нерастворимых до 95 процентов.

Вторая стадия хлорирования осуществляется следующим образом. Осадок представляет собой облагороженный каолинит, содержащий более 40% оксида алюминия. Далее непрореагированный остаток (осадок) после фильтрации и сушки (***вторая стадия***), смешивается в определенном соотношении с восстановителем – углем, в массовом отношении 1:(30-50%), гранулируют и выдерживают при температуре около 110°С до постоянной массы и хлорируют при оптимальной температуре 800°С в течении часа. В результате чего получают чистый продукт, содержащий хлорид алюминия. Предлагаемое массовое отношение сиаллита к восстановителю близко к стехиометрическому расчету и определяется качественным и количественным составом перерабатываемой руды.

После окончания процесса реактор тщательно промывали горячей подкисленной водой и собирали в стакан и фильтрованием отделяли от остатка. Из аликвотной части раствора определяли степень извлечения оксида алюминия.

При этом хлорируется только оксид алюминия со степенью извлечения 94.21% (2.89 г).

Таким образом преимуществом данного способа от существующих в том, что во первых степень извлечения оксидов высокая, во вторых оксиды получают раздельно с особой чистотой.

Пример 1. В качестве исходного алюминий-содержащего сырья используют сиаллит содержащий, мас.%: Al_2O_3 – 30.05; Fe_2O_3 – 13.9; FeO – 0.29; SiO_2 – 39.8; TiO_2 – 0.95; CaO – 0.56; K_2O – 0.4; Na_2O – 0.1; H_2O – 1.0; $H_2O_{крист.}$ – 12.0, который измельчают до определенного размера и хлорируют (с расчетным количеством хлора) при температуре 650°С (первая стадия) где получен образец хлорида железо, на вид представляет собой мягкую кристаллическую массу ржаво-коричневато-черным оттенком в количестве 1.370 г.

Остаток от первой стадии представляет собой облагороженный каолинит, содержащий более 40% оксида алюминия, которую смешивают с (расчетным количеством) 1:(30-50%), гранулируют и выдерживают при температуре около 110°С до постоянной массы (вторая стадия). Затем реакционную массу хлорируют при температуре 800°С в течении часа. Полученный хлорид алюминия промывают из реактора и остаток выщелачивают водой из расчета Т:Ж=1:3 при перемешивании до растворения хлорида алюминия из остатка.

Таким образом, из 10 г сиаллитовой руды получают 2.89 г хлорида алюминия, 3.95 г диоксида кремния и 0.75 г неразложившегося осадка. При этом установлено, что некоторые примеси остаются в осадке, по данным элементного анализа составляет 7.2%, т.е. они тоже является товарным продуктом.

Образец хлорида железа имеет состав (массовая доля, %):

Оксид алюминия – 1.6
Нерастворимый остаток в воде – 0.468
Железо в перерасчете на оксид железа – 20.715
Мышьяк в перерасчете на оксид мышьяка - не обнаружен
Извлечение оксида железа в раствор составило 96.74%.

Образец хлорида алюминия имеет состав (массовая доля, %):

Оксид алюминия – 22.581
Нерастворимый остаток в воде – 0.75
Железо в перерасчете на оксид железа – 0.197
Мышьяк в перерасчете на оксид мышьяка - не обнаружен
Извлечение оксида алюминия в раствор составило 94.21%.

Образец оксида кремния имеет состав (массовая доля, %):

Оксид алюминия – 0.427
Нерастворимый остаток в воде – 0.75
Железо в перерасчете на оксид железа – 0.197
Мышьяк в перерасчете на оксид мышьяка - не обнаружен
Извлечение оксида алюминия в раствор составило 94.21%.

Пример 2. Навеску сиаллитовой руды массой 10 г, имеющего состав, указанный в примере 1, хлорируют при температуре 750-800°С в течение 1 часа и промывают горячей дистиллированной водой и пульпу фильтруют. Фильтрат повторно фильтруют, и раствор направляют на кристаллизацию. Шлам на фильтре промывают горячей водой. Из аликвотной части определяют степень извлечения оксидов по известной методике **фиг.2.** (Комплексное хлорирование высокожелезыстых сиаллитовых руд).

Полученная смесь хлоридов алюминия и железа подвергается селективному разделению по способу, предложенному примеру 1.

Главным условием эффективного применения данного способа является строгое соблюдение весового отношения хлоридов примесей к хлориду алюминия в смеси.

Смесь хлоридов после первой и второй ступени коррекции pH, подвергают термическому разложению при 300-350°С.

Извлечение оксида алюминия в раствор составляет 98-99%.

Полученный осадок гидроксида алюминия отделяют от маточного раствора, кальцинируют и получают стандартный металлургический глинозем. Шлам, выделенный после щелочного выщелачивания и состоящий, в основном, из гидроксидов железа, может быть переработан в хлориды железа (применяемые как коагулянт) воздействием соляной кислоты, или в оксиды (применяемые как красный железооксидный пигмент) – термическим разложением шихты. Непрохлорированный остаток может применяться как сырье для производства стекла и строительных материалов.

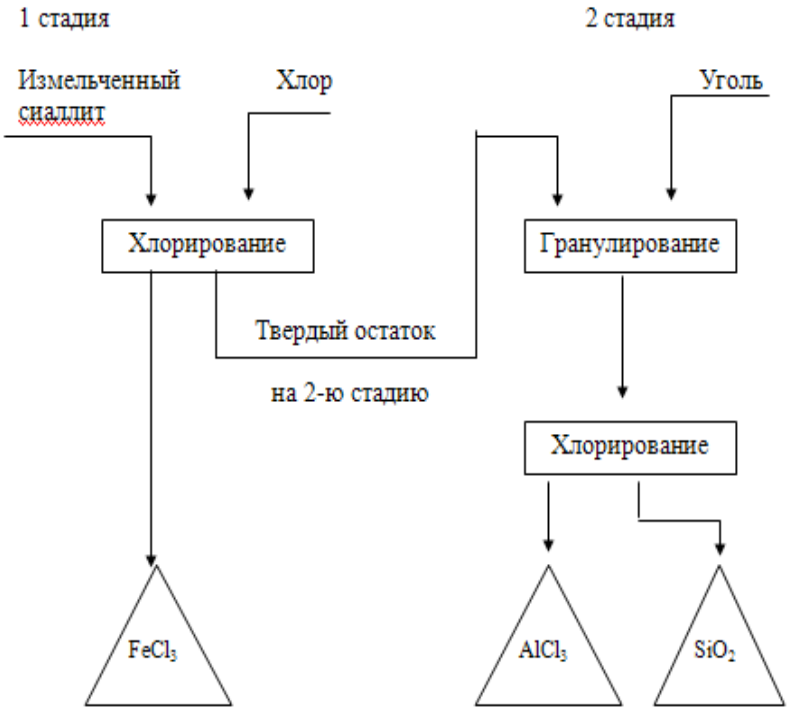
Формула изобретения

Способ получения хлоридов алюминия и железа из высокожелезистых сиаллитов, включающий подготовку шихты, измельчение руды, гранулирование и двухстадийное хлорирование алюмосиликатного сырья, **отличающийся тем, что** на первой стадии сиаллитовую руду измельчают до определенного размера частиц, помещают в реакторе, и хлорируют без восстановителя при температуре 650°С и получают 96.74% хлорида железа, далее на второй стадии непрореагированный остаток после фильтрации и сушки, смешивают в определенном соотношении с восстановителем – углем, в массовом отношении 1:(30-50%), их гранулируют и выдерживают при температуре около 110°С до постоянной массы и хлорируют при оптимальной температуре 800°С в течении 1 ч, и получают продукт, содержащий 94.21% хлорид алюминия.

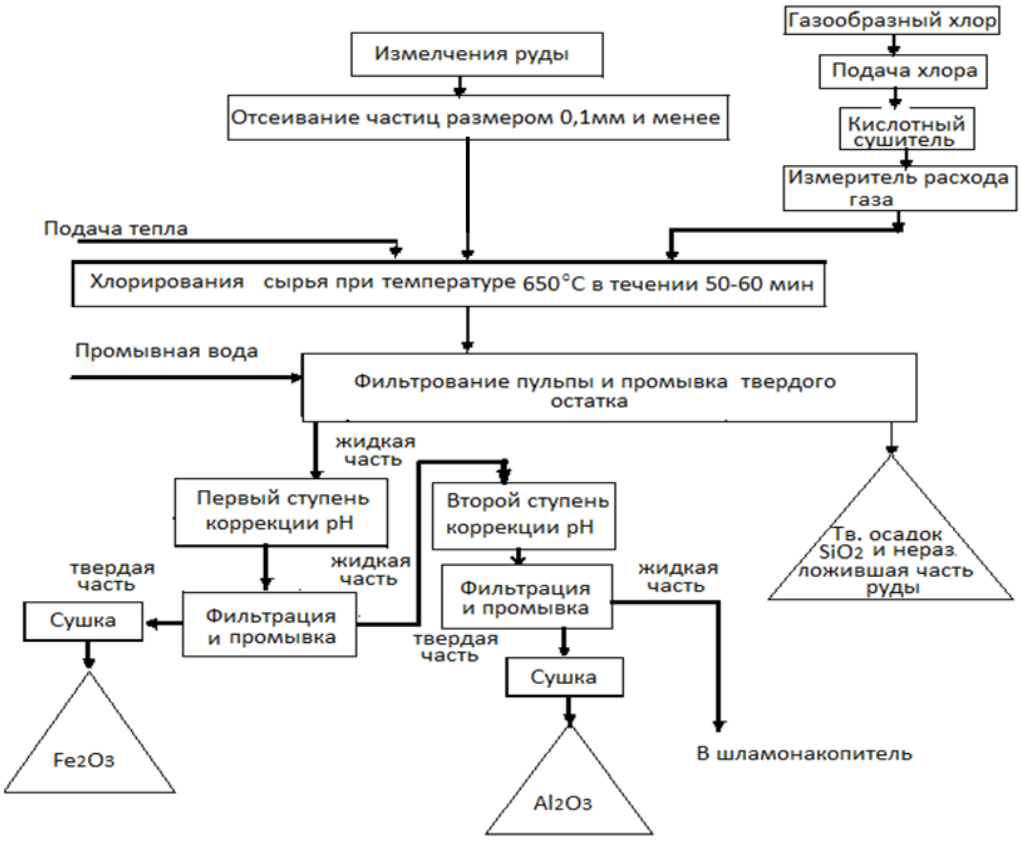
Компьютерный набор: Фатхуллаева М.С.

Заказ Тираж Подписное
Национальный патентно-информационный центр РТ734042, г. Душанбе,
ул. Айни, 14а

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА ИЗ ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТЫХ СИАЛЛИТОВ



Фиг.1



Фиг.2.