



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2301785
(22) 19.01.2023
(46) Бюл. 194, 2023
(71)(73) Усмонов Муҳаммадсалим Бозорович.
(72) Усмонов М.Б. (TJ); Умаралии С. (TJ); Мухторов
П.А. (TJ); Мухиддинов Ш.Б. (TJ); Урозова С.А. (TJ).
(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИРАБИЛИТА ИЗ
ЖИДКИХ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРО-
ИЗВОДСТВА**
(56) Здановский А.Б. Галлургия. Л., «Химия», 1972,
С.501.
Способ получения сульфата калия и сульфата натрия
(варианты). Патент РФ 2176218 С2
Способ получения мирабилита или эпсомита из при-
родных рассолов. SU 1430347 А1.
(57) Изобретение относится к способам переработки
полиминеральных жидких отходов технического
сырья криолита алюминиевого производства.
Цель изобретения является получение мирабилита из
жидких отходов промывки технического криолита
алюминиевого производства.
Поставленной цели достигается путем переработки
натрий содержащих полиминеральных таких отходов

2

путем растворение и насыщение с помощью вспомога-
тельных реагентов и перекристаллизации мирабилита
после равновесной фаз.
Сущность изобретения заключается в том, что путем
переработки жидких промывных отходов техническо-
го сырья криолита методом выщелачивания проводят
отделение твердых остатков и их возвращения на рас-
творение исходного маточного раствора, и промыва-
ние фильтрата с водой при комнатной температуре.
При перемешивании смесь отходов используют маг-
нитный аппарат PD-09 в течение от 50 – 100 часов,
температуры процесса опыта измеряют с помощью
контактного термометра с точностью $\pm 0,1$ оС. Для вы-
деления твердого мирабилита из смесей был принят
метод вакуумной фильтрации с помощью воронки
Бюхнера, колбы Бунзена и вакуумный насос. Осадок
промывали 96% - ым этиловым спиртом и его высу-
шивали при 120оС в сушильном шкафе.

Изобретение относится к способам переработки полиминеральных жидких отходов технического сырья криолита алюминиевого производства.

В жидких отходах технического сырья криолита содержится в определенных количествах сульфат и фторсодержащие соли натрия и кальция. Состояние равновесной фазы такого состава веществ в определенных условиях можно определить из жидких отходов регенерационных вод при условии утилизации криолита. Процесс кристаллизации и растворимости этих солей жидких отходах данного производства на основе закономерности равновесных фаз шестикомпонентных систем и систем составляющих пяти – четырехкомпонентных систем.

Известны различные способы получения сульфата натрия из гидратированных источников сульфата натрия. Сульфат натрия коммерческих сортов высокого качества обычно получают из глауберовой соли ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Залежи натуральной глауберовой соли ("мирабилита") встречаются в зонах холодного климата. Глауберова соль может быть также получена охлаждением природного рассола, раствора, полученного в результате добычи раствора, или технологического потока. Охлаждение выполняют в бассейнах или в кристаллизаторах (с поверхностным охлаждением или с охлаждением под вакуумом) [1]. Безводный сульфат натрия обычно получают из глауберовой соли испарительной кристаллизацией в многокорпусном испарителе или в испарителе с механической рекомпрессией паров, дегидратацией в сушильном барабане или плавлением с последующим высаливанием хлоридом натрия.

Однако получение сульфата натрия является процессом, приносящим невысокую прибыль, даже когда хлорид натрия, полученный в качестве побочного продукта, может быть продан. Многостадийные процессы, описанные выше, являются дорогостоящими с точки зрения капиталов- и энергозатрат.

Другим недорогим источником сульфата натрия является водный сульфат натрия. Однако соотношение воды и сульфата натрия в водном сульфате натрия выше, чем соотношение воды и сульфата натрия в глауберовой соли. Таким образом, проблема избытка воды значительно усложняется. Поэтому циклические способы с использованием в качестве сырья водного сульфата натрия до настоящего времени не разработаны.

Таким образом, существует большая потребность в разработке, и было бы очень выгодно располагать способом получения сульфата калия из сульфата натрия, который был бы более эффективным и более экономичным, чем известные способы.

Известны многие способы химической переработки полиминеральных руд, такие как выщелачивание и в последствие применение физико-химического метода флотации для твердых остатков, повторное выщелачивание твердого остатка, а также физический цикл перекристаллизации [2].

Однако, на такие поэтапные переработки полиминеральных источников требуется много времени, а также сложных технологических схем.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому эффекту является способ

получения мирабилита путем растворения испытуемой пробы в горячих оборотных щелоках, затем при охлаждении отделяя остаток, его фильтрат обрабатывали большим количеством воды при комнатной температуре с целью выделения мирабилита [3].

Недостатками этого способа являются невысокий выход вещества и большой расход растворителя.

Целью изобретения является получение мирабилита из жидких отходов промывки технического криолита алюминиевого производства.

Поставленная цель достигается путем переработки натрий содержащих полиминеральных жидких отходов путем растворения и насыщения с помощью вспомогательных реагентов и перекристаллизации мирабилита после равновесной фазы.

Для осуществления данного изобретения используется простой физический метод переработки пробы жидких отходов путем растворения и насыщения для получения испытуемого маточного раствора, в дальнейшем перемешивание и перекристаллизация. Сущность изобретения заключается в том, что путем переработки жидких промывных отходов технического сырья криолита методом выщелачивания проводят отделение твердых остатков и их возвращения на растворение исходного маточного раствора, и промывание фильтрата с водой при комнатной температуре. Для переработки пробы отходов производство алюминия были проведены сравнительные опыты при 0°C и 25°C в течение от 50 до 100 часов. При перемешивании смесь отходов используют магнитный аппарат PD-09 в течение от 50 – 100 часов, температуры процесса опыта измеряют с помощью контактного термометра с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Кристаллизация твердых фаз контролировали с помощью микроскопа марки «ПОЛАМ-Р 311». После установления последнего равновесия состояние твердых фаз, его фотографировали с аппаратом «SONY- DSC-S500». Для выделения твердого мирабилита из смесей был принят метод вакуумной фильтрации с помощью воронки Бюхнера, колбы Бунзена и вакуумный насос. Осадок промывали 96% - ым этиловым спиртом и его высушивали при 120°C в сушильном шкафу.

Химический анализ данной пробы полиминеральных отходов до начала испытания показал, что в его составе количество ионов натрия кальция содержится $\text{Na}+0,25\text{мг/л}$, $\text{Ca}2 + 7,2 \text{ мг/л}$, $\text{SO}_4^{2-} - 1100 \text{ мг/л}$ и $\text{F} - 0,60 \text{ мг/л}$. С целью приготовления нового испытуемого маточного раствора были использованы следующие реагенты: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.); NaF (ч); CaF_2 (ч); $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.).

Четырехкомпонентной системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ является составной частью относительно сложной шестикомпонентной $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ системы.

Из диаграммы растворения состояния системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ видно, что при 0°C (Фиг.1.) мирабилит сопредельничает (граничит) с фазами гипса и виломита. Из результатов эксперимента стало ясно, что в невариантных точках трехкомпонентной поверхности, мирабилит обладает способностью отдельно быстрее осаждаться, оставляя свой граничные фазы гипса и виломита. При этом пере кристаллизу

ется 4,76 г чистого мирабилита без следов гипса и виломита.

Далее с целью получения большого количества мирабилита из этого полиминерального отхода (подобным методом в таком же количестве) был проведен опыт при 250С. Из диаграммы растворения четырехкомпонентной системы натрий, кальций содержащих испытуемого система, при повышении температуры до 250С (Фиг. 2) видно что, действие тепла приводит к изменению фазового баланса, то есть строение диаграммы вышеуказанной системы, в котором мирабилит сопредельничает (граничит) с новыми фазами – шейерит и глауберит. Результат осаждения мирабилита из такой новой фазы, его количество равняется 34 г/моль, а при перекристаллизации его количество стало равно 29,4 г данной соли (разность 34 – 4,76).

Предлагаемый метод является более эффективным из – за простоты метода и применяемого технического аппарата.

Пример 1.

10 кг технического отхода маточного раствора производств имеющих в состав сульфатов, фторидов натрия и кальция переработали при 00С, в течение 50 часов с помощью щелокам по известному методам. Затем путем концентрирование пульпу, осветляли насыщенный щелок от остаток. Количество остаток переходящих в состав раствор равно на 3,2360 кг, содержание количество ионов в нём %: Na+ 0,25;

Ca2+ 7,2; SO42 – 11,00 и F – 0,60. После осветление пульпы с помощью раствора этилового спирта и фильтрации, образовалась 5,18 кг нерастворимого-осадка и образуется 1,944 дополнительного растворимого полиминерала в котором содержание ионов в%: Na+ 1,002; Ca2+ 0,043; SO42 – 0,043 и F – 0,488. В конце испытание чистый щелок возвращают в цикл повторное переработки. Общие количеств извлеченные мирабилита из отходов полиминерала составляет 51,8%.

Пример 2.

15 кг технического отхода маточного раствора производств имеющих в состав сульфатов, фторидов натрия и кальция переработали при 250С, в течение 50 часов с помощью щелокам по известному методам. Затем путем концентрирование пульпы, осветляли насыщенный щелок от остаток. Количество остаток переходящих в состав раствор равно на 4,53 кг, содержание количество ионов в нём %: Na+ 0,9; Ca2+ 0,56; SO42 – 1,55 и F – 1,65. После осветление пульпы с помощью раствора этилового спирта и фильтрации, образовалась 5,55 кг нерастворимого-осадка и образуется 4,92 дополнительного растворимого полиминерала в котором содержание ионов в %: Na+ 3,78; Ca2+ 0,055; SO42 – 6,66 и F – 0,54. В конце испытание чистый щелок возвращают в цикл повторное переработки. Общие количеств извлеченные мирабилита из отходов полиминерала составляет 63%.

Таблица 1

Растворимость в узловых (инвариантных) точках системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 0°С

№ точек	Состав жидкой фазы, масс. %					Фазовый состав осадков
	Na ₂ SO ₄	NaF	CaSO ₄	CaF ₂	H ₂ O	
e ₁	4,76	-	-	-	95,240	Мб
e ₂	-	3,57	-	-	96,43	Во
e ₃	-	-	0,210	-	99,79	Гп
e ₄	-	-	-	0,19	99,81	Фо
E_1^3	2,45	3,36	-	-	94,19	Во + Мб
E_2^3	3,25	-	0,210	-	96,65	Мб + Гп
E_3^3	-	-	0,16	0,33	99,51	Гп+Фо
E_4^3	-	2,52	-	0,0210	97,45	Во + Фо
E_1^4	4,9	2,51	-	0,8	91,8	Мб+Во + Фо
E_2^4	4,2	-	2,9	1,6	91,3	Мб+Гп+Фо

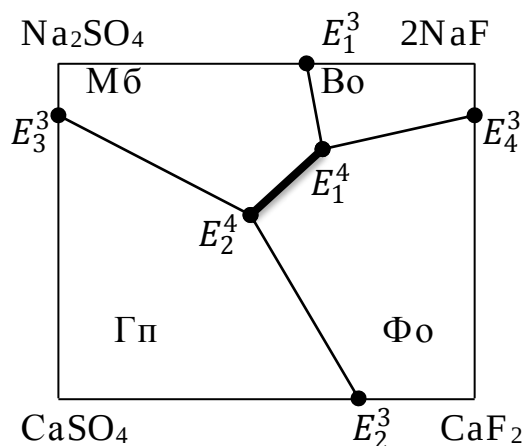
Таблица

2

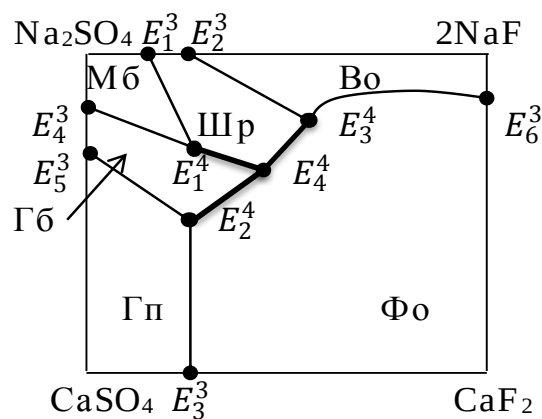
Растворимость в узловых (инвариантных) точках системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25⁰C

№ точек	Состав жидкой фазы, масс. %					Фазовый состав осадков
	Na ₂ SO ₄	CaSO ₄	NaF	CaF ₂	H ₂ O	
e ₁	21,71	-	-	-	78,29	Мб
e ₂	-	0,219	-	-	99,78	Гп
e ₃	-	-	3,77	-	96,23	Во
e ₄	-	-	-	0,052	99,94	Фо
<i>E₁³</i>	21,75	0,197	-	-	78,05	Мб+Гб
<i>E₂³</i>	25,87	0,188	-	-	73,94	Гп + Гб
<i>E₃³</i>	-	-	1,15	0,033	98,81	Во+Фо
<i>E₄³</i>	8,67	-	2,35	-	88,98	Во + Шр
<i>E₅³</i>	24,34	-	0,38	-	75,28	Шр+Мб
<i>E₆³</i>	-	0,374	-	0,215	99,41	Гп+Фо
<i>E₁⁴</i>	2,84	0,123	1,74	-	95,27	Мб+Гб+Шр
<i>E₂⁴</i>	1,87	0,024	-	0,080	98,026	Гб+Гп+Фо
<i>E₃⁴</i>	1,12	-	2,31	0,020	96,55	Шр+Во+Фо
<i>E₄⁴</i>	2,83	0,107	5,18	0,029	91,85	Гб +Шр+Фо

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИРАБИЛИТА ИЗ ЖИДКИХ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА



Фиг. 1



Фиг. 2

Формула изобретения

Способ получения мирабилита, включающий переработку жидкого технического сырья производство алюминия методом выщелачивания, отличающийся тем, что в качестве технического сырья используют отходы криолита, которые растворяют перемешиванием в щелоках при температуре 0оС и 25оС в течение 50-100 часов, затем проводят отделение твёрдых остатков с последующим возвращением их на растворение в исходного маточного раствора, перемешивают и кристаллизуют твердые фазы, затем методом вакуумной фильтрации выделяют твердый ми-

рабилит из смесей, осадок промывают 96% - ным этанолом и его высушивают при температуре 120оС в сушильном шкафе.

Способ по пункту 1, отличающийся тем, что перемешивание раствора осуществляют с помощью магнитного аппарата PD-09, содержащий контактный термометр, контролирующий температурный режим опыта с точностью $\pm 0,1$ оС.

Способ по пункту 1, отличающийся тем, что кристаллизации твёрдых фаз раствора контролируют с помощью микроскопа марки «ПОЛАМ-Р 311».

Компьютерный набор: Алиева Л..

Заказ	Тираж	Подписное
Национальный патентно-информационный центр РТ 734042, г. Душанбе, ул. Айни, 14а		