



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

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

1

(21) 2502102

(22) 22.05.2025

(46) Бюл. 228, 2026

(71) Маматов Эргаш Джумаевич (TJ)

(72) Маматов Э.Дж. (TJ); Ходжаев И.И. (TJ); Валиев Ю.Я. (TJ); Джафаров Б.А. (TJ)

(73) Маматов Эргаш Джумаевич (TJ)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА ИЗ
КАОЛИНА**

(56)

1 .Пат. ⁽⁹⁾ РФ ⁽¹¹⁾ 2554136⁽¹³⁾ C2. Способ получения глинозема. Сенюта А.С., Панов А.В. Общество с ограниченной ответственностью "Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр. Опубликовано: 27.06.2015. Бюл. № 18.

2 .Пат. ⁽⁹⁾ РФ ⁽¹¹⁾ 2647041⁽¹³⁾ C1. Способ получения металлургического глинозема. Сенюта А.С., Панов А.В., Мильшин О.Н., Слободянюк Э.А., Смирнов А.А. Общество с ограниченной ответственностью "Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр. Опубликовано: 13.03.2018. Бюл. № 8.

3 .Пат. ⁽¹⁹⁾ РФ ⁽¹¹⁾ 25 70077(13) C2. Способ получения глинозема. Сенюта А.С., Панов А.В., Сусс А.Г., Дамаскин А.А. Общество с ограниченной ответственностью "Объединенная Компания РУСАЛ Инженернотехнологический центр. Опубликовано: 10.12.2015. Бюл. № 34.

4 .Справочник металлурга по цветным металлам. Производство глинозема. М.: Металлургия, 1970, С. 236-237.

5 .Eisner D., Jenkins D.H. and Sinha H.N. Alumina via hydrochloric acid leaching of high silica bauxites - process development. Light metals, 1984, p. 411426.

6 .Пат. ⁽¹⁹⁾ РФ ⁽¹¹⁾ 2360865⁽¹³⁾ C1. Способ переработки бокситов на глинозем. Логинова И.В., Логинов Ю.Н., Чайкин Л.И., Молочков А.А. Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский государственный технический университет-УПИ". Опубликовано: 10.07.2009 Бюл. № 19.

7 .Пат. ⁽¹⁹⁾ РФ ⁽¹¹⁾ 2 705 07 Г¹-^ C1. Способ

2

получения металлургического глинозема кислотно-щелочным способом. Тарасов В.П., Наливайко А.Ю., Пак В.И., Иванов М.А., Киров С.С., Кондратьева Е.С., Божко Г.Г. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС". Опубликовано: 01.11.2019. Бюл. №31.

(57) Изобретение относится к металлургии, в частности к комбинированным способам получения глинозема и может быть использовано при переработке низкокачественного высококремнистого алюминийсодержащего сырья.

Для получения чистого металлургического глинозема с начало проводят обезжелезивание каолина, выщелачивая раствором соляной кислоты в атмосферных условиях (в динамическом режиме) при температуре 75-85°C в течение 20-30 минут, фильтрацию полученной пульпы при температуре 35-45°C, разделение хлорида железа из железохлоридного раствора абгазной соляной кислотой, отфильтровывают пульпу после кристаллизации, полученного тетрагидрата хлорида железа сушат до постоянной массы. Для получения глинозема, очищенного каолинита перемешивают с содой и известняком в соотношении (обезжелезненный каолин:сода:известняк) 1:0.5:1 спекают при температуре 900-950°C и продолжительности 60 минут. Полученную спек, измельчают и выщелачивают раствором едкого натра для превращения оксида алюминия в алюминат натрия. Алюминатный раствор после выщелачивания отделяют от нерастворившегося осадка фильтрованием, карбонизируют и направляют на декомпозицию для осаждения гидроксида алюминия, далее гидроксид алюминия подвергают кальцинации при температуре 1000-1200°C для получения качественного металлургического глинозема. Изобретение позволяет повысить качество и чистоту металлургического глинозема, снизить энергозатраты при его получении.

Изобретение относится к металлургии, в частности к комбинированным способам получения глинозема и может быть использовано при переработке низкокачественного высококремнистого алюминийсодержащего сырья.

Известен способ получения глинозема [1], включающий предварительный обжиг исходного алюминийсодержащего сырья, выщелачивание исходного сырья соляной кислотой, высаливание хлорида алюминия методом насыщения осветленного хлоридного раствора обгазной соляной кислотой, обработку осажденного хлорида алюминия водным аммиаком, термическое разложение образовавшегося осадка и пирогидролит маточного раствора.

К недостаткам данного способа относятся необходимость предварительного обжига исходного сырья с хлоридом аммония перед выщелачиванием, низкое извлечение оксида алюминия в раствор при выщелачивании, а также использование энергозатратных операций пирогидролита раствора после высаливания и многостадийной упаривании раствора хлористого аммония.

Известен способ получения глинозема [2], включающий измельчение алюмосодержащего сырья, автоклавное выщелачивание сырья соляной кислотой, фильтрацию хлоридной пульпы с получением кремнеземного осадка и осветленного хлоридного раствора, кристаллизацию гексагидрата хлорида алюминия из осветленного хлоридного раствора, кальцинацию гексагидрата хлорида алюминия с получением чернового глинозема, выщелачивание чернового глинозема щелочными растворами, декомпозицию алюминатного раствора, кальцинацию гидроксида алюминия.

К недостаткам данного способа относятся разработка оптимальных режимов технологии для определенного типа сырья постоянного состава, заключающаяся в неопределенности температурных, временных и других интервалов основных переделов технологии, препятствующая получению стабильного потока целевого продукта требуемого качества в случае варьирования характеристик исходного сырья, а также низкая степень чистоты получаемого глинозема. Помимо этого, температура кальцинации кристаллов гексагидрата хлорида алюминия, равная 600°C, является причиной повышенного содержания хлора в черновом глиноземе, что приводит к сильному загрязнению оборотного щелочного раствора при последующем выщелачивании чернового глинозема которое приводит, к дополнительным затратам на очистку оборотного раствора от примесных солей.

Известен способ получения глинозема [3], включающий выщелачивание алюминийсодержащего сырья соляной кислотой, образование кристаллов гексагидрата хлорида алюминия методом выпаривания хлоридного раствора и термическое разложение кристаллов гексагидрата хлорида алюминия. При этом операцию кристаллизации проводят с добавлением хлорида кальция при отношении массы хлорида кальция к

расчетной массе глинозема в осветленном растворе, равном 2-4 в присутствии затравочных кристаллов гексагидрата хлорида алюминия со средним размером частиц 250-500 мкм.

К недостаткам данного способа относятся низкое извлечение оксида алюминия в раствор и чистота получаемого глинозема, обусловленное значительными потерями оксида алюминия при выщелачивании и сложность технической реализации процесса кристаллизации хлорида алюминия с применением выпаривания хлоридного раствора в присутствии затравки.

Известен солянокислотный способ получения глинозема [4] путем кислотной обработки предварительно обожженного сырья, выпаривания осветленного хлоридного раствора с кристаллизацией шестиводного хлорида алюминия ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) с последующей кальцинацией его до оксида, который в виду значительного содержания железа и других примесей (за исключением кремния) назван авторами «черновым глиноземом». Далее этот промежуточный продукт перерабатывался по традиционной щелочной схеме Байера для удаления железа и получения глинозема металлургического качества. К недостаткам данного способа получения глинозема относятся сложность технологической схемы, высокие энергозатраты при ее реализации, попадание хлоридов из кислотного цикла в щелочной и связанные с этим дополнительные потери щелочи, достигавшие 36-37 кг/т глинозема. По перечисленным причинам этот способ не нашел применения в промышленности.

Известен способ получения глинозема [5] из высококремнистых бокситов через солянокислотное выщелачивание, включающий обжиг алюминийсодержащего сырья при температуре до 700°C, обработку его соляной кислотой, высаливание хлорида алюминия путем насыщения осветленного хлоридного раствора газообразным хлористым водородом, кальцинацию хлорида алюминия для получения оксида алюминия и пирогидролит маточного раствора с возвратом хлористого водорода на стадии кислотной обработки и высаливания. Согласно этому способу шестиводный хлорид алюминия выделялся из раствора путем высаливания газообразным хлористым водородом, что позволило упростить технологическую схему, отказаться от процесса Байера и снизить энергозатраты. Однако содержание примесей в конечном продукте, особенно, хлора, железа и фосфора, содержание которого в 2-3 раза превышало допустимые для металлургического глинозема пределы. К недостаткам данного способа следует также отнести энергозатратный прием поддержания водного баланса в технологическом цикле путем однократного испарения оборотной воды при пирогидролите хлорного железа и прочих примесных хлоридов.

Известен также способ переработки бокситов на глинозем по параллельной схеме Байер-спекание [6], которое включают в ветви Байера дробление и последующий размол боксита в оборотном растворе,

автоклавное выщелачивание, сгущение пульпы с получением алюминатного раствора и красного шлама, промывку красного шлама, декомпозицию алюминатного раствора с получением гидроокиси алюминия и маточного раствора, выпарку маточного раствора с получением оборотного раствора, кальцинацию гидроокиси алюминия с получением глинозема. В ветви спекания включает подготовку шихты, спекание шихты с получением спека и пыли, выщелачивание полученного спека с получением алюминатного раствора, содержащего кремнезем, и красного шлама. Пыль после операции спекания направляют на операцию размола боксита в оборотном растворе. Пыль после операции спекания шихты смешивают с оборотным раствором и направляют на операцию размола боксита в виде пульпы либо в сухом виде. Хотя изобретение позволяет повысить извлечение глинозема в ветви Байера и снизить содержание щелочи в красном шламе.

Недостатком данного способа является недостаточно высокое извлечение глинозема в ветви Байера, присутствие оксидов железа в руде и высокое содержание щелочи в красном шламе.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту к предлагаемому изобретению является способ получения металлургического глинозема [7], для получения глинозема выщелачивают каолиновых глин соляной кислотой в автоклаве в течение 60-180 мин при температуре 130- 190°C, фильтрование пульпы после выщелачивания при температуре 55- 75°C, через осветленный алюмохлоридный раствор пропускают газообразный хлороводород для кристаллизации гексагидрата хлорида алюминия. Полученные кристаллы подвергают кальцинации при температуре 700-900°C с получением чернового глинозема. Черновой глинозем направляют на двухстадийное выщелачивание: первую стадию выщелачивания проводят при атмосферном давлении, температуре 90-115°C в течение 60-140 мин., а вторую стадию выщелачивания проводят в автоклаве при давлении 5-15 бар, температуре 130-180°C и продолжительности процесса 60-140 мин. Алюминатный раствор после выщелачивания отделяют от нерастворившегося осадка и направляют на осаждение гидроксида алюминия, который подвергают кальцинации при температуре 1000-1200°C.

Недостатком способа по прототипу относятся низкое извлечение алюминия в раствор, хотя позволяет получить большую степень чистоты получаемого глинозема по сравнению с использованием автоклавного выщелачивания, также обусловлен значительными потерями алюминия при выщелачивании и сложностью технической реализации процесса двухстадийного выщелачивания чернового глинозема щелочными растворами в атмосферных и автоклавных условиях, в сочетании с декомпозицией полученного алюминатного раствора с последующей кальцинацией гидроксида алюминия.

Технической задачей предлагаемого

изобретения является повышение извлечения глинозема и снижение использования щелочи в процессе разложения.

Технический результат предлагаемого изобретения направлен на повышение эффективности разложения каолина за счет увеличения извлечения железа в железохлоридный раствор до 98,7-99,4% путем солянокислотного выщелачивания и улучшение качества получаемого глинозема до 99,52%, **Фиг.2.**

Указанный технический результат достигается тем, что получение металлургического глинозема производят способом, включающим обезжелезивание каолиновых глин, выщелачивая раствором соляной кислоты в атмосферных условиях (т.е. в динамическом режиме) при температуре 80-85°C в течение 20-30 минут, фильтрацию полученной пульпы при температуре 35-45°C, разделение хлорида железа из железохлоридного раствора аммиаком, фильтрацию пульпы после кристаллизации, кальцинацию тетрагидрата хлорида железа следующим химическим составом, результаты исследования приведены в таблице 1.

При этом, выщелачивание каолиновых глин в динамическом режиме производят 5-10%-ной соляной кислотой, где в твёрдом остатке получили белую тонкодисперсную порошкообразную массу. Исследуя её химический состав и структуру, применяя рентгенофазовый и химический анализ, определили, что она является очищенным каолином, результаты анализа приведены в таблице 2.

Далее для получения глинозема, очищенного каолина перемешивая с содой и известняком в соотношении (обезжелезненный каолин: сода: известняк) 1:0.5:1 спекали при температуре 900-950°C. Полученную спек измельчали и выщелачивали раствором щелочи, провели фильтрацию пульпы после выщелачивания, для осаждения гидроксида алюминия провели декомпозицию алюминатного раствора и кальцинацию гидроксида алюминия с получением качественного металлургического глинозема.

Также, разложение каолиновой глины осуществляется следующим образом, с начало проводят обезжелезивание каолиновой глины при атмосферном давлении - температуре 75-85°C и продолжительности 30- минут, Обезжелезненную руду перемешивают с содой и известняком и спекают - при температуре 900-950°C и продолжительности 60 минут.

Применение такого способа разложения каолиновой глины соляной кислотой и щелочным раствором в атмосферных условиях, в сочетании с декомпозицией полученного алюминатного раствора и последующей кальцинацией гидроксида алюминия позволяет получить большую степень чистоты получаемого глинозема по сравнению с использованием автоклавного выщелачивания и сократить энергозатраты на их передел.

Интервалы температуры 75-85°C и продолжительности 30-60 минут солянокислотного выщелачивания каолиновых глин обусловлены тем,

что при температуре ниже 70°C и продолжительности менее 30 минут процесс характеризуется присутствием оксида железа в руле, т.е. руда не очищается от оксида железа, а проводит разложение выше температуры 85°C и продолжительности более 60 минут не имеет смысла, потому что максимальное извлечение железа в раствор происходит при температуре до 85°C и продолжительности 30-40 минут.

Интервал концентрации соляной кислоты при обезжелезивании каолиновых глин 5-10% обусловлен тем, что при концентрации кислоты меньше 15% процесс характеризуется низким извлечением алюминия в раствор. Увеличение концентрации соляной кислоты выше 10% может способствовать сокращению срока эксплуатации и на коррозионную стойкость оборудования.

Интервал температуры при фильтрации пульпы 35-45°C после обезжелезивания обусловлен тем, что при температуре ниже 35°C процесс характеризуется низкой производительностью, а увеличение температуры фильтрации выше 80°C способствует гелеобразованию кремниевой кислоты и сжатию структурной сетки геля, что приводит к увеличению удельного сопротивления осадка и уменьшению производительности фильтрования.

Интервал температуры при кальцинации гидроксида алюминия 1000-1200°C обусловлен тем, что при температуре ниже 1000°C полученный глинозем не отвечает требованиям, предъявляемым к металлургическому глинозему. При температуре кальцинации выше 1200°C наблюдается повышенное содержание α -фазы в глиноземе, что может негативно сказываться на последующем получении металлического алюминия электролизом.

Способ поясняется чертежами, где на **Фиг.1** представлена принципиальная технологическая схема получения глинозема из каолина, на **Фиг.2** представлена рентгенограмма глинозема Al_2O_3 ,

полученного из каолина.

Пример осуществления изобретения. В реактор подают обратную соляную кислоту заданной концентрации и подготовленную навеску каолина. Нагрев реакционной смеси до заданной температуры осуществляют подачей теплоносителя в рубашку реактора с помощью термостата. Разложение ведут строго по расчету стехиометрии и установленной температуры и времени. После окончания процесса прореагировавшую смесь направляют на фильтрацию для отделения железохлоридного раствора от

нерастворившегося осадка - каолина. Далее через осветленный раствор пропускают газообразный хлороводород для выделения из раствора кристаллов хлорида железа. Выделившиеся кристаллы отделяют от маточного раствора, прокаливают и получают тетрагидрата хлорида железа. Полученный обезжелезненный каолин перемешивая с содой и известняком подвергают спеканию интервале температур 900-950°C при продолжительности 60 минут. Полученную спек, измельчают и выщелачивают раствором едкого натра для превращения оксида алюминия в алюминат натрия. Далее, алюминатный раствор отделяют от нерастворившегося осадка, проводят карбонизацию раствора с углекислым газом и направляют на декомпозицию в присутствии добавки гидроксида алюминия для осаждения гидроксида алюминия. Выделившийся гидроксид алюминия отделяют от маточного раствора и подвергают кальцинации при температуре 1000-1200°C с получением металлургического глинозема. Полученные результаты исследований приведены в таблице 3 и на **Фиг. 2.**

Формула изобретения

Способ получения металлургического глинозема, включающий выщелачивание каолиновых глин соляной кислотой, высаливания газообразным хлороводородом, выщелачивание, осаждение и кальцинацию гидроксида алюминия, **отличающийся тем, что** выщелачивание каолиновых глин проводят в динамическом режиме при температуре 75-85°C в течение 20-30 минут, полученную пульпу разделяют фильтрованием при температуре 35-45°C, через осветленный железохлоридный раствор пропускают газообразной соляной кислоты с образованием кристаллов тетрагидрата хлорида железа, которые после отделения от маточного раствора фильтрованием, сушат до постоянной массы, для получения

глинозема, очищенный каолинит перемешивают с содой и известняком в соотношении (обезжелезненный каолин:сода:известняк) 1:0.5:1 спекают при температуре 900-950°C и продолжительности 60 минут, полученную спек, измельчают и выщелачивают раствором едкого натра для получения алюминатного раствора, отделяют от нерастворившегося осадка, карбонизируют и направляют на декомпозицию для осаждения гидроксида алюминия, который подвергают кальцинации при температуре 1000-1200°C для получения качественного металлургического глинозема.

Таблица 1.

Название продукта	Химический состав, %										
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeCl ₂ ·4H ₂ O	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅
Хлорид железа	-	-	0.17	0.01	99.42	-	-	-	-	-	-

Таблица 2.

Название продукта	Химический состав, %											
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	п.п.п.
Каолин	-	0.25	43.58	54.61	-	-	-	0.34	0.17	0.02	0.18	0.172

Таблица 3.

Название продукта	Химический состав, %										
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Оксид алюминия (глинозём)	0.26	0.13	99.514	0.05	0.00	0.0	0.01	0.02	0.0	0.00	0.00

Компьютерный набор: Газиев М.

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