



Республика Таджикистан

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(19) **TJ** ⁽¹¹⁾ **1531**

(51) **МПК** C01D 3/02;
C03C 3/04; C01F 7/54; C01B 33/10

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

2

(21) 2401946

(22) 04.04.2024

(46) Бюл. 210, 2024

(71)(73) ГУ "НИИМ" ОАО "ТАЛКО"

(72) Раджабзода Н.Х. (TJ); Наимов Н.А. (TJ);
Мирпочаев Х.А. (TJ); Шокаримов С.М. (TJ); Сатторов
С.А. (TJ); Аминджони Гиёсиддин (TJ); Рафиев Р.С.
(TJ)

(54) Способ комплексной переработки побочного
продукта производства плавиковой кислоты

(56) Источники информации:

1. Авторское свидетельство SU 431113, опубл.
5.06.1974.

2. Троицкий И.А., Железнов В.А. Металлургия
алюминия.- М.: Металлургия, 1977, с.208-209.

3. Авторское свидетельство СССР N 394311, кл.
C01F 7/50, 1973.

4. Малый патент РТ № 1128 от 12.08.2020, кл.
C01B 33/10, C01F 7/00; C01F 11/22

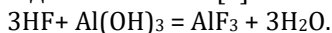
(57) Изобретение относится к области химической технологии, а именно к способам получения аморфного кремнезёма, жидкого стекла, фторида алюминия и криолита из смеси кремнефтористоводородной (КФВК) и плавиковой кислот.

Сущность способа заключается в комплексной переработке смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот с использованием гидроксида алюминия, осаждением и фильтрацией фторида алюминия, гидролизу фильтрата с осаждением аморфного кремнезёма, обработке аморфного кремнезёма гидроксидом натрия с получением жидкого стекла. Обработкой раствора фторида алюминия раствором фторида натрия с дальнейшим фильтрованием и промывкой твердой части, с последующей сушкой пасты и получением криолита.

Изобретение относится к области химической технологии, а именно к способам комплексной переработки побочного продукта производства плавиковой кислоты и фосфорных удобрений – смеси кремнефтористоводородной (КФВК) и плавиковой кислот с целью получения фторида алюминия, криолита, аморфного кремнезёма и жидкого стекла.

Известен способ получения фторида алюминия путем обработки алюминийсодержащего минерала фтористым соединением аммония в автоклаве при нагревании 175-260 °С с последующим отделением аммонийного криолита и термическим его разложением [1]. Недостатком способа является сложность аппаратного оформления процесса фторирования алюминийсодержащего минерала, а также энергоёмкость технологии.

Известен способ получения фторида алюминия нейтрализацией плавиковой кислоты гидроксидом алюминия [2]:



Процесс ведут в кислой среде при $t=90-95$ °С в течение 1-1,5 ч, и фторид алюминия кристаллизуется в виде $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Полученную пульпу фильтруют на барабанном вакуумном фильтре, затем пасту $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обезвоживают при 350-400 °С. К недостаткам способа относится использование для получения фторида алюминия чистой плавиковой кислоты.

Известен также способ получения фторида алюминия [3] из водного раствора кремнефтористоводородной кислоты, получаемой из отходов при производстве фосфорных удобрений и содержащих 110-140 г/л H_2SiF_6 . Раствор обрабатывают гидроксидом алюминия при 25-95 °С. После реакции гель кремнекислоты промывают водой, затем промытый фильтрат смешивают с основным фильтратом, а из полученного раствора кристаллизуют тригидрат фторида алюминия. Суспензию тригидрата фторида алюминия разделяют на фракции, осадок сушат и прокаливают до получения фторида алюминия. Недостатком способа является значительное загрязнение фторида алюминия примесью оксида кремния (0,25-0,40%), что крайне вредно для производства алюминия электролитическим методом. Важно отметить, что при получении фторида алюминия исключительно из кремнефтористоводородной кислоты обуславливает повышенное содержание оксида кремния. Кроме того, данный способ не обеспечивает конечный технический результат

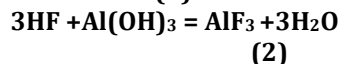
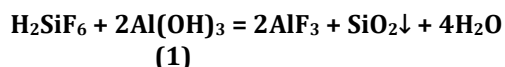
разработанного решения по получению товарной продукции, включающей четыре наименования.

Наиболее близким аналогом по совокупности существенных признаков является способ комплексной переработки кремнефтористоводородной кислоты (КФВК) [4]. Способ включает две взаимосвязанные стадии. На первой стадии осуществляют разложение КФВК гидроксидом алюминия при 80-90 °С в течение 20-30 мин с получением конечных продуктов – аморфного кремнегеля и фторида алюминия. Фторалюминиевую кислоту отделяют декантацией (осаждением) и перерабатывают гидроксидом или карбонатом натрия (или хлоридом натрия) с получением криолита. При использовании хлорида натрия помимо криолита происходит образование соляной кислоты 10-16% концентрации. Выпавший в осадок криолит фильтрованием отделяют от соляной кислоты, промывают и высушивают до постоянной массы.

Целью изобретения является разработка технологии комплексной переработки смеси КФВК и плавиковой кислоты гидроксидом алюминия с получением в пяти стадиях аморфного кремнезёма, жидкого стекла, фторида алюминия и криолита.

Принципиальная технологическая схема комплексной переработки смеси КФВК и плавиковой кислот представлена на чертеже (фиг.).

Способ включает пять стадий комплексной переработки смеси КФВК и плавиковой кислот. Согласно первой стадии, разложение гидроксида алюминия проводится при температуре 80-90 °С смесью КФВК (15%) и плавиковой кислот (8%), дозировкой 120% от стехиометрии в течении 10-20 мин., с дальнейшей фильтрацией и промывкой твердого осадка (реакции 1 и 2). Во второй стадии твердый осадок, содержащий до 40% влаги, высушивают при температуре 150-200 °С с получением аморфного кремнезёма, выход которого составляет более 99%.



Высушенный аморфный кремнезём имеет следующий химический состав (табл. 1).

Формула изобретения

Способ комплексной переработки побочного продукта производства плавиковой кислоты, включающий разложение водного раствора смеси кремнефтористоводородной (КФВК) и плавиковой кислот гидроксидом алюминия с последующим отделением от раствора фторида алюминия и криолита, отличающийся тем, что разложение смеси кремнефтористоводородной и плавиковой

кислот гидроксидом алюминия осуществляют в течение 10-20 мин при дозировке смеси кислот 120% от стехиометрии с образованием аморфного кремнезёма в твердой части и растворенного в кислой среде фторида алюминия, затем полученную суспензию фильтруют, промывают и высушивают при температуре 150-200 °С, при этом полученный аморфный кремнезём обрабатывают

10-20%-ным раствором гидроксида натрия при температуре 80-90°C в течение 60-70 мин до получения жидкого стекла, раствор содержащий фторид алюминия после фильтрации, промывки и сушки подвергают прокалке при температуре 500-600°C с получением безводного фторида алюминия, а из раствора фторида алюминия обработкой раствором фторида натрия при температуре 65-85°C в течение 5-15 мин получают криолит.

. Аморфный кремнезём (без предварительной сушки) обрабатывают 10-20 %-ным раствором (в зависимости от требований потребителя к силикатному модулю) гидроксида натрия (с учетом влаги состава аморфного кремнезёма) при температуре 80-90°C, продолжительностью 60-70 мин., с получением жидкого стекла согласно третьей стадии (реакция 3).



(3)

Полученное по данной технологии жидкое стекло имеет следующие технические характеристики: силикатный модуль – 2,91; плотность (ρ) – 1,41 г/см³; процентное содержание SiO₂ – 29,5; процентное содержание Na₂O – 9,5. Полученное жидкое стекло соответствует требованиям к жидкому стеклу марок А и Б по ГОСТ 13078-81.

Жидкое стекло, полученное по данной технологии, прошло успешное испытание в цехе производства огнеупорных и строительных материалов ОАО «Таджикская Алюминиевая Компания» (ОАО «ТАЛКо»), с целью изучения вяжущих свойств жидкого стекла в составе жаростойкого раствора и сравнения свойств опытного жидкого стекла с жидким стеклом, применяемым на заводе. На основании проведенных экспериментов был подготовлен и утвержден акт от 22.06.2022г., где рекомендуется подготовить достаточную партию опытного жидкого стекла и использовать его в составе жаростойкого раствора – связующего при капитальном ремонте электролизёров в ОАО «ТАЛКо».

Далее, согласно четвертой стадии, растворенный в кислой среде фторид алюминия кристаллизуется с добавлением центров кристаллизации (затравка фторида алюминия) при следующих технологических параметрах: температура – 85-95 °C, продолжительность кристаллизации – 160-200 мин., количество затравки – 20-25% от теоретически рассчитанной массы фторида алюминия. При таких параметрах степень кристаллизации фторида алюминия составляет более 95%.

Полученный по данной технологии фторид алюминия после фильтрации, промывки и сушки при температуре 120-160 °C, подвергался прокалке при температуре 500-600 °C и далее прокаленный продукт подвергался химическому анализу со следующими результатами (табл. 2.).

По результатам химического анализа можно сделать вывод, что фторид алюминия, полученный из смеси КФВК и плавиковой кислот, соответствует требованиям ГОСТ 19181-78 (алюминий фтористый технический).

Также, согласно пятой стадии, раствор фторида алюминия обрабатывается раствором фторида натрия (фторид натрия был получен из смеси КФВК и плавиковой кислот с применением гидроксида натрия) при температуре 65-85°C (с целью ускорения скорости фильтрации при образовании более крупных частиц криолита), продолжительность процесса 5-15 мин. и дозировка раствора фторида натрия 100% от стехиометрии. Далее полученный криолит подвергается фильтрованию и промывке с последующим высушиванием при температуре 110-130°C. Выход высушенного криолита составил более 98%, результат его химического анализа приведен в табл. 3.

Согласно результатам химического анализа полученный по данной технологии криолит соответствует требованию ГОСТ 10561-80 (криолит искусственный технический) и может быть использован при производстве алюминия.

Жидкая часть четвертой и пятой стадии, которая содержит незначительное количество растворенных фтористых солей обратно используется для разбавления смеси КФВК и плавиковой кислот.

Способ позволяет осуществить комплексную, отвечающую требованиям экологической безопасности, и экономически целесообразную переработку побочного продукта производства фтористых солей и фосфорных удобрений – смеси КФВК и плавиковой кислот с получением ценных видов продуктов.

Осуществление комплексной переработки в едином технологическом цикле способствует повышению технологичности процессов производства широкого ассортимента полезных компонентов из побочного продукта производства фтористых солей и фосфорных удобрений, минимизации транспортных и энергетических расходов, гибкости в оперативном регулировании выпуска различных видов продукции.

Фигура

Таблица 1. Химический состав аморфного кремнезёма

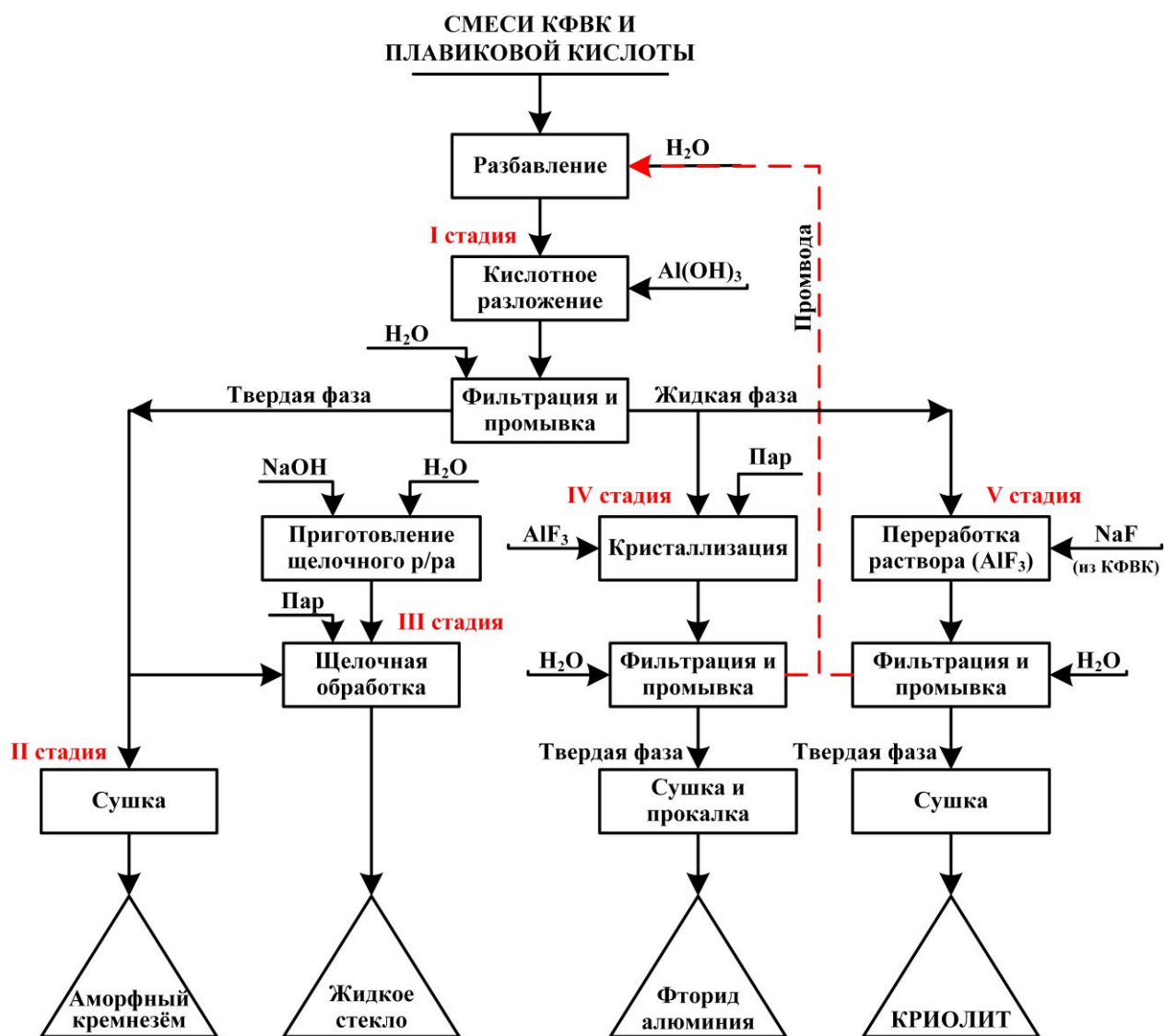
Содержание компонентов, %										
SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	Потери при прокаливании
98,71	0,10	0,45	0,1	0,01	0,01	0,1	0,1	0,01	0,1	0,3

Таблица 2. Химический состав прокаленного фторида алюминия

Содержание компонентов, %						
Al	F	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	Потери при прокаливании
32,20	65,82	0,20	0,32	0,10	0,12	0,3

Таблица 3. Химический состав исследуемого образца (криолит)

Содержание компонентов, %							
Al	F	Na	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₄	Потери при прокаливании
12.68	53.86	32.62	0.12	0.03	0.017	0.035	0.2



Компьютерный набор: Акрамова М.