

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042054**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.12.30

(21) Номер заявки
201800630

(22) Дата подачи заявки
2018.12.24

(51) Int. Cl. **C01F 7/06** (2006.01)
C01D 3/08 (2006.01)
C01D 5/00 (2006.01)
C22B 21/00 (2006.01)
C22B 3/12 (2006.01)

(54) **СОДОЩЕЛОЧНОЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ АЛУНИТОВОЙ РУДЫ**

(31) **CZ 2018-45A3**

(32) **2018.01.30**

(33) **CZ**

(43) **2019.09.30**

(56) **GB-A-1375996**
US-A-1338428
CA-A-271816
SU-A1-784156

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ТАГИЕВ ЭЛЬДАР ИСМАИЛ ОГЛЫ
(AZ)

(72) Изобретатель:
Тагиев Эльдар Исмаил оглы (AZ),
Тагиев Эльшад Эльдар оглы, Агаева
Лале Гейдар кызы (CZ)

(74) Представитель:
Тагбергенова М.М., Тагбергенова А.Т.
(KZ)

(57) Изобретение относится к способу переработки алунитовых руд с получением металлургического глинозёма, сульфата калия и NaCl путем двухстадийного выщелачивания обожженной алунитовой руды, в котором на первой стадии извлекают в раствор сульфаты щелочей и SO₃ сульфата алюминия, и обожженную при 520-620°C алунитовую руду выщелачивают раствором карбоната натрия в воде по реакции $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 + pp + 3Na_2CO_3 = K_2SO_4 + 3Na_2SO_4 + 3Al_2O_3 + pp + 3CO_2$ (1), где pp - пустая порода; на второй стадии нерастворимый остаток от первого выщелачивания подают на второе выщелачивание обратным алюминатным раствором и перерабатывают по безавтоклавному методу Байера с получением металлургического глинозема; и полученный после первого выщелачивания раствор смеси сульфатов натрия и калия методом конверсии с KCl переводят в сульфат калия и NaCl по реакции $K_2SO_4 + 3Na_2SO_4 + 6KCl = 4K_2SO_4 + 6NaCl$.

B1

042054

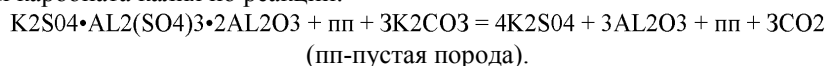
042054

B1

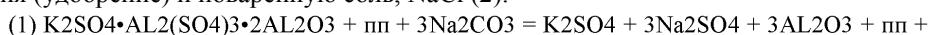
Алунитовая руда является сырьем алюминиевой и химической промышленности. Промышленные месторождения алунитовых руд распространены в США, КНР, Азербайджане, Иране, Мексике, Казахстане, Таджикистане, Украине, России и др. странах. Это изобретение посвящено технологии переработки алунитовой руды с производством удобрения - сульфата калия, поваренной соли (NaCl), металлургического глинозема, кварцевого песка и коагулянта для очистки питьевой и сточных вод.

Известен восстановительно-щелочной способ переработки алунитовой руды [1]. Этот способ был использован на Гянджинском Глиноземном Комбинате (ГГК). Из-за существенных технологических недостатков (низкий выход глинозема в продукт - менее 70%; пылегазовое загрязнение окружающей среды; потребность в дефицитном, дорогостоящем сырье; большое количество твердых отходов - 5 т на 1 т глинозема; не востребованность попутного продукта - серной кислоты) ГГК прекратил свою работу в 1992 году и до настоящего времени не работает.

С целью производства бесхлорного калийного удобрения (K_2SO_4 - SOP), серной кислоты, глинозема и кварцевого песка разработан способ переработки алунитовой руды штата Юта (США) [2]. По этому способу алунитовую руду обогащают методом флотации до содержания 60% алунита в руде, обжигают при температуре ниже или равной $600^\circ C$ с выделением SO_2 для производства серной кислоты и выщелачивают обожженный алунилит горячей водой для извлечения K_2SO_4 (SOP). Для полного извлечения SO_2 сульфата алюминия необходимо вводить при обжиге восстановитель (избыток дизеля или пары элементарной серы). Температура обжига ниже $600^\circ C$ позволяет сохранять $\gamma-Al_2O_3$ в активной форме. Однако выщелачивание алунилит обожженного при $T \leq 600^\circ C$ горячей водой ведет к потерям SOP из-за образования основных солей, нерастворимых в воде. Выход SOP в раствор не превышает 65-70%. Обжиг алунилит при температуре $800-900^\circ C$ увеличивает выход SOP почти до 100%, но при этом $\gamma-Al_2O_3$ переходит в нерастворимую форму $\alpha-Al_2O_3$. Никакими методами флотации невозможно разделить $\alpha-Al_2O_3$ и кварц в нерастворимом остатке, чтобы получить металлургический глинозем. Эти недостатки устраняются в поташно-щелочном способе (Лайнера - Тагиева) [3,4,5,7], где обожженный алунилит при $T \leq 550^\circ C$ выщелачивается раствором карбоната калия по реакции:



В раствор переходит в 4 раза больше SOP, а в нерастворимом остатке остается активный глинозем ($\gamma-Al_2O_3$). Из раствора получают SOP, а нерастворимый остаток перерабатывают по способу Байера путем выщелачивания оборотным алюминатным раствором при $T=80-90^\circ C$, получают металлургический глинозем и кварцевый песок. Из белого шлама от обескремнивания получают коагулянт для очистки воды [6]. Недостатком этого способа является применение дефицитного в мире дорогостоящего сырья - карбоната калия. С целью устранения этого недостатка и улучшения экономических показателей нами предлагается заменить раствор карбоната калия раствором карбоната натрия (1), а полученный после первого выщелачивания раствор смеси сульфатов натрия и калия методом конверсии с KCl перевести в сульфат калия (удобрение) и поваренную соль, NaCl (2).



Нерастворимый остаток от первого выщелачивания подают на второе выщелачивание оборотным алюминатным раствором и перерабатывают по безавтоклавному методу Байера с получением металлургического глинозема и кварцевого песка. Процесс обжига алунилит ведем при $T_0=520-620^\circ C$, время обжига 1-3 ч. Обожженный алунилит выщелачивается 5-20% раствором карбоната натрия, взятом в количестве 100-110% от стехиометрического на связывание SO_3 сульфата алюминия в алунилите, при температуре $70-100^\circ C$, в течении 0,5-2,0 ч. Продуктами способа являются: K_2SO_4 - удобрение, NaCl - поваренная соль, Al_2O_3 - металлургический глинозем, SiO_2 - кварцевый песок и коагулянт для очистки воды [6].

Примечание: США - являются вторыми в мире среди крупнейших производителей кальцинированной соды, а Канада, Белоруссия, Россия, Китай крупнейшие в мире производители хлористого калия (KCl).

На чертеже представлена "Технологическая схема содощелочного способа переработки алунитовых руд" с ориентировочным материальным балансом для обогащенной методом флотации алунитовой руды (60% алунилит).

Пример. Существуют способы флотационного обогащения алунитовых руд, в частности до 60% содержания алунилит в руде. [2]. Берем алунитовую руду с содержанием алунилит 60%, следующего состава, вес. %:

K2O	Al2O3	SO3	H2O	пп	Σ
6,82	22,17	23,18	7,82	40	99,9

100 г алунилит (алунитовой руды) дробим, размалываем, после флотационного обогащения обжигаем в печи при $T=550^\circ C$, 1 ч. Готовим раствор соды Na_2CO_3 - 22,3 г растворяем в 350 мл воды, количество соды берем 105% от стехиометрического и выщелачиваем обожженный алунилит в приготовленном растворе Na_2CO_3 . Время выщелачивания 1,5 ч, при $T_{\text{выщ}} - 90^\circ C$. В раствор переходит: K_2O - 99%; Na_2O -

100%; Al_2O_3 - 0,5%; SO_3 - 98%, или K_2O = 6,8 г; Na_2O = 13 г; SO_3 = 23 г; Al_2O_3 = 0,11 г. В нерастворимом остатке остается 62,2 г. Выделится газ CO_2 . Пульпу фильтруем, промываем. Фильтрат с промывной водой выпариваем. Получаем смесь сульфатов K, Na, где сульфата K - 12,5 г, сульфата Na - 29,8 г в сумме 42,3 г смеси. Для конверсии 29,8 г Na_2SO_4 требуется 23,7 г KCl. В результате получим 36,6 г K_2SO_4 плюс 12,5 г K_2SO_4 из алунита. Итого 49 г K_2SO_4 и NaCl - 16,8г.

Список литературы

1. Г.В. Лабутин. Восстановительный метод переработки алунита. Авт. свид. СССР № 9911 и № 108947 от 1948 г.
2. Интернет. Potash Ridge Corp. Technical Report. Data April 24. 2017 Project Number 17M16.
3. А.И. Лайнер, В.И. Захарова, Ю.А. Лайнер, М. Попелюхина, Э.И. Тагиев, и др. Авт. свид. СССР № 460709 от 21.10.1974 г.
4. Э.И. Тагиев, патент Азербайджанской Республики I 2001 0142 от 02.10.2001 г.
5. Э.И. Тагиев, патент Азербайджанской Республики I 2003 0210 от 30.10.2003 г.
6. Э.И. Тагиев, И.С. Бабаев, С.Б. Раджабли, А.Т. Худиев, Т.Б. Алиев, авт. свид. СССР № 872456 от 15.06.1981 г.
7. Э.И. Тагиев. Технология комплексной безотходной переработки алунитовых руд. (монография) Баку, Изд. Элм 2006 г. 504 стр. на русском языке.
8. Н.В. Немец, Г.З. Насыров. Конверсия смеси сульфатов калия и натрия с хлористым калием. Авт. свид. СССР № 784156 от 14.06.1979 г. ВАМИ, опубликовано 10.11.1995 г.

Технико-экономический расчет содощелочной технологии переработки алунитовых руд по ценам на январь 2018 года.

Таблица 1. Расчет экономической эффективности при производительности 150 тыс.т/год Al_2O_3 .

Поступления от продажи продукции производства

№	Продукция производства	Количество продукции на 1т Al_2O_3	Количество продукции в год	Цена единицы продукции	Сумма от продажи продукции
		г	тыс.г	USD	млн. USD
1	Глинозем Al_2O_3	1,0	150,0	250,0	37,5
2	Сульфат калия (K_2O -52%)	2,47	370,5	600,0	222,3
3		0,33	49,5	100,0	4,95
4	Коагулянт твердый	2,0	300,0	5,0	1,5
5	Песок кварцевый NaCl (пищевая соль)	0,845	126,75	60,0	7,6
Всего поступлений от продажи продукции за год					273,85

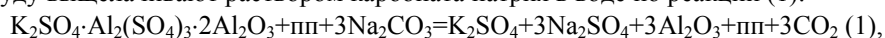
Таблица 2. Статьи расхода на производство

№	Основное, вспомогательное сырьё и другие затраты	Кол-во на 1т Al_2O_3	Кол-во в год	Цена единицы	Сумма затрат в год
		г	тыс. г	USD	млн. USD
1	Алунитовая руда (60% алунита)	5,02	753,0	8,0	6,02
2	Сода кальцинир. Na_2CO_3 -100%	1,12	168,0	180,0	30,24
3	Каустик (NaOH-100%)	0,05	7,5	300,0	2,25
4	Серная кислота (94%)	0,14	2,1	47,0	0,927
5	Хлористый калий KCL-100%	1,19	178,5	400	71,4
6	Вспомогательные материалы				1,0
7	Эксплуатационные расходы				0,5
8	Мазут для обжига и кальцинации	0,4	60,0	63,0	3,76
9	Электроэнергия, 000 квт	1,0	150,0	30,0	4,5
10	Вода, 000 куб. м.	0,35	52,5	8,0	0,42
11	Пар, ккал	7,0	1050,0	8,0	8,4
12	Сжатый воздух, 000 куб. м	2,1	315,0	5,0	1,575
13	Упаковка для K_2SO_4 (50 кг)	49шт.	7350шт	0,22	1,63
14	Упаковка для NaCl (50 кг)	17 шт.	2535шт	0,22	0,558
15	Упаковка для Al_2O_3 на 1 т	1,0	150	5,0	0,75
Всего на материалы					131,61
16	Производственные рабочие	100 usd/м		800 чел.	0,96
17	Социальное страхование 36%	от 100		800 чел.	0,346
18	Другие расходы	usd			1,0
Всего на оплату труда					2,306
Всего расходов					133,92
Прибыль в год $273,85 - 133,92 = 139,93$ млн. USD					

Примечание: оптовые цены на вспомогательные материалы и продукцию взяты из интернета на январь 2018 года.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ переработки алунитовых руд с получением металлургического глинозёма, сульфата калия и NaCl путем двухстадийного выщелачивания обожженной алунитовой руды, в котором на первой стадии извлекают в раствор сульфаты щелочей и SO_3 сульфата алюминия, и обожженную при 520-620°C алунитовую руду выщелачивают раствором карбоната натрия в воде по реакции (1):



где pp - пустая порода, а

на второй стадии нерастворимый остаток от первого выщелачивания подают на второе выщелачивание обратным алюминатным раствором и перерабатывают по безавтоклавному методу Байера с получением металлургического глинозема,

и полученный после первого выщелачивания раствор смеси сульфатов натрия и калия методом конверсии с KCl переводят в сульфат калия и NaCl по реакции (2):



2. Способ по п.1, в котором нерастворимый остаток от первого выщелачивания представляет собой $3Al_2O_3 + pp$, при этом Al_2O_3 представляет собой активный глинозем ($\gamma-Al_2O_3$).

3. Способ по п.1, в котором дополнительным продуктом переработки по безавтоклавному методу Байера является кварцевый песок.

4. Способ по п.1, в котором выщелачиванию подвергают алунитовую руду, обожженную при 520-620°C в течение 1-3 ч.

5. Способ по п.1, в котором обожженная алунитовая руда выщелачивается раствором Na_2CO_3 при 70-100°C в течение 0,5-2,0 ч.

