



(51) МПК

C22B 7/00 (2006.01)*C01F 1/00* (2006.01)*C01G 1/00* (2006.01)*C01D 1/02* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006139585/15, 07.11.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.11.2006

(45) Опубликовано: 20.05.2008 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2058408 C1, 20.04.1996. RU 2048559 C1, 20.11.1995. US 2004192046 A1, 30.09.2004. ХУДЯКОВ И.Ф., КЛЯЙН С.Э., АГЕЕВ Н.Г., **Металлургия меди, никеля, сопутствующих элементов и проектирование цехов, Москва, Metallurgia, 1993, с.179-180. САЖИН Н.П., ПЕПЕЛЯЕВА Е.А., Отделение гафния от циркония и получение чистой двуокиси циркония, Исследования в (см. прод.)**

Адрес для переписки:

634050, г.Томск, пр-кт Ленина, 30, Томский
политехнический университет

(72) Автор(ы):

Дьяченко Александр Николаевич (RU),
Крайденко Роман Иванович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Томский политехнический университет (RU)

(54) СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОЙ ОКСИДНОЙ СМЕСИ НА ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

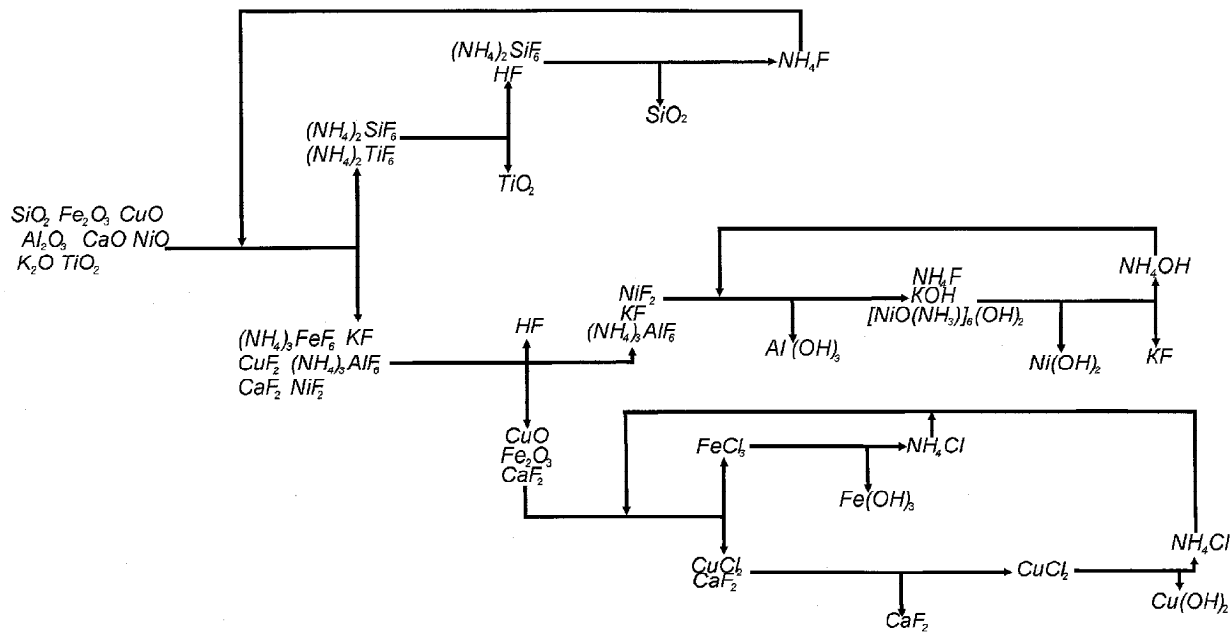
(57) Реферат:

Изобретение относится к области химической и гидрометаллургической технологии и может быть использовано для разложения силикатных руд и утилизации шлаков металлургической и угольной промышленности. Способ разделения минеральной оксидной смеси на индивидуальные компоненты включает операции гидрофторирования при температуре 150-200 °С с помощью фторида аммония, сублимационное отделение летучих фторидов при 350-400 °С,

пирогидролиз, выщелачивание из профторированной массы растворимых фторидов, аммиачное осаждение нерастворимых гидроксидов, фильтрационное разделение, гидрохлорирование при температуре 200-250 °С с помощью хлорида аммония. Предложенное изобретение позволяет разделить минеральное сырье на индивидуальные компоненты с возможностью повторного использования реагентов. 1 ил.

RU 2 324 746 C1

RU 2 324 746 C1



(56) (продолжение):

области геологии, химии и металлургии, Москва, Издательство Академии наук, 1955, с.142-143.

RU 2324746 C1

RU 2324746 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C22B 7/00 (2006.01)
C01F 1/00 (2006.01)
C01G 1/00 (2006.01)
C01D 1/02 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2006139585/15, 07.11.2006**

(24) Effective date for property rights: **07.11.2006**

(45) Date of publication: **20.05.2008 Bull. 14**

Mail address:
**634050, g.Tomsk, pr-kt Lenina, 30, Tomskij
politeknicheskij universitet**

(72) Inventor(s):
**D'jachenko Aleksandr Nikolaevich (RU),
Krajdenko Roman Ivanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):
**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovaniya
Tomskij politeknicheskij universitet (RU)**

(54) **METHOD OF SEPARATING MINERAL OXIDE MIXTURE INTO INDIVIDUAL COMPONENTS**

(57) Abstract:

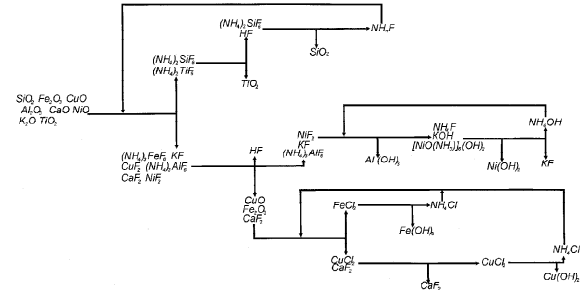
FIELD: chemistry, inorganic.

SUBSTANCE: invention is related to the field of chemical and hydrometallurgical technology and can be used for decomposition of silicate ores and utilisation of slags of metallurgical and coal industries. The method of separation of mineral oxide mixture into individual components includes the steps of hydrofluorination at a temperature of 150 - 200 °C by means of ammonium fluoride, sublimation separation of volatile fluorides at 350 - 400 °C, pyrohydrolysis, leaching of soluble fluorides from the fluorinated mass, ammonia precipitation of insoluble hydroxides, filtering separation, hydrochlorination at a temperature of 200 - 250 °C by means of ammonium

chloride. The proposed invention allows separation of mineral raw stock into individual components, reuse of reagents being possible.

EFFECT: separation of mineral raw stock into individual components with a possibility of reuse of reagents.

1 dwg, 3 ex



RU 2 3 2 4 7 4 6 C 1

RU 2 3 2 4 7 4 6 C 1

Изобретение относится к области химической и гидрометаллургической технологии и может быть использовано для разложения силикатных руд и утилизации шлаков металлургической и угольной промышленности.

Известен способ разложения циркона (природной смеси оксида циркония и оксида кремния) сплавлением с фторидом аммония. Смесь циркона и фторида аммония загружают в автоклав и выдерживают в изохорных условиях при температуре 400°C, после выдержки автоклав открывают и методом сублимации отделяют оксид кремния в виде гексафторосиликата аммония [Патент РФ №2211804]. Недостатком метода является использование автоклавных аппаратов, что приводит к удорожанию аппаратуры и сложности организации непрерывного процесса.

Известен способ разложения силикатных минералов спеканием с карбонатом натрия. Предварительно измельченный силикат смешивают с карбонатом натрия. Температура 1100°C, необходимая для завершения реакции, достигается в конце процесса без оплавления смеси [Б.Ластман, Ф.Керз. Металлургия циркония. ИЛ, 1959].

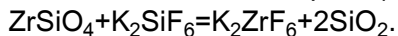
Недостатками этого метода является высокая температура процесса и большие энергозатраты, а также сложность аппаратного оформления. Также стоимость карбоната натрия приводит к удорожанию процесса.

Известен способ разложения силикатных шлаков медеплавильных заводов сплавлением с коксом и негашеной известью. Шлаки разогревали до расплавления и на поверхность засыпали 3% кокса, затем небольшими порциями досыпали негашеную известь и пирит. После полного расплавления и гомогенизации системы, печь отключали, шлак отстаивали и сливали [И.Ф.Худяков, И.Э.Кляйн, Н.Г.Агеев. Металлургия меди, никеля, сопутствующих элементов. М.: Металлургия, 1993].

Недостатками приведенного способа разложения является большой расход негашеной извести и высокие температуры процесса, достигающие 1200°C.

Известен способ разложения силикатного минерала циркона. Суть метода заключается в внесении фториона при спекании циркона с K_2SiF_6 при температуре 700°C.

Взаимодействие идет по реакции:



В результате получается хорошо растворимое соединение - фтороцирконат калия, и оксид кремния [Сажин Н.П., Пепеляева Е.А. Доклад на I Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии. Сб. «Исследования в области геологии, химии и металлургии» АН СССР, 1955, стр.142].

Недостатком способа является применение в больших количествах дорогостоящего реактива фторосиликата калия, высокие температуры и соответственно повышенные энергозатраты, приводящие к большой себестоимости продукта.

Известен способ переработки титансодержащего минерального сырья, выбранный в качестве прототипа, путем фторирования его бифторидом аммония, термообработки перфторированной массы с разделением продуктов фторирования и последующего гидролиза выделенного фтороаммонийного комплекса, гидролизом шлама получают оксид железа, обработкой выделенного конденсата гексафторосиликата аммония аммиачной водой получают диоксид кремния [Патент РФ 2058408]. Недостатком способа является невозможность отделения конечных продуктов от ряда примесей, присутствующих в природном сырье.

Задачей предлагаемого изобретения является разработка универсального способа разделения минерального сырья на индивидуальные компоненты.

В качестве объекта исследований изучалась модельная смесь, состоящая из восьми основных минеральных оксидов: SiO_2 , Fe_2O_3 , CuO , Al_2O_3 , CaO , NiO , K_2O , TiO_2 . Смесь является универсальной моделью многих руд, металлургических и угольных шлаков. Решением поставленной задачи явился разработанный способ промышленного разделения смеси компонентов на индивидуальные компоненты с помощью фторида и хлорида аммония.

Важным экономическим фактором использования фторида аммония является

возможность его регенерации и возврата в процесс, в то время как элементный фтор практически невозможно регенерировать и после фторирования он безвозвратно теряется.

Физико-химические основы процесса разложения минерального сырья заключаются в различии свойств фторидов составляющих компонентов. Как правило, некоторые фториды являются летучими и легко отделяются от основной массы. Другие фториды являются растворимыми и могут выщелачиваться из профторированной массы. Некоторые подвергаются пирогидролу или имеют различные рН осадения. Таким образом, после фторирования в расплаве фторида аммония получается смесь фторидов, а варьируя различиями в физико-химических свойствах фторидов, можно подобрать режимы для полного разделения минеральной смеси на индивидуальные компоненты (см. чертеж).

Поставленная задача достигается тем, что смешивают предварительно измельченную минеральную смесь с фторидом аммония и нагревают при температуре 150-200°C, сублимационное отделение летучих фторидных соединений титана и кремния происходит при температуре 350-400°C. Отделенные таким образом титан и кремний разделяют методом пирогидролу. При обработке смеси фторидов титана и кремния водяным паром при температуре 300-350°C фторид титана подвергается пирогидролу и выпадает в твердом виде в виде оксида титана, гексафторосиликат аммония пирогидролу не подвергается и в виде газа поступает на стадию аммиачного гидролиза и осаждается в виде оксида кремния, раствор подвергали упариванию и получали фторид аммония. После отделения летучих фторидов в твердом остатке остаются фториды железа, меди, алюминия, кальция, никеля и калия. Твердый остаток подвергается пирогидролу при температуре 350-400°C с последующим водным выщелачиванием и фильтрационным разделением пульпы. В результате проведенных операций в раствор переходят фториды никеля, калия и алюминия, в твердый остаток переходят фторид кальция, оксиды меди и железа. Перешедшие в раствор фториды обрабатываются аммиачной водой, в осадок выпадают гидроксид алюминия, а в раствор переходят гидроксид калия и аммиакат никеля. При упаривании такого раствора аммиакат никеля превращается в гидроксид никеля и выпадает в осадок. После разбавления раствор подвергается фильтрации - в твердом виде выделяется гидроксид никеля, в раствор переходит гидроксид калия, при упаривании регенерируется аммиак и отделяется фторид калия. Оставшиеся в твердом виде фторид кальция, оксид железа и оксид меди обрабатывают хлоридом аммония, температура 200-250°C, при этом происходит сублимационное отделение летучего трихлорида железа при температуре 350-400°C, в твердом остатке остаются хлорид меди и фторид кальция. Газообразный трихлорид железа обрабатывают аммиаком, в результате в твердую фракцию выпадает гидроксид железа, а в раствор переходит регенерированный хлорид аммония. Оставшиеся в твердом виде после гидрохлорирования хлорид меди и фторид кальция подвергают водному выщелачиванию, полученную пульпу фильтруют. В раствор переходит хлорид меди, в твердом виде выделяется фторид кальция. Раствор хлорида меди подвергают аммиачному гидролизу для осадения гидроксида меди и регенерации хлорида аммония. Технологическая карта процессов разделения оксидов показана на чертеже. Все операции, показанные на технологической карте, реализуемы в промышленных масштабах. Химической промышленностью выпускаются необходимые аппараты - основные из них: барабанные вращающиеся печи, аппараты с мешалками, вакуумные фильтры и пресс-фильтры.

Таким образом, выполнена поставленная задача - все компоненты смеси разделены на индивидуальные элементы.

Отличительным признаком заявленного способа является возможность регенерации основных реагентов - фторида и хлорида аммония. Важным экономическим фактором заявленного способа является возможность использовать для проведения процесса стандартную аппаратуру, выпускаемую химической промышленностью.

Пример 1

Смесь оксидов кремния (IV), железа (III), меди (II), алюминия (III), кальция (II), никеля (II), титана (IV), калия (I), взятых в равных пропорциях, по 12,5%, и фторид

аммония смешивали в фарфоровой посуде и нагревали до температуры 350°C, летучие фторидные соединения титана и кремния отводились из системы и подвергались пирогидролизу при температуре 350°C, в твердом виде выпадал оксид титана, фтороаммонийный комплекс кремния подавался на аммиачный гидролиз и выпадал в виде оксида кремния, раствор подвергали упариванию с получением фторида аммония.

Твердый остаток после гидрофторирования содержащий фтороаммонийные комплексы алюминия и железа, фториды меди, кальция, калия, никеля подвергали пирогидролизу при температуре 350-400°C, в осадок выпадают оксиды меди, железа и фторид кальция, твердый осадок подвергали гидрохлорированию с помощью хлорида аммония при температуре 200°C с сублимационным отделением хлорида железа при температуре 350°C, его аммиачным осаждением и регенерацией из раствора хлорида аммония.

Твердые хлорид меди и фторид кальция подвергали выщелачиванию, в твердой фракции остается фторид кальция, а из раствора аммиачным осаждением отделяли в твердую фракцию гидроксид меди, последующим прокаливанием которого получали оксид меди, а из раствора регенерировали хлорид аммония.

Не подвергшиеся второму пирогидролизу фториды алюминия, никеля и калия растворяли в воде и проводили аммиачное осаждение, в результате выпадает в осадок гидроксид алюминия, в растворе остаются аммиакат никеля, гидроксид калия и фторид аммония, раствор упаривали, выпадал гидроксид никеля, при упаривании оставшегося раствора происходит регенерация аммиака и выделение фторида калия.

Пример 2

Отличается от Примера 1 тем, что реакцию проводят в изохорических условиях (в автоклаве) при температуре 400°C. При этом уменьшается потеря фторида аммония за счет испарения и десублимации и увеличивается скорость процесса.

Пример 3

Отличается от Примера 1 тем, что реакцию ведут при недостатке хлорида аммония, что предотвращает загрязнение трихлорида железа хлоридом аммония, а после окончания реакции смесь нагревают до 400°C. Полученный трихлорид железа возгоняется при температуре выше 303°C и отделяется от нелетучих хлоридов.

Формула изобретения

Способ разделения минеральной оксидной смеси на индивидуальные компоненты, включающий операции гидрофторирования с помощью фторида аммония, сублимационное отделение летучих фторидов, пирогидролиз, выщелачивание из профторированной массы растворимых фторидов, аммиачное осаждение нерастворимых гидроксидов, фильтрационное разделение, гидрохлорирование с помощью хлорида аммония, отличающийся тем, что гидрофторирование проводят при температуре 150-200°C.

сублимационное отделение летучих фторидов проводят при температуре 350-400°C,

первый пирогидролиз фторидного газа проводят при температуре 300-350°C, негидролизующийся газ подвергают аммиачному осаждению с выделением нерастворимых гидроксидов и фторида аммония, нелетучие фториды, оставшиеся в твердой фракции после сублимации, подвергают второму пирогидролизу при температуре 350-400°C с последующим выщелачиванием из гидролизованной массы растворимых фторидов,

раствор после выщелачивания подвергают аммиачному осаждению с последующим фильтрационным отделением нерастворимых гидроксидов, твердый остаток после второго пирогидролиза подвергают гидрохлорированию с помощью хлорида аммония при температуре 200-250°C, сублимационное отделение летучих хлоридов проводят при температуре 350-400°C, сублимирующиеся хлориды подвергают аммиачному осаждению с

выделением нерастворимых гидроксидов и хлорида аммония, нелетучие фториды и хлориды, оставшиеся после гидрохлорирования, подвергают выщелачиванию, в твердую фракцию уходят нерастворимые фториды, растворимые хлориды подвергают аммиачному осаждению с выделением нерастворимых гидроксидов и хлорида аммония.