



(51) МПК

C22B 7/00 (2006.01)*C22B 1/02* (2006.01)*C22B 3/04* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008106977/02, 22.02.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.02.2008

(45) Опубликовано: 10.08.2009 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2170775 C1, 20.07.2000. US 4816236 A,
28.03.1989. CA 1169661 A, 26.06.1984. US
4389378 A, 21.06.1983. JP 60166228 A,
29.08.1985.

Адрес для переписки:

634050, г.Томск, пр. 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 ВЫДЕЛЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ УГОЛЬНЫХ ЗОЛОШЛАКОВ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу выделения ценных компонентов из угольных золошлаков. Способ включает смешивание исходного сырья с реагентом, нагрев смеси, водное выщелачивание и выделение компонентов из растворов. В качестве реагента при смешивании используют фторид аммония, гидродифторид аммония или их смесь. Нагрев смеси проводят при температуре от 130 до 240°C для гидрофторирования. Из нагретой профторированной массы проводят сублимационное отделение фторидных летучих соединений при температуре 320-600°C с последующей десублимацией их на поверхности, температура которой 100-270°C, и

разделением методом пирогидролиза путем обработки десублимата парами воды. Водному выщелачиванию подвергают остаток после гидрофторирования и сублимационного отделения. Нерастворимый остаток после водного выщелачивания подвергают сернокислотному выщелачиванию с последующим фильтрационным отделением нерастворимых сульфатов. Выделение компонентов из растворов сернокислотного и водного выщелачивания ведут методом аммиачного гидролиза. Технический результат заключается в возможности разделения золошлака на индивидуальные компоненты. 1 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C22B 7/00 (2006.01)*C22B 1/02* (2006.01)*C22B 3/04* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2008106977/02, 22.02.2008**(24) Effective date for property rights:
22.02.2008(45) Date of publication: **10.08.2009 Bull. 22**

Mail address:

**634050, g.Tomsk, pr. Lenina, 30, Tomskij
politekhničeskij universitet**

(72) Inventor(s):

**D'jachenko Aleksandr Nikolaevich (RU),
Krajdenko Roman Ivanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija Tomskij
politekhničeskij universitet (RU)****(54) METHOD FOR EXTRACTION OF PRECIOUS COMPONENTS OUT OF COAL ASHES AND SLAGS**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention is related to method for extraction of precious components out of coal ashes and slags. Method includes mixing of initial raw materials with reagent, mixture heating, water leaching and extraction of components out of solutions. Reagent used in mixing is ammonium fluoride, ammonium hydrodifluoride or their mixture. Mixture heating is done at temperature from 130°C to 240°C for hydrofluoridation. From heated fluoridated mass fluoride volatile compounds are extracted at temperature of 320-600°C with their further desublimation on surface, temperature of

which is 100-270°C, and separation by pyrohydrolysis method by desublimation treatment with water vapors. Residue after hydrofluoridation and sublimation separation is exposed to water leaching. Insoluble residue after water leaching is exposed to sulfuric acid leaching, with further filtration separation of insoluble sulfates. Extraction of components from solutions of sulfuric acid and water leaching is realised by method of ammonium hydrolysis.

EFFECT: possibility to separate ash and slag into individual components.

3 ex, 1 dwg

Изобретение относится к области химической технологии неорганических веществ и может быть использовано в тех случаях, когда необходимо выделить один или несколько ценных компонентов из угольных шлаков или провести их полное разделение.

5 Известен способ переработки шлаков, основанный на взаимодействии шлака с восстановителем. Твердая шихта, перекачиваясь по стенкам печи, нагревается до температуры 1100-1200°C, при этом протекает реакция восстановления цинка, свинца и редких элементов до металла. Пары металлов возгоняются и в пространстве над
10 шихтой вновь окисляются до окиси, которая уносится газами в пылеуловительную систему [Лакерник М.М., Мазурчук Э.Н., Петкер С.Я., Шабалина Р.И. Переработка шлаков цветной металлургии. - М.: Металлургия. 1977. - 159 с.]. Недостатками способа является высокая энергоемкость и экологическая небезопасность.

15 Известен способ, предусматривающий стадийное измельчение отходов хроматного производства и разделение измельченного материала гравитационными методами с получением хромсодержащего концентрата, магнийсодержащего концентрата и концентрата, содержащего соединения легких металлов. Исходный материал измельчают и направляют на первую стадию гравитационного разделения, в
20 процессе которого получают легкую фракцию в виде концентрата соединений легких металлов и тяжелую фракцию в виде хром- и магнийсодержащего промпродукта, который подвергают доизмельчению, с последующим гравитационным разделением на хромсодержащий концентрат и магнийсодержащий концентрат [патент №2117533]. Недостаток способа - сложность аппаратного оформления процесса разделения.

25 Известен способ-прототип выделения ценных компонентов из угольных золошлаков, включающий смешивание исходного сырья с реагентом, нагрев смеси, водное выщелачивание и выделение компонентов из растворов [патент №2170775]. Недостатком способа является невозможность разделения всех компонентов
30 золошлака на отдельные фракции.

Задачей настоящего изобретения является разработка способа разделения золошлака на индивидуальные компоненты.

35 Поставленная задача решается тем, что предварительно измельченный шлак смешивают с фторидом аммония, гидродифторидом аммония или их смесью и нагревают до температуры от 130 до 240°C и выдерживают в течение 1-5 часов, происходит гидрофторирование шлака. Далее смесь фторидов нагревают до 320-600°C, происходит сублимационное отделение летучих соединений. Газообразные фторидные соединения десублимируют на поверхности, температура которой
40 20-270°C, и разделяют методом пирогидролитического гидролиза, обрабатывая десублимированные парами воды, в результате последующего нагревания до температуры 320-600°C происходит сублимационное отделение фторидных соединений, не подвергшихся пирогидролитическому гидролизу, в твердом виде остаются оксиды элементов, фторидные соединения которых подверглись пирогидролитическому гидролизу. Газообразные фторидные соединения десублимируют на
45 поверхности, температура которой 20-310°C, и обрабатывают аммиачной водой, в результате образуются оксиды, которые фильтрационно отделяют. Раствор упаривают до получения фторида аммония.

50 Твердый остаток после гидрофторирования и сублимационного отделения фторидных соединений подвергают водному выщелачиванию, в результате которого в раствор переходит ряд фторидов. Раствор подвергают аммиачному гидролизу, при этом гидролиз ведут постепенным увеличением рН раствора для разделения осаждаемых гидроксидов, в растворе остаются аммиакаты, которые разрушают

кипячением с последующим фильтрационным отделением. Раствор упаривают до получения фторида аммония.

Твердый остаток после водного выщелачивания смеси фторидов подвергают сернокислотному выщелачиванию с последующим водным выщелачиванием, в результате которого в твердом виде выделяют нерастворимые сульфаты. Раствор обрабатывают аммиачной водой, при этом гидролиз ведут постепенным увеличением рН раствора для разделения осаждаемых гидроксидов, в результате которого в твердом виде выделяют гидроксиды. Раствор упаривают до получения растворимых гидроксидов и сульфата аммония.

Технологическая последовательность операций показана на чертеже

Пример 1

Навеску золошлака массой 20 г, содержащую 65,9% (13,18 г) SiO_2 , 21% (4,2 г) Al_2O_3 , 3% (0,6 г) K_2O , 4% (0,8 г) CaO , 0,8% (0,16 г) TiO_2 , 0,2% (0,04 г) MnO_2 , 5% (1 г) Fe_2O_3 , 0,1% (0,02 г) CuO смешивают с 115 г гидродифторида аммония. Шихту переносят в корундовый тигель и выдерживают в шахтной печи при температуре 200°C в течение 2 часов. Профторированную массу нагревают до 400°C, происходит сублимация летучих соединений кремния и титана, которые улавливают и десублимируют. Десублимат обрабатывают парами воды и повторно нагревают до 400°C, происходит сублимация летучего соединения кремния, не подвергшегося пирогидролитизу, в твердом виде остается диоксид титана. Летучее соединение кремния улавливают и десублимируют, десублимат растворяют в 50 мл воды и обрабатывают 50 мл аммиачной воды; полученную пульпу переносят на фильтр и отделяют твердый остаток, представляющий собой диоксид кремния. Масса полученных диоксида титана составила 0,12 г и диоксида кремния 13,08 г.

Твердый остаток после гидрофторирования растворяют в 70 мл воды, полученную пульпу переносят на фильтр и отделяют твердый остаток.

Твердый остаток обрабатывают 8 г серной кислоты, кипятят в течение 20 минут и растворяют в 50 мл воды. Твердый остаток, представленный сульфатом кальция, отфильтровывают. В раствор приливают 50 мл аммиачной воды и фильтрационно отделяют выделившийся в твердом виде гидроксид алюминия, который прокаливают до оксида. Раствор упаривают до получения твердых гидроксида калия и сульфата аммония. Масса полученного оксида алюминия составила 4,11 г, сульфата кальция 1,92 г.

В раствор, полученный после растворения твердых фторидов, содержащий фториды железа, марганца и меди, приливают аммиачную воду, доводя рН до 1-3, и фильтрационно отделяют выделившийся в твердом виде гидроксид железа, доводя рН раствора выше 8, фильтрационно отделяют выделившийся в твердом виде гидроксид марганца. В растворе остается аммиакат меди, его нагревают до 100°C и отделяют выделившийся в твердом виде гидроксид меди. Гидроксиды прокаливают до получения оксидов. Масса полученных оксидов железа составила 0,92 г, марганца - 0,02 г, меди - 0,01 г.

Пример 2

Отличается от Примера 1 тем, что в качестве вскрывающего реагента использовали фторид аммония в количестве 148 г. Масса полученных SiO_2 составила 13,09 г, Al_2O_3 - 4,16 г, CaSO_4 - 1,91 г, TiO_2 - 0,11 г, MnO_2 - 0,03 г, Fe_2O_3 - 0,96 г, CuO - 0,01 г.

Пример 3

Отличается от Примера 1 тем, что в качестве вскрывающего реагента использовали

смесь фторида и гидрофторида аммония в количестве 130 г. Масса полученных SiO_2 составила 13,15 г, Al_2O_3 - 4,12 г, CaSO_4 - 1,92 г, TiO_2 - 0,14 г, MnO_2 - 0,04 г, Fe_2O_3 - 0,95 г, CuO - 0,02 г.

5

Формула изобретения

Способ выделения ценных компонентов из угольных золошлаков, включающий смешивание исходного сырья с реагентом, нагрев смеси, водное выщелачивание и выделение компонентов из растворов, отличающийся тем, что в качестве реагента при смешивании используют фторид аммония, гидрофторид аммония или их смесь, нагрев смеси проводят при температуре от 130 до 240°C для гидрофторирования, из нагретой профторированной массы проводят сублимационное отделение фторидных летучих соединений при температуре 320-600°C с последующей десублимацией их на поверхности, температура которой 100-270°C, и разделение методом пирогидролиза путем обработки десублимата парами воды, водному выщелачиванию подвергают остаток после гидрофторирования и сублимационного отделения, нерастворимый остаток после водного выщелачивания подвергают сернокислотному выщелачиванию с последующим фильтрационным отделением нерастворимых сульфатов, выделение компонентов из растворов сернокислотного и водного выщелачивания ведут методом аммиачного гидролиза.

25

30

35

40

45

50

