



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0026878

(51)⁷ C01F 7/06; C22B 3/44; C22B 3/04;
C22B 3/22; C01F 7/47; C22B 21/00

(13) B

(21) 1-2013-00438

(22) 06/02/2013

(30) 12 004 615.6 20/06/2012 EP

(45) 25/01/2021 394

(43) 25/12/2013 309A

(73) PLEASON VENTURES LTD (CY)

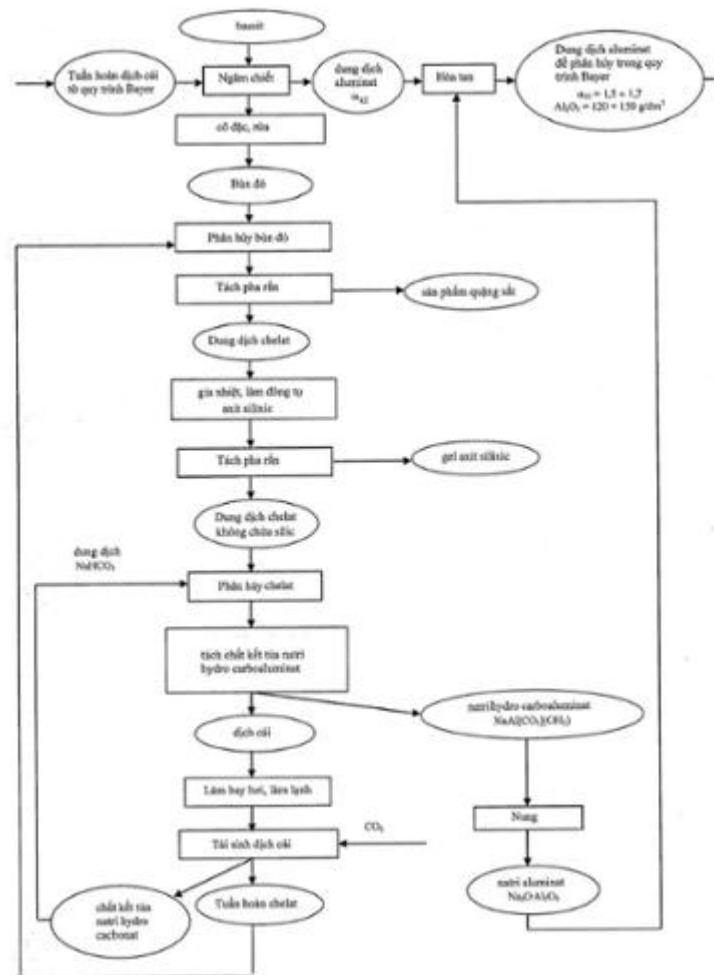
159, Leontiou A Street, Maryvonne Court, 2nd Floor, Office 203, Limassol, Cyprus

(72) Alexander WELTER (DE).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) QUY TRÌNH PHÂN HỦY THỦY HÓA LẠNH NATRI HYDRO NHÔM SILICAT

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình phân hủy thủy hóa lạnh natri hydro nhôm silicat có liên quan đến việc luyện kim kim loại màu và cụ thể đề cập đến lĩnh vực sản xuất nhôm oxit bằng quy trình thủy hóa kiềm. Trong sản xuất nhôm oxit bằng quy trình thủy hóa kiềm, silic dioxit có trong quặng được xử lý hợp nhất thành natri hydro nhôm silicat ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) không tan trong môi trường kiềm. Khi xử lý bùn đỏ, sáng chế có thể phân hủy thủy hóa natri hydro nhôm silicat đã kết tinh để cho ra natri aluminat, gel axit silixic và sản phẩm quặng sắt. Natri aluminat được cấp lại cho quy trình sản xuất nhôm oxit, trong khi gel axit silixic và sản phẩm quặng sắt lại thể hiện là các sản phẩm thương mại.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến việc luyện kim kim loại màu, cụ thể sáng chế đề cập đến việc sản xuất nhôm oxit bằng quá trình thủy hóa kiềm.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Quy trình thủy hóa kiềm để xử lý quặng nhôm silicat thành nhôm oxit đặc biệt thích hợp với bauxit nghèo silic, nhưng ngược lại quy trình này bị giới hạn với quặng nhôm silicat khác (bauxit giàu silic) hoặc không phù hợp (đối với đất sét, đá hoặc silimanit tương tự bauxit), cơ bản là do mất mát nhiều thành phần có ích như natri và nhôm oxit với natri hydro nhôm silicat (viz. Spravočnik metallurga po cvetnym metallam. Proizvodstvo glinozema, M., Metallurgija, 1970, p 141).

Khi sản xuất nhôm oxit bằng quy trình thủy hóa kiềm, silic dioxit có trong quặng được xử lý hợp nhất thành natri hydro nhôm silicat ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) không tan trong môi trường kiềm. Sự tạo thành natri hydro nhôm silicat làm thất thoát các thành phần có thể dùng lại được, nghĩa là natri và nhôm oxit trong bùn đỏ dự trữ trong quy trình xử lý bauxit chất lượng cao. Khi xử lý bauxit chất lượng thấp có hàm lượng silic dioxit cao làm thất thoát nhiều thành phần có thể dùng lại được khiến phải xử lý thêm bằng cách nung kết.

Đã biết nhiều thay đổi liên tục để xử lý bauxit giàu silic là quy trình nung kết từ Bayer (xem A.I. Lajner, Proizvodstvo glinozema, M., Metallurgija, 1961, S. 575). Trong quy trình này, bùn đỏ có hàm lượng Al_2O_3 và Na_2O cao được nung kết trong hỗn hợp đá vôi và soda. Phần lỏng aluminat tạo thành từ việc ngâm chiết bánh nung kết và được tách ra khỏi silic được trộn với phần lỏng aluminat từ quy trình Bayer để cùng phân hủy. Nhược điểm của quy trình này là chi phí đầu tư vốn cao, tiêu thụ nhiên liệu cao và phát thải chất nguy hại đáng kể vào môi trường, trong đó việc tiêu thụ bùn đỏ gây cản trở cho việc nung kết mẻ liệu đã chuẩn bị.

Quy trình kiềm hóa để sản xuất nhôm oxit từ đất sét bằng cách nung kết đã được biết đến (ibid pp. 142-143). Bản chất của quy trình này là nung kết mẻ liệu chứa

đất sét, đá vôi và soda nung, trong đó natri aluminat rắn được tạo thành ở nhiệt độ cao từ nhôm oxit có trong mẻ liệu, được chuyển hóa vào trong dung dịch và sau đó được kết tủa ra khỏi dung dịch này dưới dạng nhôm hydroxit, trong đó silic dioxit nhờ sự nung kết được kết lại thành dicanxi silicat không tan trong dung dịch kiềm. Quy trình này, do tổn chi phí nguyên liệu, năng lượng và nhiên liệu cao, cũng như chi phí vốn cao và phát thải chất nguy hại đáng kể vào môi trường, đã mất đi ý nghĩa công nghiệp của nó.

Quy trình axit hóa kiềm để sản xuất nhôm oxit từ quặng nhôm giàu silic cũng đã được biết đến (xem RF-PS no. 2440296, cl. C01F7/20, xuất bản 2012). Trong quy trình này nguyên liệu ban đầu được ngâm chiết để tạo thành nhôm silicat hydro kim loại kiềm bị phân hủy ở nhiệt độ thấp bằng cách xử lý bùn với dung dịch loãng của axit mạnh, trong đó nhôm và kim loại kiềm đi vào dung dịch. Sau đó, nhôm hydroxit được tách ra khỏi dung dịch này. Nhược điểm chính của quy trình axit hóa kiềm này ở chỗ việc thu hồi lại axit mạnh là phức tạp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là phát triển quy trình phân hủy thủy hóa natri hydro nhôm silicat để giảm sự thất thoát các thành phần có giá trị khi xử lý bauxit thành nhôm oxit cũng như sản xuất nhôm oxit từ các đá nhôm silicat khác.

Đạt được mục đích cụ thể này như sau:

Quy trình phân hủy thủy hóa lạnh natri hydro nhôm silicat, khác biệt ở chỗ, natri hydro nhôm silicat được phân hủy ở nhiệt độ thấp bằng dung dịch chelat tuần hoàn với sự có mặt của axit yếu để tạo thành các hợp chất tan bao gồm nhôm chelat, axit silixic và muối natri của axit yếu, tách chất nhiễm tạp không hòa tan ra khỏi dung dịch, bổ sung chất đông tụ vào dung dịch được gia nhiệt đến nhiệt độ từ 100 đến 120°C để làm đông tụ axit silixic, gel axit silixic tạo ra được tách ra khỏi dung dịch, phân hủy dung dịch nhôm chelat không chứa axit silixic bằng cách xử lý với lượng dư natri hydro cacbonat, bằng cách đó chất kết tủa natri hydro carboaluminat và dịch cái được tạo thành, tách chất kết tủa natri hydro carboaluminat, cô đặc dịch cái bằng cách làm bay hơi, làm lạnh và tái sinh dịch cái bằng cách cacbonat hóa bằng khí cacbon dioxit dưới áp suất ít nhất là 16 bar (1,6 MPa) để tạo thành chất kết tủa natri hydro

cacbonat, chất kết tủa natri hydro cacbonat được tách ra khỏi dung dịch chelat, natri hydro carboaluminat được nung ở nhiệt độ từ 700 đến 900°C để tạo thành natri aluminat và chất này được cấp lại cho việc sản xuất nhôm oxit.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Sơ đồ sau minh họa các ví dụ thực hiện sáng chế:

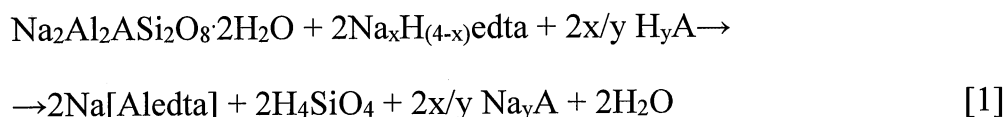
Fig. 1 là sơ đồ xử lý bùn đỏ;

Fig. 2 là sơ đồ xử lý thủy hóa kiềm đất sét thành nhôm oxit, axit yếu là axit cacbonic;

Fig. 3 là sơ đồ xử lý thủy hóa kiềm đất sét thành nhôm oxit, axit yếu là axit axetic.

Mô tả chi tiết sáng chế

Natri hydro nhôm silicat tinh thể bị phân hủy ở nhiệt độ thấp nhờ chelat tuần hoàn, cụ thể là dung dịch nước chứa hỗn hợp muối natri của axit etylendiamintetraaxetic và axit yếu. Sự phân hủy natri hydro nhôm silicat cho ra hợp nhôm chelat, axit silixic và muối natri của axit yếu tan được:



trong đó A là anion của axit yếu,

x là độ thay thế nguyên tử hydro của nhóm carboxyl trong axit etylendiamintetraaxetic bằng nguyên tử natri, và có giá trị 1, 2, 3 hoặc 4,

y là độ kiềm của axit yếu và có giá trị 1 hoặc 2.

Sau đó bổ sung chất đông tụ vào dung dịch tạo thành mà sau đó được gia nhiệt để đông tụ axit silixic, gel axit silixic thu được được tách ra khỏi dung dịch và nhôm chelat bị phân hủy bằng cách xử lý dung dịch với lượng dư natri hydro cacbonat:



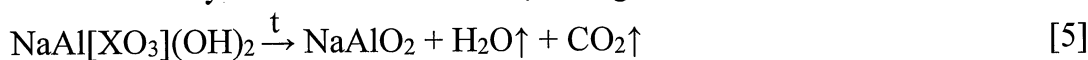
Sự phân hủy nhôm chelat cho ra chất kết tủa natri hydro carboaluminat và dịch cái chelat. Sau đó chất kết tủa natri hydro carboaluminat được tách ra khỏi dịch cái

này. Sau đó chất kết tủa này được làm khô, làm lạnh và tái sinh bằng cách cacbonat hóa dưới áp suất của khí cacbon dioxit; natri hydro cacbonat kết tinh và được tách ra khỏi dung dịch.



Các sản phẩm tái sinh, nghĩa là dung dịch chelat và axit yếu cũng như natri hydro cacbonat là sản phẩm tuần hoàn.

Sau đó natri hydro carboaluminat được nung để tạo thành natri aluminat:



Natri aluminat được hòa tan trong dung dịch aluminat và sau đó được cấp lại cho việc sản xuất nhôm oxit bằng quy trình Bayer.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1 – Xử lý bùn đỏ (xem Fig. 1).

Thành phần pha rắn của bùn đỏ: Na_2O – 12,8%, Al_2O_3 – 18,6%, SiO_2 – 19,2%, Fe_2O_3 – 33,9%, TiO_2 – 4,3%.

Pha rắn của bùn đỏ bị phân hủy dưới các điều kiện sau:

- dung dịch chelat tuần hoàn:
- nồng độ muối dinatri của axit etylendiamintetraaxetic: 120 g/dm³ và nồng độ axit axetic: 7%,
- nhiệt độ: 25°C,
- thời gian phân hủy: 3 giờ,
- tỷ lệ pha lỏng: pha rắn: 10 : 1.

Pha lỏng của sản phẩm phản ứng được lọc ra khỏi chất kết tủa không tan. Thành phần chất kết tủa (sản phẩm quặng sắt): Na_2O – 0,31%, Al_2O_3 – 4,70%, SiO_2 – 3,40%, Fe_2O_3 – 75,3%, TiO_2 – 7,3%.

Việc chiết pha rắn của bùn đỏ vào pha lỏng lần lượt lên đến Na_2O – 98,8% và Al_2O_3 – 89,0%.

Sau đó pha lỏng được giữ ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2 giờ để làm đông tụ axit silixic. Gel axit silixic tạo thành có thành phần: Na_2O – 1,5%, Al_2O_3 – 1,4% và SiO_2 – 77,9% được lọc ra và sau đó dung dịch không chứa silic bị phân hủy ở 90°C bằng cách xử lý với 30% lượng tỷ lượng dung dịch natri hydro cacbonat. Sự phân hủy cho ra chất kết tủa natri hydro carboaluminat có thành phần sau đây: Na_2O – 20,4%, Al_2O_3 – 34,4%, SiO_2 – 0,4% và Fe_2O_3 – 0,03%. Sau đó chất kết tủa này được lọc ra và được nung ở nhiệt độ 700°C trong 30 phút. Natri aluminat tạo thành có thành phần sau đây: Na_2O – 36,3%, Al_2O_3 – 62,2%, SiO_2 – 0,8% và Fe_2O_3 – 0,1%.

Ví dụ 2: Xử lý thủy hóa kiềm cho đất sét thành nhôm oxit (xem Fig. 2).

Một mẻ đất sét có thành phần Na_2O – 0,25%, Al_2O_3 – 37,50%, SiO_2 – 44,80%, Fe_2O_3 – 1,59% và TiO_2 – 2,51% được ngâm chiết với dung dịch xút ăn da dưới các điều kiện sau:

- nồng độ $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ky}}$: 120 g/dm³,
- tỷ lệ pha lỏng: pha rắn : 7 : 1,
- thời gian ngâm chiết: 5 giờ,
- nhiệt độ ngâm chiết: 102°C.

Pha rắn được tạo thành trong quy trình ngâm chiết được lọc ra và được rửa. Thành phần hóa học của pha rắn trong sản phẩm ngâm chiết từ đất sét như sau: Na_2O – 19,0%, Al_2O_3 – 29,70%, SiO_2 – 36,30%, Fe_2O_3 – 1,50% và TiO_2 – 2,50%. Cấu tạo của cấu tử vật liệu: chủ yếu là natri hydro nhôm silicat ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Natri hydro nhôm silicat bị phân hủy dưới các điều kiện sau:

- dung dịch chelat tuần hoàn:
- nồng độ muối dinatri của axit etylendiamintetraaxetic: 100 g/dm³,
- tỷ lệ pha lỏng: pha rắn : 10 : 1,
- nhiệt độ: 25°C,
- áp suất CO_2 : 40 Bar (4 MPa),
- thời gian phân hủy: 4 giờ.

Pha lỏng của sản phẩm phản ứng được tách ra khỏi phần kết tủa bị nhiễm tạp không hòa tan và được giữ dưới môi trường khí CO_2 có áp suất 1600KPa ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2 giờ để làm đông tụ axit silixic. Gel axit silixic tạo thành có thành phần: $\text{SiO}_2 - 84,60\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,63\%$, $\text{Na}_2\text{O} - 1,15\%$ được lọc ra và sau đó dung dịch không chứa silic bị phân hủy ở nhiệt độ 25°C bằng cách xử lý với 30% lượng dư tỷ lượng dung dịch natri hydro cacbonat.

Phần kết tủa natri hydro carboaluminat được lọc ra từ dung dịch này. Thành phần của phần kết tủa này là: $\text{Na}_2\text{O} - 21,40\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 36,80\%$, $\text{SiO}_2 - 0,81\%$. Natri hydro carboaluminat được nung ở nhiệt độ 700°C trong thời gian 0,5 giờ. Natri aluminat tạo thành có thành phần sau: $\text{Na}_2\text{O} - 35,80\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 61,50\%$, $\text{SiO}_2 - 1,40\%$.

Ví dụ 3: Quy trình thủy hóa đất sét thành nhôm oxit (xem Fig. 3).

Mề đất sét được ngâm chiết ra như trong ví dụ 2.

Natri hydro alumonat bị phân hủy dưới các điều kiện sau:

- dung dịch chelat tuần hoàn:
- nồng độ muối dinatri của axit etylendiamintetraaxetic là 100 g/dm^3 và nồng độ của axit axetic là 7%,
- nhiệt độ: 25°C ,
- thời gian phân hủy: 1,5 giờ.

Pha lỏng của sản phẩm phản ứng được lọc ra từ phần kết tủa bị nhiễm tạp không hòa tan và được giữ ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2 giờ để làm đông tụ axit silixic. Gel axit silixic tạo thành có thành phần: $\text{SiO}_2 - 83,50\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,50\%$, $\text{Na}_2\text{O} - 0,60\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,05\%$ được lọc ra và dung dịch không chứa silic bị phân hủy ở nhiệt độ 90°C bằng cách xử lý với 30% lượng dư tỷ lượng dung dịch natri hydro cacbonat.

Phần kết tủa natri hydro carboaluminat được tách ra khỏi dung dịch này bằng cách lọc. Thành phần của phần kết tủa: $\text{Na}_2\text{O} - 21,30\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 36,70\%$, $\text{SiO}_2 - 0,51\%$.

Natri hydro carboaluminat được nung ở nhiệt độ 700°C trong thời gian 0,5 giờ. Natri aluminat tạo thành có thành phần như sau: $\text{Na}_2\text{O} - 35,9\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 62,0\%$, $\text{SiO}_2 - 0,83\%$.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình phân hủy thủy hóa lạnh natri hydro nhôm silicat, khác biệt ở chỗ, natri hydro nhôm silicat được phân hủy ở nhiệt độ thấp bằng dung dịch chelat tuần hoàn với sự có mặt của axit yếu để tạo thành các hợp chất tan bao gồm nhôm chelat, axit silixic và muối natri của axit yếu, tách chất nhiễm tạp không hòa tan ra khỏi dung dịch, bổ sung chất đông tụ vào dung dịch được gia nhiệt đến nhiệt độ từ 100 đến 120°C để làm đông tụ axit silixic, gel axit silixic tạo ra được tách ra khỏi dung dịch, phân hủy dung dịch nhôm chelat không chứa axit silixic bằng cách xử lý với lượng dư natri hydro cacbonat, bằng cách đó chất kết tủa natri hydro carboaluminat và dịch cái được tạo thành, tách chất kết tủa natri hydro carboaluminat, cô đặc dịch cái bằng cách làm bay hơi, làm lạnh và tái sinh dịch cái bằng cách cacbonat hóa bằng khí cacbon dioxit dưới áp suất ít nhất là 16 bar (1,6 MPa) để tạo thành chất kết tủa natri hydro cacbonat, chất kết tủa natri hydro cacbonat được tách ra khỏi dung dịch chelat, natri hydro carboaluminat được nung ở nhiệt độ từ 700 đến 900°C để tạo thành natri aluminat và chất này được cấp lại cho việc sản xuất nhôm oxit.
2. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, muối natri của axit etylendiamintetraaxetic cũng như axit etylendiamintetraaxetic được dùng làm chelat tuần hoàn.
3. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, nhiệt độ phân hủy natri hydro nhôm silicat nằm trong khoảng từ 20 đến 45°C.
4. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, bước phân hủy nhôm chelat được thực hiện bằng cách xử lý với lượng dư tỷ lệ từ 30 đến 100% của natri hydro cacbonat.
5. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, trong các bước để tách các pha rắn ra khỏi dung dịch, nghĩa là gel axit silixic và natri hydro carboaluminat, có sử dụng dung dịch các tinh thể mầm tuần hoàn của các thành phần tương ứng.
6. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, sản phẩm để tái sinh dung dịch chelat, axit yếu và natri hydro cacbonat là sản phẩm tuần hoàn.
7. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, trong việc phân hủy natri hydro nhôm silicat dưới dạng bùn đỏ, chất nhiễm tạp không tan là sản phẩm quặng sắt thích hợp để nấu chảy gang thô thành xỉ titan.

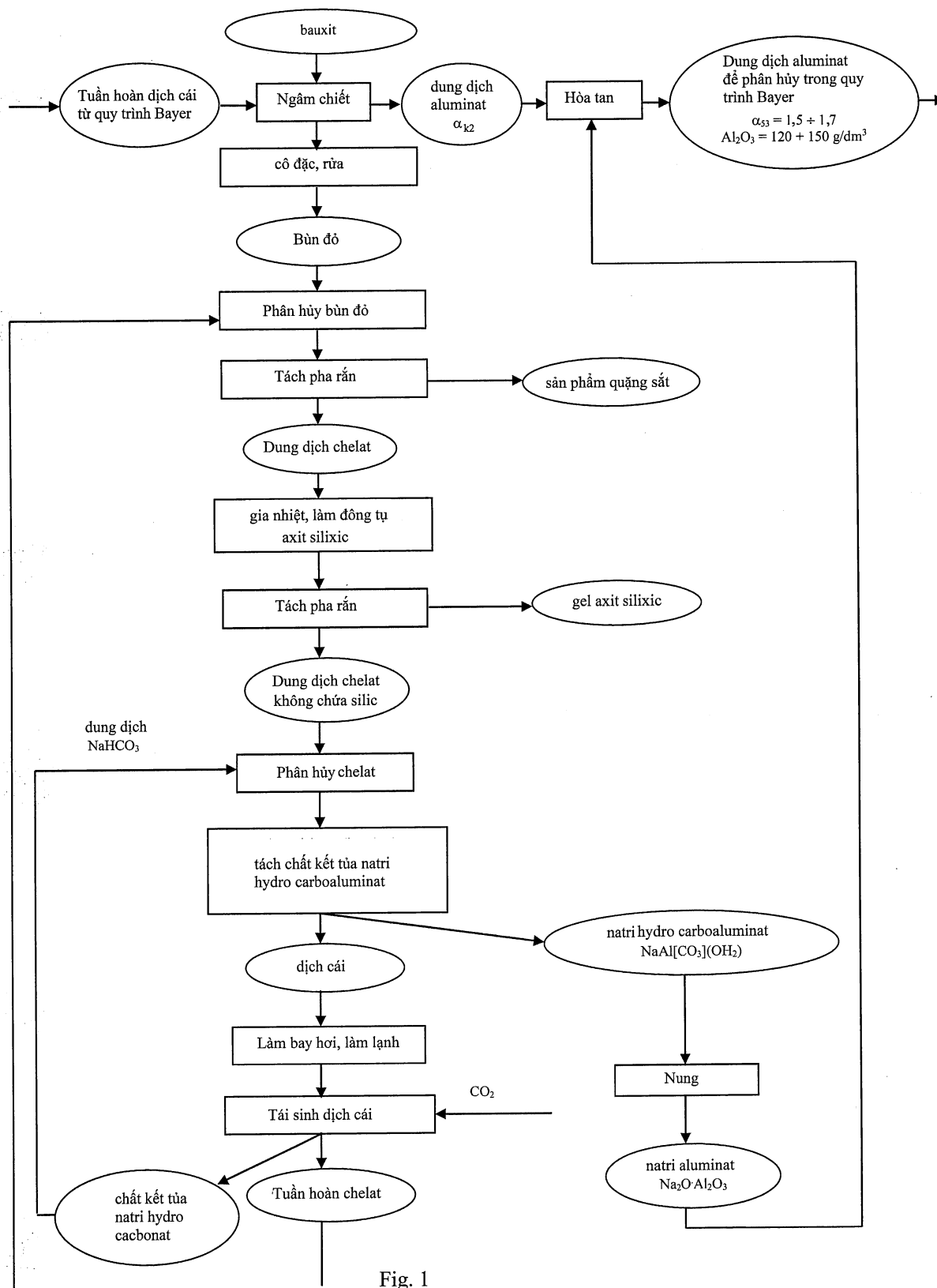


Fig. 1

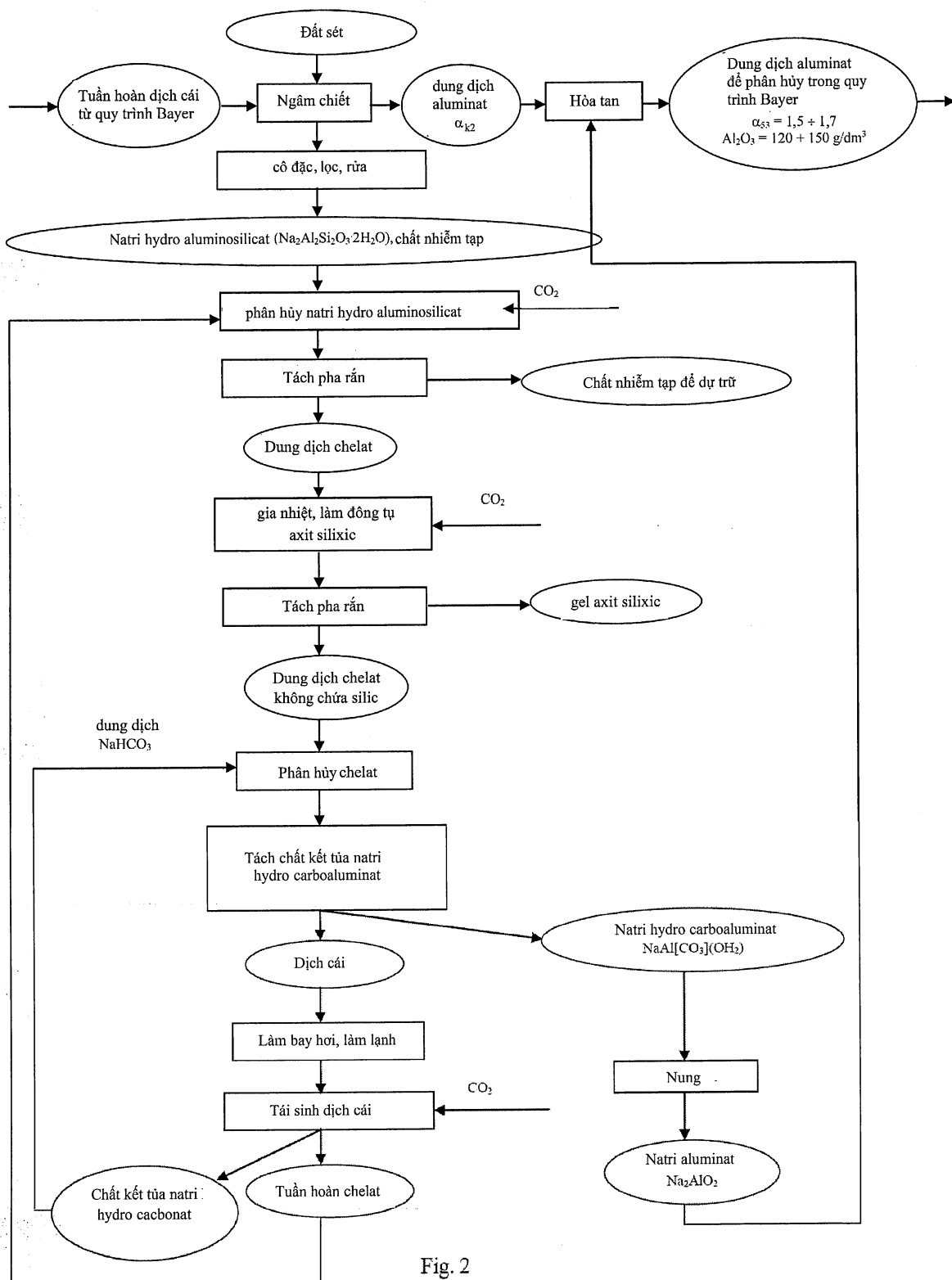


Fig. 2

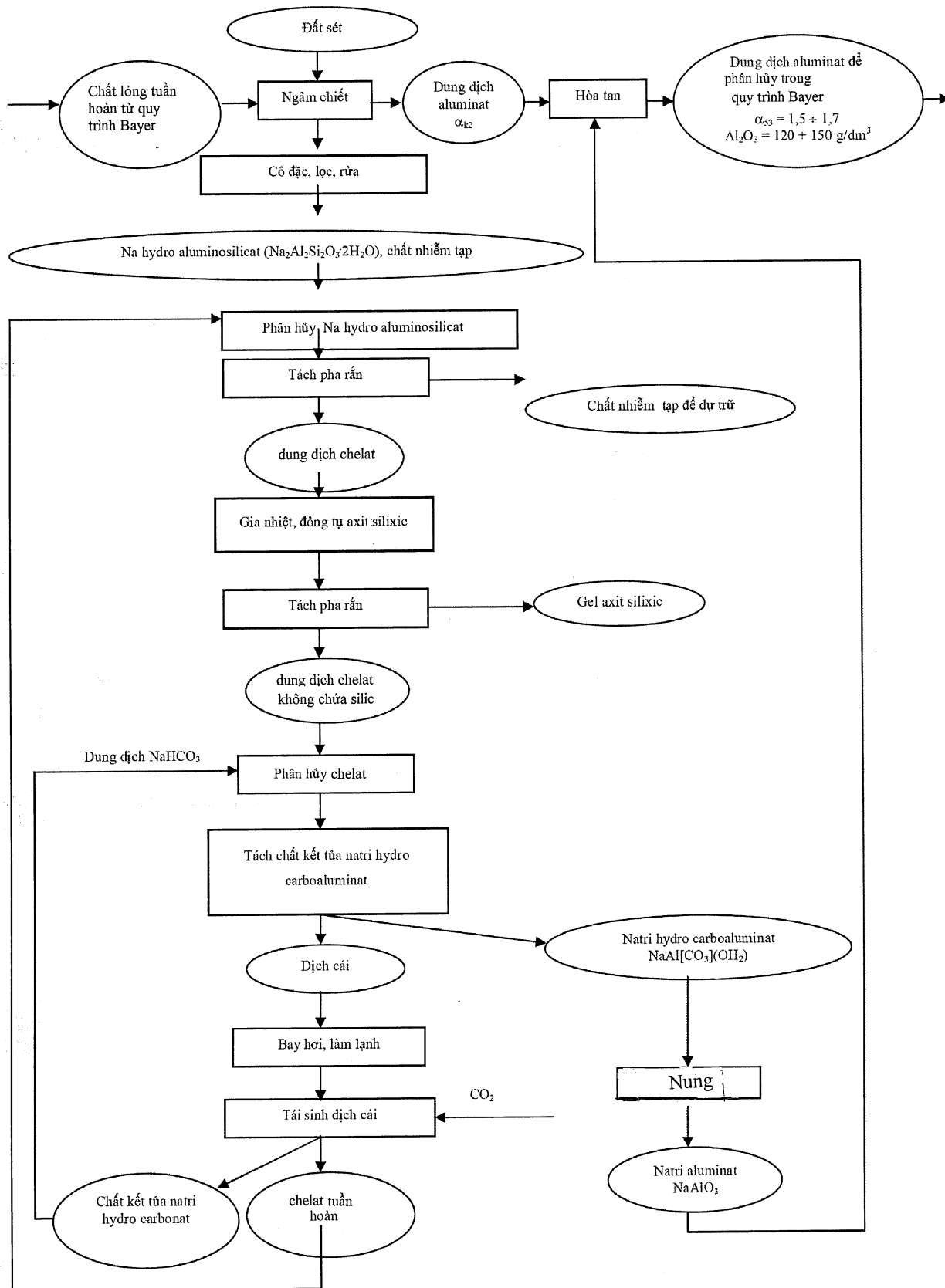


Fig. 3