



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C09C 1/24 (2019.05); C09C 1/00 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2019111104, 12.04.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
12.04.2019

Дата регистрации:  
02.10.2019

Приоритет(ы):  
(22) Дата подачи заявки: 12.04.2019

(45) Опубликовано: 02.10.2019 Бюл. № 28

Адрес для переписки:  
198303, Санкт-Петербург, пр. Маршала  
Жукова, 34, корп. 1, кв. 568, Афанасьеву А.Ю.

(72) Автор(ы):  
Горбачев Евгений Вячеславович (RU),  
Медведев Виктор Владимирович (RU),  
Шапот Дмитрий Михайлович (RU),  
Козлов Вадим Александрович (RU),  
Ахмедов Сергей Норматович (RU),  
Афанасьев Александр Юрьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):  
Общество с ограниченной ответственностью  
"Гидрогранатовые пигменты" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2607584 C2, 10.01.2017. RU  
2655336 C1, 25.05.2018. RU 2656047 C1,  
30.05.2018. RU 2346018 C1, 10.02.2009. SU  
1792951 A1, 07.02.1993. JP 5139727 A, 08.06.1993.

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ ПИГМЕНТОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к производству неорганических пигментов. Способ получения железоксидных пигментов включает термообработку исходного сырья. Сырье готовят смешением высокожелезистого красного шлама глиноземного производства, карбонатной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , окиси кальция  $\text{CaO}$  и каустической соды  $\text{NaOH}$ . Термообработку исходного сырья проводят во вращающейся трубчатой печи с получением клинкера, который измельчают и разделяют на три части. Одну часть клинкера смешивают с  $\text{CaO}$ , смесь размалывают в потоке среднемодульного щелоче-алюминатного раствора с концентрацией  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ , равной 300-310  $\text{г/дм}^3$ , и каустическим модулем  $\alpha_{\text{ку}}$ , равным 14-15 единиц. Полученную сырую суспензию направляют на выщелачивание и получают суспензию красного пигмента в маточном растворе. Полученный после фильтрации суспензии кек промывают водой, сушат, пропускают через сито и получают товарный

красный пигмент. Вторую часть клинкера смешивают с  $\text{CaO}$ , смесь размалывают в потоке высокомульдного щелоче-алюминатного раствора с концентрацией  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ , равной 330-360  $\text{г/дм}^3$ , и каустическим модулем  $\alpha_{\text{ку}}$ , равным 34-35 единиц. Сырую суспензию направляют на выщелачивание и получают суспензию красно-коричневого пигмента в маточном растворе. Полученный после фильтрации суспензии кек промывают водой, сушат, пропускают через сито и получают товарный красно-коричневый пигмент. Третью часть клинкера смешивают с  $\text{CaO}$  и  $\text{NaOH}$ , полученную смесь размалывают в потоке раствора  $\text{NaOH}$ . Сырую суспензию направляют на выщелачивание, которое проводят в трубчатом аппарате типа «труба в трубе», в результате чего получают суспензию коричневого пигмента в маточном растворе. Полученный после фильтрации суспензии кек промывают водой и сушат, пропускают через сито и получают товарный коричневый пигмент. Изобретение

позволяет расширить арсенал способов получения  
железооксидных пигментов с получением в

едином технологическом потоке пигментов  
разных цветовых характеристик. 1 з.п. ф-лы.

R U 2 7 0 1 9 3 9 C 1

R U 2 7 0 1 9 3 9 C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C09C 1/24* (2019.05); *C09C 1/00* (2019.05)

(21)(22) Application: **2019111104, 12.04.2019**

(24) Effective date for property rights:  
**12.04.2019**

Registration date:  
**02.10.2019**

Priority:

(22) Date of filing: **12.04.2019**

(45) Date of publication: **02.10.2019** Bull. № 28

Mail address:

**198303, Sankt-Peterburg, pr. Marshala Zhukova,  
34, korp. 1, kv. 568, Afanasevu A.YU.**

(72) Inventor(s):

**Gorbachev Evgenij Vyacheslavovich (RU),  
Medvedev Viktor Vladimirovich (RU),  
Shapot Dmitrij Mikhajlovich (RU),  
Kozlov Vadim Aleksandrovich (RU),  
Akhmedov Sergej Normatovich (RU),  
Afanasev Aleksandr Yurevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu  
"Gidrogranatovye pigmenty" (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING IRON OXIDE PIGMENTS**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to production of inorganic pigments. Method of producing iron oxide pigments involves thermal treatment of the starting material. Raw material is prepared by mixing of high-iron red mud of alumina production, carbonate soda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , calcium oxide  $\text{CaO}$  and caustic soda  $\text{NaOH}$ .

Heat treatment of initial material is carried out in a rotating tubular furnace to produce clinker, which is milled and divided into three parts. One portion of the clinker is mixed with  $\text{CaO}$ , the mixture is ground in a stream of a medium-module alkali-aluminate solution with  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ku}}$  concentration, equal to 300–310  $\text{g/dm}^3$ , and caustic module  $\alpha_{\text{ku}}$ , equal to 14–15 units. Obtained crude suspension is directed for leaching and a red pigment suspension is obtained in the mother solution. Cake obtained after filtering the cake is washed with water, dried, passed through a sieve and a commercial red pigment is obtained. Second portion of the clinker is mixed with  $\text{CaO}$ , the mixture is ground in a stream

of a high-modulus alkali-aluminate solution with  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ku}}$  concentration, equal to 330–360  $\text{g/dm}^3$ , and caustic module  $\alpha_{\text{ku}}$ , equal to 34–35 units. Crude suspension is directed for leaching and a suspension of red-brown pigment is obtained in the mother solution. Cake obtained after filtration of the suspension is washed with water, dried, passed through a sieve and a commercial red-brown pigment is obtained. Third part of the clinker is mixed with  $\text{CaO}$  and  $\text{NaOH}$ ; the obtained mixture is ground in a stream of  $\text{NaOH}$  solution. Crude suspension is directed for leaching, which is carried out in a tubular pipe-like apparatus, as a result of which a brown pigment suspension in a mother solution is obtained. Cake obtained after filtering the cake is washed with water and dried, passed through a sieve and a commercial brown pigment is obtained.

EFFECT: invention widens the range of methods for producing iron oxide pigments with production of pigments of different color characteristics in a single process stream.

1 cl

RU 2 701 939 C1

RU 2 701 939 C1

Изобретение относится к производству неорганических пигментов, а именно к способам переработки отвальных высокожелезистых красных шламов глиноземного производства с получением в едином технологическом потоке расширенной цветовой гаммы пигментов.

5 Известен способ получения красного железистоокисного пигмента взаимодействием железосодержащего и карбонатного соединений с последующим прокаливанием, при этом в качестве исходных соединений используют красный шлак - отход глиноземного производства и фосфомел при массовом соотношении 5-70:30-95 (SU, авт. свидетельство №1060656, С09С 1/24, Опубл. 15.12.1983 г., Бюл. №46).

10 Недостатками данного способа является высокое содержание сульфидной серы в исходном продукте перед прокаливанием, низкое содержание триоксида железа в составе полученного пигмента и неоднородность его дисперсного состава, что обуславливает низкую укрывистость, а также грязно-коричневый оттенок цвета полученного пигмента.

15 Кроме того, данный способ ограничен получаемым в процессе переработки красного шлама - отхода глиноземного производства пигментом красного цвета.

Известен способ получения железистоокисных пигментов из красного шлама - отхода глиноземного производства, включающий его прокаливание, при этом красный шлак перед прокаливанием подвергают разделению по классам крупности в гидроциклоне с отбором фракции частиц не крупнее 0,02 мм и прокаливанию эту фракцию подвергают при 290-850°C (RU, патент №2047631, С09С 1/24, Опубл. 10.11.1995 г.). Данный способ позволяет повысить содержание триоксида железа в составе полученного пигмента с 39,0 до 53,0 мас., исключить содержание сульфидной серы в исходном продукте перед прокаливанием (остаточная сера в количестве 0,4 мас. является сульфатной, присутствует в виде сульфата кальция), что обеспечивает получение после прокаливания при 290-850°C пигмента чистого красного цвета, однородного по дисперсному составу с укрывистостью 7 г/м<sup>2</sup>.

Однако недостатком данного способа является то, что, во-первых, для устойчивой работы гидроциклонов необходимо разбавление красного шлама водой до 6 м<sup>3</sup> воды на 1 т шлама, т.е. нарушается баланс по воде, во-вторых, требуются дополнительные затраты на содержание и эксплуатацию гидроциклонов, в частности, на освобождение гидроциклонов от корок, периодически забивающих сливной патрубков. Это обуславливает усложнение способа и снижает его эффективность.

35 Кроме того, следует отметить, что данный способ ограничен получаемым в процессе переработки красного шлама - отхода глиноземного производства пигментом красного цвета.

Известен способ получения черного железистоокисного пигмента из красного шлама - отхода глиноземного производства, включающий его прокаливание, при этом красный шлак перед прокаливанием разделяют по классам крупности с отбором фракции до 0,02 мм и дополнительно от 0,02 до 0,045 мм, причем прокаливание этих фракций осуществляют в контролируемой атмосфере с недостатком кислорода при температуре 500-1000°C (RU, патент №2346018, С09С 1/24, Опубл. 10.02.2009 г., Бюл. №4).

45 Недостатками данного способа является разделение шлама по крупности, необходимость автономного прокаливания фракций и затраты на создание газовой среды с недостатком кислорода, обогащенной вредной примесью оксида углерода СО.

Кроме того, данный способ ограничен получаемым в процессе переработки красного шлама - отхода глиноземного производства черным железистоокисным пигментом.

Известен способ получения коричневого железистоокисного пигмента из красного

шлама - отхода глиноземного производства, включающий его прокаливание, при этом красный шлам перед прокаливанием разделяют по классам крупности с отбором фракции до 0,01 мм, причем прокаливание этой фракции осуществляют в воздухе при температуре 220-280°C (RU, патент №2547487, C09C 1/24, Опубл. 20.02.2015 г., Бюл. №5).

Недостатками данного способа является необходимость дорогостоящего выделения тонкой фракции из общего потока красного шлама механическим способом и низкая температура обработки продукта, гарантирующая только удаление адсорбционной воды, но недостаточная для прокаливания.

Кроме того, данный способ ограничен получаемым в процессе переработки красного шлама - отхода глиноземного производства коричневым железистоокисным пигментом.

Наиболее близким к заявленному является способ получения железистоокисного пигмента с антикоррозионными свойствами из красного шлама - отхода глиноземного производства, включающий его прокаливание, при этом красный шлам перед прокаливанием разделяют по классам крупности с отбором фракции до 0,02 мм и дополнительно от 0,02 до 0,045 мм, фракции обрабатывают ортофосфорной кислотой при нагревании до pH=6, суспензию фильтруют, высушивают, прокаливают на воздухе, охлаждают и измельчают, причем при прокаливании при температуре 200-250°C получают пигмент коричневого цвета, а при прокаливании при температуре 600-650°C - пигмент красного цвета (RU, патент №2607584, C09C 1/24, C09D 5/08, Опубл. 10.09.2016 г., Бюл. №25).

Недостатками данного способа является ограниченность цветовых характеристик пигментов, получаемых данным способом в одном технологическом потоке.

В основу изобретения положена техническая проблема, заключающаяся в расширении арсенала способов получения железистоокисных пигментов путем создания способа переработки отвалных высокожелезистых красных шламов глиноземного производства с получением в едином технологическом потоке расширенной цветовой гаммы пигментов.

При этом техническим результатом является реализация этого назначения.

Достижение вышеуказанного технического результата обеспечивается тем, что в способе получения железистоокисных пигментов, включающем термообработку исходного сырья, исходное сырье готовят смешением высокожелезистого красного шлама глиноземного производства, карбонатной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , окиси кальция  $\text{CaO}$  и каустической соды  $\text{NaOH}$  при их весовом соотношении, равном 1:(0,304-0,305):(0,145-0,150):(0,005-0,006) соответственно, термообработку исходного сырья проводят во вращающейся трубчатой печи при температуре 800-850°C, в результате чего получают клинкер, полученный клинкер измельчают и разделяют на три части, из которых одну часть клинкера смешивают с окисью кальция  $\text{CaO}$  при их весовом соотношении, равном 1:(0,10-0,12) соответственно, полученную смесь размалывают в потоке среднемодульного щелоче-алюминатного раствора с концентрацией  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ , равной 300-310 г/дм<sup>3</sup>, и каустическим модулем  $\alpha_{\text{ку}}$ , равным 14-15 единиц, полученную сырую суспензию направляют на выщелачивание, при этом выщелачивание ведут в течение 2,5-3 часов при температуре 180-200°C, в результате чего получают суспензию красного пигмента в маточном растворе, полученную суспензию фильтруют, полученный после фильтрации суспензии кек промывают водой, сушат, пропускают через сито с размером отверстий 0,063 мм и получают товарный красный пигмент, вторую часть клинкера смешивают с окисью кальция  $\text{CaO}$  при их весовом соотношении, равном 1:(0,136-0,143)

соответственно, полученную смесь размалывают в потоке высокомолекулярного щелоче-  
алюминатного раствора с концентрацией  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ , равной 330-360 г/дм<sup>3</sup>, и каустическим  
модулем  $\alpha_{\text{ку}}$ , равным 34-35 единиц, полученную сырую суспензию направляют на  
5 выщелачивание, при этом выщелачивание ведут в течение 0,5-1,0 часов при температуре  
230-240°C, в результате чего получают суспензию красно-коричневого пигмента в  
маточном растворе, полученную суспензию фильтруют, полученный после фильтрации  
суспензии кека промывают водой, сушат, пропускают через сито с размером отверстий  
0,063 мм и получают товарный красно-коричневый пигмент, третью часть клинкера  
10 смешивают с окисью кальция  $\text{CaO}$  и каустической содой  $\text{NaOH}$  при их весовом  
соотношении, равном 1:(0,148-0,152):(4,10-4,11) соответственно, полученную смесь  
размалывают в потоке раствора каустической соды  $\text{NaOH}$  с концентрацией  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ ,  
равной 310-320 г/дм<sup>3</sup>, и с плотностью, равной 1189-1190 кг/м<sup>3</sup>, полученную сырую  
15 суспензию направляют на выщелачивание, при этом выщелачивание ведут в трубчатом  
аппарате типа «труба в трубе» при температуре 270-280°C в течение 10-15 минут, в  
результате чего получают суспензию коричневого пигмента в маточном растворе,  
полученную суспензию фильтруют, полученный после фильтрации суспензии кека  
промывают водой и сушат, полученный после сушки коричневый пигмент пропускают  
20 через сито с размером отверстий 0,063 мм и получают товарный коричневый пигмент.  
Полученные после фильтрации маточные растворы могут быть направлены на  
регенерацию с получением оборотных выщелачивающих растворов и дополнительной  
товарной продукции.

Приготовление исходного сырья смешением высокожелезистого красного шлама  
глиноземного производства, карбонатной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , окиси кальция  $\text{CaO}$  и  
25 каустической соды  $\text{NaOH}$  при их весовом соотношении, равном 1:(0,304-0,305):(0,145-  
0,150):(0,005-0,006) соответственно термообработка исходного сырья во вращающейся  
трубчатой печи при температуре 800-850°C, получение в результате термообработки  
клинкера, измельчение полученного клинкера и разделение его на три части, смешение  
30 одной части клинкера с окисью кальция  $\text{CaO}$  при их весовом соотношении, равном 1:  
(0,10-0,12) соответственно, размалывание полученной смеси в потоке среднемодульного  
щелоче-алюминатного раствора с концентрацией  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ , равной 300-310 г/дм<sup>3</sup>, и  
каустическим модулем  $\alpha_{\text{ку}}$ , равным 14-15 единиц, направление полученной сырой  
суспензии на выщелачивание в течение 2,5-3 часов при температуре 180-200°C, получение  
35 в результате этого суспензии красного пигмента в маточном растворе, фильтрация  
полученной суспензии, промывка водой полученного после фильтрации суспензии кека,  
его сушка, пропускание его через сито с размером отверстий 0,063 мм и получение  
товарного красного пигмента, смешение второй части клинкера с окисью кальция  $\text{CaO}$   
при их весовом соотношении, равном 1:(0,136-0,143) соответственно, размалывание  
40 полученной смеси в потоке высокомолекулярного щелоче-алюминатного раствора с  
концентрацией  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ , равной 330-360 г/дм<sup>3</sup>, и каустическим модулем  $\alpha_{\text{ку}}$ , равным 34-  
35 единиц, направление полученной сырой суспензии на выщелачивание в течение 0,5-  
1,0 часов при температуре 230-240°C, получение в результате этого суспензии красно-  
45 коричневого пигмента в маточном растворе, фильтрация полученной суспензии,  
промывка водой полученного после фильтрации суспензии кека, его сушат, пропускание  
его через сито с размером отверстий 0,063 мм и получение товарного красно-  
коричневого пигмента, смешение третьей части клинкера с окисью кальция  $\text{CaO}$  и

каустической содой NaOH при их весовом соотношении, равном 1:(0,148-0,152):(4,10-4,11) соответственно, размалывание полученной смеси в потоке раствора каустической соды NaOH с концентрацией  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кв}}$ , равной 310-320 г/дм<sup>3</sup>, и с плотностью, равной 1189-

5 1190 кг/м<sup>3</sup>, направление полученной сырой суспензии на выщелачивание в трубчатом аппарате типа «труба в трубе» при температуре 270-280°C в течение 10-15 минут, получение в результате этого суспензии коричневого пигмента в маточном растворе, фильтрация полученной суспензии, промывка водой полученного после фильтрации суспензии кека и его сушка, пропускание его через сито с размером отверстий 0,063 мм  
10 и получение товарного коричневого пигмента обеспечивает возможность переработки высокожелезистых красных шламов глиноземного производства с получением в едином технологическом потоке расширенной цветовой гаммы пигментов.

При приготовлении исходного сырья смешением высокожелезистого красного шлама глиноземного производства, карбонатной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , окиси кальция CaO и  
15 каустической соды NaOH их весовое соотношение, равное 1:(0,304-0,305):(0,145-0,150):(0,005-0,006) соответственно, определяется эквимольной потребностью окиси натрия на синтез феррита натрия  $\text{NaFeO}_2$  и на связывание диоксида кремния в алюмосиликат натрия  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  на стадии термической обработки сырья. Дозирование окиси  
20 кальция определяется эквимольной потребностью CaO на перевод диоксида кремния из состава алюмосиликата натрия в состав железистого гидрограната  $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в процессе гидрохимического синтеза пигментов при обработке смеси клинкера и окиси кальция CaO при различных режимах выщелачивания в щелоче-  
алюминатных растворах.

25 Термообработку исходного сырья проводят во вращающейся трубчатой печи при температуре 800-850°C. При этом указанная температура термообработки выбрана исходя из условий интенсификации и завершения процесса синтеза минеральных фаз в составе клинкера, таких, как феррит натрия, алюмосиликат натрия и перовскит - при  
нижнем уровне температуры 800°C, и резкого ограничения процесса образования  
30 алюмината натрия  $\text{NaAlO}_2$ , который активируется только при высоких температурах - по верхнему уровню 850°C.

При использовании вращающейся трубчатой печи обеспечивается создание оптимального интенсивного перемешивания реагирующих твердых компонентов сырья при непрерывном перемещении реакционной массы вдоль оси теплового агрегата во  
35 времени и по мере повышения температуры.

При термообработке исходного сырья в печи последовательно и совмещено протекают процессы химического взаимодействия компонентов красного шлама  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , CaO и  $\text{TiO}_2$  с окисью натрия из состава щелочного сырья, и между собой,  
40 в твердофазном состоянии и в непрерывно возрастающем тепловом потоке.

Таким образом, в результате термообработки исходного сырья получают клинкер, содержащий феррит натрия  $\text{NaFeO}_2$ , алюмосиликат натрия  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  и примеси титаната кальция  $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$  и алюмината натрия  $\text{NaAlO}_2$ . Полученный клинкер  
измельчают в дробилке и затем делят на три части.

45 Измельчение полученного клинкера обеспечивает повышение эффективности контакта твердых частиц клинкера с выщелачивающей жидкостью при его дальнейшей гидрохимической обработке.

Разделение измельченного клинкера на три части обеспечивает возможность его

последующей гидрохимической обработки по трем ветвям единого технологического потока с получением расширенной цветовой гаммы пигментов.

Одну часть клинкера смешивают с окисью кальция  $\text{CaO}$  при их весовом соотношении, равном 1:(0,10-0,12) соответственно. Указанное весовое соотношение клинкера и окиси кальция  $\text{CaO}$  определяется исходя из потребности окиси кальция на синтез фазы железистого гидрограната  $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  модификации «андрадит», в количестве, определяющем заданную окраску и химический состав синтезируемого пигмента.

Размалывание полученной смеси в потоке среднемодульного щелоче-алюминатного раствора с концентрацией  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{КУ}}$ , равной 300-310 г/дм<sup>3</sup>, и каустическим модулем  $\alpha_{\text{КУ}}$ , равным 14-15 единиц, обеспечивает достижение высокой активности поверхности твердых частиц при контакте клинкера с алюмонатриевым ионом среднемодульного щелоче-алюминатного раствора в процессе растворения полученной смеси и образования андрадита  $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и лепидокрокита  $\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$  в процессе синтеза красного пигмента.

При этом концентрация  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{КУ}}$  среднемодульного щелоче-алюминатного раствора выбрана исходя из того, что концентрация  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{КУ}}$  ниже 300 г/дм<sup>3</sup> требует увеличения длительности выщелачивания выше трех часов, для завершения процесса синтеза фаз «андрадит» и «лепидокрокит», а концентрация  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{КУ}}$  щелочного раствора выше 310 г/дм<sup>3</sup> приводит к увеличению расхода тепловой энергии при упаривании маточных растворов.

Каустический модуль выщелачивающих щелоче-алюминатных растворов является важным технологическим фактором в гидрогранатовой технологии производства пигментов. При величине каустического модуля, меньше 14 единиц, значительно возрастает количество фазы «пермутит»  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в составе пигмента. При каустическом модуле маточного раствора выше 15 единиц мера растворения алюмосиликата натрия клинкера достигает 100%.

Выщелачивание полученной сырой суспензию в течение 2,5-3 часов при температуре 180-200°C обеспечивает получение суспензии красного пигмента в маточном растворе.

При этом время выщелачивания длительностью менее 2,5 часов не обеспечивает полноту образования фазы лепидокрокит  $\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ . Время выдержки более 3 часов приводит к повышенным капитальным затратам при установке автоклавов.

Температура выщелачивания указанной смеси, равная 180°C, является начальным температурным уровнем, при котором начинается синтез основополагающей фазы «лепидокрокит», а температура 200°C является верхним пределом, при котором процесс образования фазы  $\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ , в принятом концентрационном режиме, заканчивается.

Обозначенный температурный интервал является оптимальным для перевода всей массы железистого иона, появляющейся в растворе при гидролизе феррита натрия, в состав новой твердой фазы в виде смеси андрадита и лепидокрокита, в которую связывается все количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  из состава клинкера.

Последующая фильтрация полученной суспензии обеспечивает полное разделение потоков маточного раствора и твердой фазы пигмента.

Промывка водой полученного после фильтрации суспензии кека обеспечивает удаление водорастворимых ионов натрия и алюминия из влажного кека пигмента, направляемого на сушку.



Сушка промытого водой кека обеспечивает однородность гранулометрического состава монозернистого порошка в виде товарного пигмента.

Пропускание через сито с размером отверстий 0,063 мм обеспечивает отсев из товарной массы пигмента частиц с величиной более 63 микрон и удаление возможных  
5 единичных конгломератов пигмента, с целью их последующей утилизации.

Вторую часть клинкера смешивают с окисью кальция CaO при их весовом соотношении, равном 1:(0,136-0,143) соответственно. Указанное весовое соотношение клинкера и окиси кальция CaO определяется исходя из потребности извести на связывание в железистый гидрогранат всей массы диоксида кремния SiO<sub>2</sub>, которая  
10 появляется в жидкой фазе автоклавной суспензии при растворении алюмосиликата натрия из состава клинкера.

Размалывание полученной смеси в потоке высокомолекулярного щелоче-алюминатного раствора с концентрацией Na<sub>2</sub>O<sub>кв</sub>, равной 330-360 г/дм<sup>3</sup>, и каустическим модулем α<sub>кв</sub>,  
15 равным 34-35 единиц, обеспечивает достижение максимальной активности поверхности твердых частиц при контакте клинкера с натрий-алюминиевым ионом высокомолекулярного щелоче-алюминатного раствора в процессе растворения полученной смеси и образования андрадита 3CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и гематита α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе синтеза красно-коричневого пигмента.

При этом концентрация Na<sub>2</sub>O<sub>кв</sub> высокомолекулярного щелоче-алюминатного раствора выбрана исходя из того, что концентрация Na<sub>2</sub>O<sub>кв</sub> ниже 330 г/дм<sup>3</sup> уменьшает скорость и полноту растворения фазы алюмосиликата натрия клинкера, а концентрация Na<sub>2</sub>O<sub>кв</sub>  
20 щелоче-алюминатного раствора выше 360 г/дм<sup>3</sup> приводит к увеличению расхода тепловой энергии при упаривании маточных растворов.

Каустический модуль выщелачивающего щелоче-алюминатного раствора в интервале 34-35 единиц позволяет достичь максимально высокий уровень образования чистой фазы гематита α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в товарном пигменте и тем самым гарантировать устойчивую  
25 красно-коричневую окраску получаемого продукта.

Выщелачивание полученной сырой суспензии в течение 0,5-1,0 часов при температуре 230-240°C обеспечивает получение суспензии красно-коричневого пигмента в маточном растворе.

При этом время выщелачивания длительностью менее 0,5 часов не обеспечивает  
35 полноту растворения фазы алюмосиликата натрия из состава клинкера и перехода SiO<sub>2</sub> в маточный раствор. Время выдержки более одного часа приводит к увеличению капитальных затрат на сооружение автоклавной установки.

Температура выщелачивания указанной смеси, равная 230°C, является нижним температурным уровнем в процессе образования минеральной фазы «андрадит», на  
40 базе SiO<sub>2</sub> из растворенной массы алюмосиликата натрия, а температура 240°C является верхним температурным уровнем окончания процесса связывания диоксида кремния в железистый гидрогранат («андрадит»).

Температурный интервал синтеза дополнительной массы железистого гидрограната в 230-240°C достаточен для осуществления связывания растворенного диоксида кремния  
45 в новую нерастворимую твердую фазу, при соответствующей высокой концентрации Na<sub>2</sub>O<sub>кв</sub> в сфере синтеза пигмента и установленного времени выдержки автоклавной суспензии.

Последующая фильтрация полученной суспензии обеспечивает полное разделение

потоков маточного раствора и твердой фазы пигмента.

Промывка водой полученного после фильтрации суспензии кека обеспечивает удаление водорастворимых ионов натрия и алюминия из структуры товарного пигмента.

Сушка промытого водой кека обеспечивает однородность гранулометрического состава монозернистого порошка пигмента.

Пропускание через сито с размером отверстий 0,063 мм обеспечивает отсеивание крупных частиц и конгломератов пигмента, с последующей их утилизацией.

Смешение третьей части клинкера с окисью кальция CaO и каустической содой NaOH при их весовом соотношении, равном 1:(0,148-0,152):(4,10-4,11) соответственно, обеспечивает полный переход SiO<sub>2</sub> из состава клинкера в состав андрадита 3CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и обеспечивает кристаллизацию железосодержащей компоненты клинкера в форму магнитной фазы «мартит» FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (псевдоморфоза гематита по магнетиту).

Указанное весовое соотношение клинкера, окиси кальция CaO и каустической соды NaOH определяется исходя из баланса массы SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO в твердом состоянии и массы Na<sub>2</sub>O в жидком состоянии, обеспечивающим синтез магнитной составляющей коричневого пигмента.

Размалывание полученной смеси в потоке раствора каустической соды NaOH с концентрацией Na<sub>2</sub>O<sub>ку</sub>, равной 310-320 г/дм<sup>3</sup>, и с плотностью, равной 1189-1190 кг/м<sup>3</sup>, обеспечивает достижение максимальной активности поверхности твердой фазы перед контактом клинкера с натриевым ионом щелочного раствора при растворении клинкера и при образовании андрадита и магнитной фазы «мартит» в процессе синтеза коричневого пигмента.

При этом концентрация Na<sub>2</sub>O<sub>ку</sub>, равная 310-320 г/дм<sup>3</sup>, определяется условиями растворения алюмосиликата натрия клинкера в жидкой каустической соде и скоростью кристаллизации фазы «мартит». При концентрации Na<sub>2</sub>O<sub>ку</sub> ниже 310 г/дм<sup>3</sup> уменьшается скорость фазового перехода феррита натрия из состава клинкера в магнитную фракцию Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), а концентрация Na<sub>2</sub>O<sub>ку</sub> выше 320 г/дм<sup>3</sup>, при достижении максимального результата в процессе синтез фазы «мартит», приводит к увеличению расхода тепловой энергии при производстве щелочного раствора.

А плотность, равная 1189-1190 кг/м<sup>3</sup>, соответствует концентрациям Na<sub>2</sub>O<sub>ку</sub> в растворе каустической соды, при атмосферном давлении.

Выщелачивание полученной сырой суспензии в трубчатом аппарате типа «труба в трубе» при температуре 270-280°C в течение 10-15 минут обеспечивает получение суспензии коричневого пигмента в маточном растворе.

При этом время выщелачивания длительностью менее 10 минут не обеспечивает 100%-ный уровень растворения алюмосиликата натрия и завершение процесса синтеза фазы «мартит».

Время выдержки более 15 минут приводит к увеличению объема реакционной зоны выщелачивания и удорожанию аппаратуры «труба в трубе».

Температура выщелачивания полученной сырой суспензии, равная 270°C, является минимально допустимой для проведения синтеза железосодержащих фаз «андрадит» и «мартит», а температура 280°C является предельно целесообразным уровнем для выщелачивателя типа «труба в трубе», эксплуатируемого при высоком гидравлическом

давлении, не менее 8,0 МПа.

Температурный интервал в 270-280°C обеспечивает проведение процесса трансформации клинкерных фаз «феррит натрия» и «алюмосиликат натрия» в конечную форму коричневого пигмента с максимальной скоростью, за минимально короткое время, не более 15 минут, в режиме высоко турбулентного потока прохождения реакционной жидкой массы в трубчатом пространстве выщелачивателя типа «труба в трубе».

Последующая фильтрация полученной суспензии обеспечивает полное разделение потоков маточного раствора и твердой фазы пигмента.

Промывка водой полученного после фильтрации суспензии кека обеспечивает удаление водорастворимых ионов натрия и алюминия из влажного кека пигмента, направляемого на сушку.

Сушка промытого водой кека обеспечивает однородность гранулометрического состава монозернистого порошка в виде товарного пигмента.

Пропускание через сито с размером отверстий 0,063 мм обеспечивает отсев из товарной массы пигмента частиц с величиной более 63 микрон и удаление возможных единичных конгломератов пигмента, с целью их последующей утилизации.

Направление полученных после фильтрации маточных растворов на регенерацию обеспечивает утилизацию компонентов оборотного потока щелоче-алюминатного раствора, извлеченных из состава исходного сырья в процессе синтеза пигментов.

Таким образом, при переработке высокожелезистых красных шламов глиноземного производства обеспечивается возможность получения в едином технологическом потоке расширенной цветовой гаммы пигментов.

Способ получения железоксидных пигментов осуществляется следующим образом.

Приготовление исходного сырья для синтеза натрий-ферритного клинкера и пигментов осуществляют смешением высокожелезистого красного шлама глиноземного производства, карбонатной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , окиси кальция  $\text{CaO}$  и каустической соды  $\text{NaOH}$  при их весовом соотношении 1:(0,304-0,305):(0,145-0,150):(0,005-0,006) соответственно.

Такое весовое соотношение определяется двумя следующими условиями:

- потребностью окиси натрия на синтез феррита натрия  $\text{NaFeO}_2$  и на связывание диоксида кремния в алюмосиликат натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  на стадии термической обработки сырья;

- потребностью окиси кальция  $\text{CaO}$  на перевод диоксида кремния из состава алюмосиликата натрия в состав железистого гидрограната  $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в процессе гидрохимического синтеза пигментов при обработке смеси клинкера и окиси кальция при различных режимах выщелачивания в щелоче-алюминатных растворах.

Так, например, для приготовления исходной шихты для синтеза клинкера смешивают 1000 кг красного шлама, 304 кг карбонатной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 5 кг каустической соды  $\text{NaOH}$  в твердую фазу шихты с общим весом 1309 кг.

Термообработку исходного сырья проводят во вращающейся трубчатой печи при температурах 800-850°C. В результате термической обработки шихты получают клинкер весом 1112 кг, в котором содержание феррита натрия составляет 611 кг, содержание алюмосиликата натрия - 303 кг, и содержание перовскита, алюмината натрия и малых примесей (ортосиликат кальция, прочие микропримеси) - по 66 кг каждый.

Полученный клинкер охлаждают в барабанном холодильнике и подвергают измельчению в дробилке до величины куска 12 мм. Затем весь поток измельченного

klinkера разделяют на три части для последующей гидрохимической обработки. При этом на производство красного пигмента направляют 278 кг клинкера (25% от массы клинкера), на производство красно-коричневого пигмента - 667 кг (60% от массы клинкера) и на производство коричневого пигмента - 167 кг (15% от массы клинкера).

5 Первую часть клинкера смешивают с окисью кальция СаО в количестве 28 кг, в соответствии с весовым отношением, равным 1:(0,10-0,12). Полученную смесь весом 306 кг размалывают в шаровой мельнице в потоке среднемодульного щелоче-  
 10 алюминатного раствора объемом 0,9185 м<sup>3</sup>, с концентрацией Na<sub>2</sub>O<sub>ку</sub>, равной 300-310 г/дм<sup>3</sup>, каустическим модулем α<sub>ку</sub>, равном 14-15 единиц. Полученную сырую суспензию направляют на выщелачивание в автоклавной установке, которое ведут в течение 2,5-3 часов при температуре 180-200°С. В результате чего получают суспензию красного пигмента в маточном растворе. Полученную суспензию фильтруют, полученный после  
 15 фильтрации суспензии кек промывают водой, сушат, пропускают через сито 0,063 и получают товарный красный пигмент весом 237 кг.

Маточный раствор объемом 0,9130 м<sup>3</sup>, с содержанием Na<sub>2</sub>O<sub>ку</sub>=370 г/дм<sup>3</sup> и каустическим модулем, равным 9 единиц, направляют на регенерацию с получением оборотных выщелачивающих растворов и дополнительной товарной продукции.

20 Вторую часть клинкера смешивают с окисью кальция СаО в количестве 95 кг, в соответствии с весовым отношением, равным 1:(0,136-0,143).

Полученную смесь весом 762 кг размалывают в шаровой мельнице в потоке высокомодульного щелоче-алюминатного раствора объемом 2,2884 м<sup>3</sup>, с концентрацией Na<sub>2</sub>O<sub>ку</sub>, равной 330-360 г/дм<sup>3</sup>, и каустическим модулем α<sub>ку</sub>, равным 34-35 единиц.  
 25 Полученную сырую суспензию направляют на выщелачивание в автоклавной установке, при этом выщелачивание ведут в течение 0,5-1,0 часов при температуре 230-240°С. В результате чего получают суспензию красно-коричневого пигмента в маточном растворе. Полученную суспензию фильтруют, полученный кек промывают водой,  
 30 сушат, пропускают через сито с размером отверстий 0,063 мм и получают товарный красно-коричневый пигмент весом 554 кг.

Маточный раствор объемом 2,3423 м<sup>3</sup>, с содержанием Na<sub>2</sub>O<sub>ку</sub>=403 г/дм<sup>3</sup> и каустическим модулем, равным 13 единиц, направляют на регенерацию с получением оборотных выщелачивающих растворов и дополнительной товарной продукции.

35 Третью часть клинкера смешивают с окисью кальция СаО в количестве 25 кг и с каустической содой NaOH весом 686 кг, в соответствии с весовым отношением, равным 1:(0,148-0,152):(4,10-4,11). Полученную твердую смесь клинкера и окиси кальция весом 192 кг размалывают в шаровой мельнице в потоке раствора каустической соды NaOH объемом 0,5770 м<sup>3</sup>, с концентрацией Na<sub>2</sub>O<sub>ку</sub>, равной 310-320 г/дм<sup>3</sup>, и с плотностью,  
 40 равной 1189-1190 кг/м<sup>3</sup>.

Полученную сырую измельченную суспензию направляют в трубчатый аппарат типа «труба в трубе» для выщелачивания, которое ведут при температуре при температуре 270-280°С в течение 10-15 минут. В результате получают суспензию  
 45 коричневого пигмента в маточном растворе. Полученную суспензию фильтруют, полученный после фильтрации суспензии кек промывают водой, сушат, пропускают через сито с размером отверстий 0,063 мм и получают товарный коричневый пигмент весом 138 кг.

Маточный раствор объемом  $0,5976 \text{ м}^3$ , с содержанием  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{КУ}}=379 \text{ г/дм}^3$  и каустическим модулем, равным 16 единиц, направляют на регенерацию с получением оборотных выщелачивающих растворов и дополнительной товарной продукции.

В узле конверсии обрабатывают поток маточных растворов суммарным объемом  $3,8529 \text{ м}^3$  с концентрацией  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{КУ}}=391,46 \text{ г/дм}^3$ , и концентрацией  $\text{Al}_2\text{O}_3=51,45 \text{ г/дм}^3$ , с плотностью  $1270 \text{ кг/м}^3$ , при этом каустический модуль равен 12,52 единицы.

В процессе обработки общего потока среднемодульного раствора из цикла последовательно выводятся следующие продукты:

- микронизированная гидроокись алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  марки МГА весом 245 кг, в товарном статусе, в том числе  $\text{Al}_2\text{O}_3=160 \text{ кг}$ ;
- каустическая сода  $\text{NaOH}$  - 100%, в количестве 97 кг, в товарном статусе, в том числе  $\text{Na}_2\text{O}=75 \text{ кг}$ ;
- карбонатная сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - 100%, в количестве 304 кг, в том числе  $\text{Na}_2\text{O}=178 \text{ кг}$ ;
- обратная масса высокомодульного щелоче-алюминатного раствора, используемого при синтезе красного пигмента: объем  $2,2884 \text{ м}^3$ , в том числе  $\text{Na}_2\text{O}=790 \text{ кг}$ .

#### (57) Формула изобретения

1. Способ получения железооксидных пигментов, включающий термообработку исходного сырья, отличающийся тем, что исходное сырье готовят смешением высокожелезистого красного шлама глиноземного производства, карбонатной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , окиси кальция  $\text{CaO}$  и каустической соды  $\text{NaOH}$  при их весовом соотношении, равном  $1:(0,304-0,305):(0,145-0,150):(0,005-0,006)$  соответственно, термообработку исходного сырья проводят во вращающейся трубчатой печи при температуре  $800-850^\circ\text{C}$ , в результате чего получают клинкер, полученный клинкер измельчают и разделяют на три части, из которых одну часть клинкера смешивают с окисью кальция  $\text{CaO}$  при их весовом соотношении, равном  $1:(0,10-0,12)$  соответственно, полученную смесь размалывают в потоке среднемодульного щелоче-алюминатного раствора с концентрацией  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{КУ}}$ , равной  $300-310 \text{ г/дм}^3$ , и каустическим модулем  $\alpha_{\text{КУ}}$ , равным 14-15 единиц, полученную сырую суспензию направляют на выщелачивание, при этом выщелачивание ведут в течение 2,5-3 часов при температуре  $180-200^\circ\text{C}$ , в результате чего получают суспензию красного пигмента в маточном растворе, полученную суспензию фильтруют, полученный после фильтрации суспензии кек промывают водой, сушат, пропускают через сито с размером отверстий  $0,063 \text{ мм}$  и получают товарный красный пигмент, вторую часть клинкера смешивают с окисью кальция  $\text{CaO}$  при их весовом соотношении, равном  $1:(0,136-0,143)$  соответственно, полученную смесь размалывают в потоке высокомодульного щелоче-алюминатного раствора с концентрацией  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{КУ}}$ , равной  $330-360 \text{ г/дм}^3$ , и каустическим модулем  $\alpha_{\text{КУ}}$ , равным 34-35 единиц, полученную сырую суспензию направляют на выщелачивание, при этом выщелачивание ведут в течение 0,5-1,0 часов при температуре  $230-240^\circ\text{C}$ , в результате чего получают суспензию красно-коричневого пигмента в маточном растворе, полученную суспензию фильтруют, полученный после фильтрации суспензии кек промывают водой, сушат, пропускают через сито с размером отверстий  $0,063 \text{ мм}$  и получают товарный красно-коричневый пигмент, третью часть клинкера смешивают с окисью кальция  $\text{CaO}$  и каустической содой  $\text{NaOH}$  при их весовом соотношении, равном

1:(0,148-0,152):(4,10-4,11) соответственно, полученную смесь размалывают в потоке раствора каустической соды NaOH с концентрацией  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ , равной 310-320 г/дм<sup>3</sup>, и с плотностью, равной 1189-1190 кг/м<sup>3</sup>, полученную сырую суспензию направляют на  
5 выщелачивание, при этом выщелачивание ведут в трубчатом аппарате типа «труба в трубе» при температуре 270-280°C в течение 10-15 минут, в результате чего получают суспензию коричневого пигмента в маточном растворе, полученную суспензию фильтруют, полученный после фильтрации суспензии кек промывают водой и сушат, полученный после сушки коричневый пигмент пропускают через сито с размером  
10 отверстий 0,063 мм и получают товарный коричневый пигмент.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что полученные после фильтрации маточные растворы направляют на регенерацию с получением обратных выщелачивающих растворов и дополнительной товарной продукции.

15

20

25

30

35

40

45