

ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи



УДК 546.621

КУРБОНОВА Хуринисо Рахмоновна

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОВМЕСТНОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ СИАЛЛИТОВ И ЗОЛЫ УГЛЕЙ С ОТХОДАМИ
ШЛАМОВЫХ ПОЛЕЙ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

05.17.01 – технология неорганических веществ

**ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Научные руководители:
доктор технических наук, доцент
Рузиев Джура Рахимназарович

кандидат технических наук
Сафиев Алишер Хайдарович

Душанбе – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Переработка высококремнистого глинозёмсодержащего сырья и промышленных отходов	10
1.2. Переработка низкоглинозёмсодержащих руд спекательным способом	17
1.3. Переработка золы и золошлаков	23
1.4. Заключение по литературному обзору и направление исследования	28
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.	
ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	
2.1. Методика определяемых элементов	31
2.1.1. Методика определения оксидов алюминия и железа	31
2.1.2. Определение массовых долей оксидов кремния и железа в криолите	33
2.1.3. Гравиметрический метод определения массовой доли натрия в криолите	35
2.1.4. Объёмный фторхлоридный метод определения массовой доли фтора в криолите и фтористом алюминии	36
2.1.5. Гравиметрический метод определения массовой доли сульфатов в пересчёте на сульфат-ион в криолите и фтористом алюминии	38
2.1.6. Определение массовой доли влаги в криолите (ГОСТ 10561-80)	39
2.2. Химический состав сиаллитов месторождения Зидды	40
2.3. Физико-химические свойства сиаллитов месторождения Зидды	42
2.4. Химический и минералогический состав отходов шламового	

поля газоочистки ГУП «ТАлКо»	45
2.5. Физико-химические свойства шламовых полей газоочистки ГУП «ТАлКо»	48
2.6. Состав и свойства золы углей Таджикистана	51
ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СИАЛЛИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЗИДДЫ И ОТХОДОВ ШЛАМОВЫХ ПОЛЕЙ ГАЗООЧИСТКИ ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИТАРНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ «ТАДЖИКСКАЯ АЛЮМИНИЕВАЯ КОМПАНИЯ»	
3.1. Физико-химические основы совместной переработки методом спекания сиаллитов месторождения Зидды и отходов шламовых полей газоочистки ГУП «ТАлКо»	53
3.2. Математическое моделирование спекательного способа получения глинозёма и криолита из сиаллитов месторождения Зидды и отходов шламовых полей алюминиевого производства	57
3.3. Кинетика совместной переработки методом спекания сиаллитов месторождения Зидды и отходов шламовых полей ГУП «ТАлКо»	62
3.4. Выщелачивание алюминатно-фторидного спёка, полученного из сиаллитосодержащей шихты	66
3.5. Кинетика процесса выщелачивания алюминатно-фторидного спёка	68
3.6. Физико-химические свойства сиаллитосодержащей шихты и продукта её переработки - алюминатно-фторидного спёка	71
3.7. Физико-химическое исследование процесса обескремнивания и карбонизации алюминатно-фторидного раствора	73
3.8. Термообработка криолит-гидраргиллитовой смеси	77
3.9. Техничко-экономическое обоснование способа получения	

криолит-глиноземного концентрата путём совместной переработки сиаллитов месторождения Зидды и отходов шламовых полей газоочистки	81
--	----

ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛЫ УГЛЕЙ ТАДЖИКИСТАНА С ОТХОДАМИ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

4.1. Термодинамика процесса совместной переработки золы, золошлаков и фторсодержащих отходов шламового поля алюминиевого производства	87
4.2. Совместная переработка золы углей с отходами шламовых полей газоочистки ГУП «ГалКо»	94
4.3. Выщелачивание образовавшегося алюминатно-фторидного спека из золосодержащей шихты	98
4.4. Физико-химические исследования исходных и конечных продуктов	99
4.5. Разработка комплексной принципиальной технологической схемы совместной переработки сиаллитов и золы углей с отходами шламовых полей алюминиевого производства спекательным способом	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	105
ВЫВОДЫ	113
ЛИТЕРАТУРА	115
ПРИЛОЖЕНИЕ	134

ВВЕДЕНИЕ

Отрасль металлургии цветных металлов в настоящее время является одной из динамично развивающихся производств алюминия. За последние двадцать лет объём данного производства увеличился практически вдвое. Мировой экономический кризис внёс свои коррективы (снизилось производство и потребление, закрыты ряд предприятий), но, учитывая уникальные свойства алюминия и его сплавов, можно с уверенностью сказать, что металл будет востребован во всё возрастающем объёме, как и соединения на его основе: глинозём, коагулянты, катализаторы и др.

Перед Государственным унитарным предприятием «Таджикская алюминиевая компания» (ГУП «ТалКо») и его руководством поставлены важные задачи – обеспечить на бесперебойной основе процесс производства алюминия местным сырьём из местного глинозём- и углеродсодержащего минерального сырья: нефелиновых сиенитов месторождения Турпи, ставролит-мусковитовых руд месторождения Курговат, углей и каолиновых глин месторождений Зидды и Фан-Ягноб, антрацитов месторождения Назар-Айлок.

В связи с этим, совместная переработка сиаллитов и золы углей Таджикистана с отходами шламовых полей газоочистки ГУП «ТалКо» для получения исходных сырьевых компонентов для электролитического способа получения алюминия, глинозёма, а также криолит-глинозёмного концентрата (КГК) методом спекания являются актуальными задачами для ГУП «ТалКо».

Планируемые научные исследования в области совместной переработки золы углей и углерод-, фторсодержащих отходов производства алюминия и востребованность прогнозируемых результатов ведущими предприятиями республики, за счет применения комплексной, экологически привлекательной технологии переработки отходов с получением ценных видов сырья и материалов при минимальных транспортных и энергетических расходах.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность диссертационной работы обосновывается необходимостью такого рода исследований и вызвана тем, что предложенные способы совместной переработки золы и золошлаков, образующихся из углеродсодержащего сырья при производстве синтез-газа на ГУП «ТалКо» и ТЭЦ-2 г. Душанбе и отходов шламовых полей ГУП «ТалКо» спекательным способом позволят получить глинозем, криолит глиноземного концентрата и гидроксид алюминия, являющийся сырьем для производства криолита и фторида алюминия.

Объект исследования – сиаллитов Зиддинского месторождения, золы и золошлаков, образующихся из углеродсодержащего сырья при производстве синтез-газа на ГУП «ТалКо» и ТЭЦ-2 г. Душанбе и отходов шламовых полей ГУП «ТалКо».

Цель работы. Изучение технологических основ совместной переработки сиаллитов и золы углей Таджикистана с компонентами отходов шламовых полей газоочистки алюминиевого производства спекательными способами с получением глинозёма и концентрата, содержащего криолит и глинозём.

Поставленная цель исследований реализуется с помощью решения **следующих основных задач:**

- определение химико-минералогического состава сиаллитов месторождения Зидды и золы углей Таджикистана;
- установление оптимальных режимов и зависимости влияния различных физико-химических факторов на спекание содержащихся в шихте каолиновых сиаллитов и золы углей Таджикистана с отходами шламовых полей алюминиевого производства;
- изучение кинетики процессов, анализ термодинамических расчётов, протекающих при спекании содержащихся в шихте сиаллитов, золы углей с отходами шламовых полей алюминиевого производства;

- установление основных факторов, влияющих на выход основных компонентов из шихты, доли золы углей, шлама газоочистки и сульфатсодержащей смеси шайрерита и буркеита;
- изучение физико-химических свойства глинозёма, концентрата, содержащего криолит и глинозём, получаемого спекательным способом из сиаллитов и золы углей с отходами шламовых полей алюминиевого производства, содержащих шайрерит, буркеит;
- физико-химический анализ исходной шихты и исследование спёка, образующегося в ходе её переработки;
- разработка принципиальной технологической схемы по получению криолит-глинозёмной смеси и глинозёма из сиаллитов, золы углей и отходов шламовых полей производства алюминия, содержащих шайрерит и буркеит.

Научная новизна работы.

1. Установлены основные физико-химические характеристики получения криолит-глинозёмных концентратов и глинозёма из сиаллитов Зиддинского месторождения и отходов шламовых полей ГУП «ТАЛКО», содержащих шайрерит, буркеит, спекательным способом.

2. Определены физико-химические параметры совместной переработки золы углей с отходами шламовых полей алюминиевого производства, содержащих шайрерит, буркеит, с целью разработки технологии получения криолит-глинозёмного концентрата и глинозёма методом спекания.

Практическая значимость результатов работы:

1. Совместная переработка сиаллитов Зиддинского месторождения, золы углей Таджикистана и отходов шламовых полей ГУП «ТАЛКО», содержащих шайрерит и буркеит, методом спекания, позволили получить криолит-глинозёмный концентрат и глинозём, являющихся исходными материалами для алюминиевого производства.

2. Результаты работ отражены в акте лабораторных испытаний касательно способа получения криолит-глинозёмного концентрата, путём

совместной переработки сиаллитов месторождения «Зидды» и отходов шламовых полей газоочистки ГУП «ТалКо». Себестоимость полученной в лабораторных условиях 35 кг смеси криолит 2,7 раза ниже их действующей рыночной цены.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты физико-химических исследований состава и свойств сиаллитов Зиддинского месторождения и золы углей Таджикистана, а также продуктов их переработки;
- результаты термодинамического анализа и кинетики процесса совместного спекания сиаллитов Зиддинского месторождения и золы углей Таджикистана с отходами шламовых полей алюминиевого производства ГУП «ТалКо»; содержащих шайрерит и буркеит;
- принципиальные технологические схемы совместной переработки сиаллитов Зиддинского месторождения и золы углей Таджикистана с отходами шламовых полей алюминиевого производства ГУП «ТалКо»; содержащими шайрерит и буркеит.

Вклад автора заключается в постановке задачи исследования, определении путей и методов их решения, получении и обработке большинства экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов экспериментов, формулировке основных выводов и положений диссертации.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы обсуждены на: научной конференции: «Современные проблемы естественных и социально-гуманитарных наук», посвящённой 10-летию Научно-исследовательского института Таджикского национального университета (ТНУ) (Душанбе, 2014); научно-теоретической конференции профессорско-преподавательско-го состава и сотрудников ТНУ, посвящённой «700-летию Мир Саида Али Хамадони», «Году семьи» и Международному десятилетию действия «Вода для жизни» 2005-2015г. (Душанбе, 2015); научно-теоретической конференции: «Состояние химической науки и её

преподавание в образовательных учреждениях Республики Таджикистан» (Душанбе, 2015); научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённой 25-летию Государственной независимости Республики Таджикистан (Душанбе, 2016); II Международной научной конференции: «Химия алифатических и циклических производных глицерина и аспекты их применения», посвящённой 75-летию памяти д.х.н., профессора, члена-корреспондента АН РТ Кимсанова Бури Хакимовича (Душанбе, 2016); Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённой 20-летию Дня национального единства и «Году молодёжи» (Душанбе, 2017); научно-практической конференции: «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана» (Душанбе, 2017).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 13 статей, из них 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан, и 9 статей в материалах международных и республиканских научно-практических конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения, выводов и списка использованной литературы, включающего 151 наименование, изложена на 136 страницы компьютерного набора, включая 23 рисунков и 19 таблиц.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Переработка высококремнистого глинозёмсодержащего сырья и промышленных отходов

Для производства глинозёма в Российской Федерации в основном используют способ Байера (до 95%), где сырьём являются бокситы, алуниты и нефелины [1, 2]. Авторы данных работ указывают, что Россия способна обеспечить местные сырьевые ресурсы по глинозёму до 55% по объёму. Остальной объём глинозёма импортирует из зарубежных стран.

Согласно [3-4] в России имеются большие объёмы низкоглинозёмсодержащего сырья и алюминий содержащего сырья в различных отходах промышленности. В настоящее время в России при получении глинозёма в производственных масштабах не используется низкоглинозёмсодержащее сырьё (андалузит, кианит, силлиманит), каолины и глины.

В последние годы представляет интерес разработка технологических процессов добычи глинозёмсодержащих не бокситовых минералов (это каолины, каолиновые глины, силлиманиты, кианиты и др.), содержание которых в различных месторождениях различно. Данные минералы нашли применение в химической промышленности, в производстве бумаги, керамики и др. Как считают авторы [5], в отдельных странах мира ощущается нехватка высокосортных глинозёмистых минералов. Значительные запасы глинозёмсодержащих руд имеются в таких странах, как Соединённые Штаты Америки, Южная Африканская Республика (ЮАР) и Новая Гвинея.

В ЮАР запасы в месторождениях глинозёмсодержащих минералов, таких, как силлиманит и андалузит, оцениваются, как значительные, по оценкам специалистов их добыча может составлять около 50 млн.т в год.

Производство таких минералов, как минералов, как силлиманит, андалузит и кианит достигало более 350 тыс. т в год. Основными крупными

импортёрами данных минералов являются ЮАР, США, Франция, Индия, а также Китай, Австралия, Бразилия, Испания, Зимбабве и др.

В Российской Федерации промышленное производство глинозёма осуществляется только на ЗАО «Пикалёвский глинозёмный завод», где используются высокоглинозёмные минералы.

Россия занимает первое место в мире по запасам глинозёмсодержащих минералов. Проводимые в 30-50 годах прошлого столетия геологоразведочные исследования выявили крупные месторождения глинозёмсодержащих минералов в Мурманской области, Республике Карелия и Сибири. В результате проведённых геологоразведочных работ выяснилось, что распределение глинозёмсодержащих минералов в составе глинозёмсодержащих руд данных месторождений неравномерно. В результате проведённых исследований составов глинозёмсодержащих руд выяснилось, что основным глинозёмсодержащим минералом российских месторождений является кианит. Содержание глинозёмсодержащего минерала кианитав Северо-Западном регионе России составляет 94,4%, в месторождениях Мурманской области - 99,0%, в месторождениях Восточно - Сибирского региона - 0,6%.

В условиях Российской Федерации доля выпускаемых керамических и огнеупорных материалов составляет не более 3%. Для керамических и огнеупорных материалов в качестве исходного сырья используют технический глинозём, который получают из бокситов. Бокситы, как глинозёмсодержащее сырьё, импортируют в основном из Европы, США и Китая. Однако России требуется порядка 400 тыс.т в год чистого высокоглинозёмистого сырья для производства керамических и огнеупорных материалов.

Решение проблем экологического оздоровления окружающей среды на территориях Российской Федерации может одновременно разрешить

проблемы сырьевой базы для различных структурообразующих отраслей промышленности.

Получение целевых продуктов из отходов глинозёмсодержащих руд и низкосортных глинозёмсодержащих природных руд гидрохимическим способом является экономически выгодным по следующим параметрам:

- оксид алюминий в составе глинозёмсодержащего сырья с определённым соотношением оксида алюминия к оксиду кремния, представляет собой исходное сырьё для металлургии (чёрной и цветной), химической промышленности, а также для производства керамических и огнеупорных материалов;

- кварц, имеющийся в составе глинозёмсодержащих руд в твёрдом виде, представляет собой исходный материал для полимерной промышленности и для производства строительных силикатных материалов;

- оксид железа (двухвалентный или трёхвалентный) – основное исходное сырьё для лакокрасочной, химико-технологической промышленности, чёрной металлургии;

- щелочные и щелочноземельные соединения (карбонатов и (или) гидраты), входящие в состав глинозёмсодержащих руд, используются в качестве исходного сырья в химико-технологической отрасли промышленности, в производстве строительных материалов;

- благородные металлы, а также редкие и рассеянные элементы, содержащиеся в глинозёмсодержащих рудах, представляют собой исходное сырьё для золотодобывающей отрасли, получения редких и рассеянных элементов.

Авторами [6] изучено термическое разложение сульфата аммония с получением аммиака и гидросульфата аммония, что позволяет проводить экономически эффективное выщелачивание, разделять полезные компоненты, восстанавливать используемые реагенты и осаждать получаемые продукты в виде гидроксидов.

При получении глинозёма из бокситов по способу Байера (Байер-спекание) [7], нерастворимый осадок щелочи образуется, как отход - красный шлам, который содержит, мас%: $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ – 55; Na_2O – до 15; SiO_2 - до 20, Al_2O_3 - до 15 и CaO - до 20, а также редкие и рассеянные элементы.

В настоящее время отсутствуют технологические циклы переработки образуемых красных шламов, полученных при переработке глинозёмсодержащего сырья по способу Байера, поэтому эти отходы складываются в специальных шламовых полях, что наносит экономический ущерб предприятиям и увеличивает экологические риски.

В последние годы многие учёные [7-15], научно-исследовательские институты и сотрудники производственных отраслей занимаются вопросами поиска технологии по эффективной переработке красных шламов. В настоящее время в Российской Федерации образовалось более 600 млн. тонн, объём их ежегодно увеличивается примерно на 6 млн. тонн. Поэтому разработка технологии переработки красных шламов является высокоактуальной и экономически целесообразной.

В последние годы особое внимание уделяется переработке отработанных катализаторов, в которых, в основном, содержится оксид алюминия, объёмы этих отходов относительно малотоннажные (до десятков тысяч тонн). В отходах абразивного и алатермического производства содержится 60 до 95 мас% оксида алюминия, поэтому что в настоящее время они используют силикатно-строительные материалы [16, 17], оксид алюминия также присутствует в шлакообразующих компонентах чёрной металлургии [18, 19] и в керамических огнеупорных материалах [20-24].

Одной из технологических задач химико-металлургического производства в настоящее время является поиск актуальных решений использования компонентов минеральных ресурсов [25-29], вторичного сырья и повышения качества производимой продукции [30-35]. Использование различных технологических решений в химико-

металлургической отрасли промышленности зависит от качества перерабатываемого минерального сырья.

Разработка технологий использования промышленных отходов с целью получения ценных компонентов даёт возможность решить проблемы экономических и экологических задач многих производств [36-41].

Применение минерального сырья в химической промышленности зависит от роста социально-экономического развития, а основными технико-экономическими проблемами применения минерального сырья являются качество и объёмы производимой продукции. Использование экстенсивных способов экономического роста привело к углублению проблем минерального ресурса обеспечения народного хозяйства, проблемам, связанным с охраной окружающей среды. С этой целью необходима разработка таких технологических циклов по полной и комплексной переработке природных минеральных ресурсов, использование которых снизит негативное воздействие на окружающую среду [42-44].

На протяжении истории человечества двигателем развития промышленности являлось эффективное использование природных минеральных ресурсов в различных производствах [45-47]. Внедрение малоотходных и безотходных технологических процессов в условиях производства даёт возможность улучшения окружающей среды и экономит минеральные ресурсы [41, 48-51].

Решение задач по разработке новых технологий в масштабах производств государства даёт возможность улучшения всего хозяйственного механизма. Поэтому разрабатываются новые технологические процессы по переработке минеральных ресурсов. Совершенствуется эффективность выпускаемой продукции, разрабатываются новые методы экономического анализа, научные оптимальные способы по разработке региональных и межотраслевых производственных циклов, направленные на разумную организацию движения вещественных потоков [29, 33, 52].

В последние годы ширится объём научно-исследовательских работ по исследованию социально-экономических последствий загрязнения окружающей среды и нерационального применения минеральных ресурсов. Применение на производствах новейших технологических циклов даёт возможность экономии минеральных ресурсов и снижению рисков для окружающей среды. Также достоинством безотходных технологических процессов является то обстоятельство, что себестоимость выпускаемых продуктов снижается по сравнению с конкурирующими способами, а также снижается наносимый природной среде ущерб [53-63].

Анализ огромного статистического материала показал, что мировой объём производимой продукции увеличивается по экспоненциальному закону. При этом количество образующихся промышленных отходов также экспоненциально возрастает, что отрицательно сказывается на качестве перерабатываемого сырья [62,63].

В настоящее время в развивающихся государствах на долю каждого жителя добывается минеральных ресурсов около 20 т/год. Необходимо отметить, что безотходные производства и утилизация отходов производств только начинают развиваться, и экспоненциально составляют примерно 8-10% от стоимости производимой продукции.

Исторически сложившиеся традиционные технологические процессы по переработке различного минерального сырья в настоящее время не всегда являются самокупаемыми, поэтому требуется разработка принципиально новых научных подходов. Принцип безотходной производственной технологии продиктован самой природой. В естественных природных условиях происходит биолого-геохимический оборот веществ [60-62].

В последние годы широко обсуждаются технологии по многократному, циклическому применению минеральных компонентов. В данное время разрабатываются новейшие технологические циклы и соответствующие технологические оборудование, способное вернуть 2/3 образующих отходов

обратно в производство, также в дальнейшем намечена разработка технологий, базирующихся на возобновляемом и вторичном минеральном сырье, в которых исходное, не возобновляемое сырьё будет расходоваться только на увеличение воспроизводства.

Вторичное использование минерального сырья имеет огромное значение, позволяет сохранять или продлевать продолжительность использования особенных природных минеральных запасов [59-61].

Если в случае обеспеченности промышленности исходным сырьём производство продукции увеличивается в 2,5-3,0 раза, то при использовании вторичных ресурсов производство продукции может увеличиться в несколько десятков раз. В этом случае частичное возвращение металлов из сферы применения в сферу промышленности составляет 50%, обеспеченность основными металлами увеличивается в 3,0-3,5 раза, а при 100% возвращении - в 5-7 раз.

Следовательно, необходимо целенаправленно повышать участие вторичных ресурсов, таким образом создавая локальный, региональный, а затем и глобальный (в масштабах государства) техногенный круговорот веществ, чтобы первичное сырьё могло использоваться только для восполнения потерь и расширения объём в определённых производствах. В итоге, несомненно, вторичное сырьё должно стать основным сырьём для производственных предприятий [54-57].

В сене использованные или остаточные ресурсы загрязняют окружающую среду регионов, нарушают экологический баланс, негативно воздействуют на живые организмы.

В настоящее время объёмы образовавшихся производственных, коммунальных и сельскохозяйственных отходов загрязняют гидросферу, атмосферу и литосферу, количество которых стало соизмеримо с минеральными составляющими глобального биохимического оборота веществ [61].

В данное время для производственных отраслей выброс промышленных отходов в окружающую среду становится больше всего экономической проблемой, целесообразным решением которой является избавление от них.

Очевидно, что приблизительно 50 металлов чаще всего используются в различных производствах, являются экономически выгодными для производств, при этом большая часть из них имеет высокую токсичность. При сжигании твёрдых углеродистых минералов в различных энергетических производствах в атмосферу поступает ряд химических соединений или отдельных химических элементов: сурьмы, ртути, свинца, кадмия и ряда других элементов. Названные элементы находятся в составе исходного сырья в качестве составляющих минералов, в которых их процентное содержание практически в десять раз больше. В последнее время с отходами производства и транспорта выбрасываются в атмосферу, например, огромное количество соединений свинца, которые можно было бы использовать вторично [61,63].

1.2. Переработка низкоглинозёмсодержащих руд спекательном способом

Соединения, которые содержат в своём составе алюминат натрия, это исходные соединения глинозёмсодержащего сырья, используемые в производстве технического глинозёма спекательными или щелочными методами.

При получении из алюминиевых руд металлургического глинозёма щелочными методами алюминат натрия является промежуточным продуктом. Поэтому его промышленное получение осуществляется на предприятиях, которые перерабатывают глинозём, по следующей схеме: разделение алюминатных растворов на отдельные порции, упаривание алюминатного раствора, кристаллизация алюмината натрия и отделение от

маточного раствора, высушивание гидраргиллита, полученного из алюмината натрия [64-66].

Бокситы, содержащие в своём составе гидраргиллит, растворяют в щелочном растворе в ёмкостях при перемешивании и определённой температуре от 75 до 150°C. Разложение происходит по следующей химической реакции:



Содержащиеся в составе бокситов глинозёмсодержащие минералы бемит и диаспор также разлагаются в автоклавах при температуре 150-245°C.

Кроме того, алюминат натрия получают методом спекания из низкосортного глинозёмсодержащего сырья [67-72] с участием высоких температур и реагентов известняка и соды. При термической обработке шихты в составе спёка происходит образование алюмината натрия с одновременным образованием двухкальциевого силиката по следующей химической реакции:



Полученный смешанный спёк охлаждают до температуры 100°C и подвергают дроблению и измельчению. Измельчённый спёк для отделения алюмината натрия растворяется в щелочном растворе [73] при следующих технологических режимах: температура процесса выщелачивания – 70-80°C; в образовавшейся пульпе молярное отношение компонентов должно быть $\text{R}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1$.

При применении данного технологического режима в раствор переходит до 90% полезных продуктов - оксидов калия и натрия, а также глинозёма. В растворе содержится 120-125 г/л оксидов калия и натрия, 100 г/л глинозёма, затем его отделяют от других компонентов спёка фильтрованием и сушат в приборах кипящего слоя. Конечным продуктом является гранулированная смесь алюминатов калия и натрия [74-75].

М.Н. Смирнов и Ф.И. Цимбал [76] исследовали осаждение алюминатов натрия из алюминатных низкомодульных растворов (при молярном соотношении оксидов натрия к оксидам алюминия ≤ 4). В.Д. Пономарев, В.С. Сажин и Л.П. Ни [77-79] исследовали кристаллизацию алюминатов натрия из алюминатных высокомодульных растворов. При температуре от 5 до 45°С из алюминатного раствора, содержащего 400-620 кг/м³ оксидов натрия, осаждаются таблитчатые кристаллы в виде соединения $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, при повышении температуры от 60 до 137°С образуются кристаллы следующего типа: $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Фрикке и Юкайтисом выделены данные кристаллы, являющиеся моногидроалюминатами натрия, их выделили из растворов, содержащих до 500-550 кг/м³ оксида натрия и $L_k = 1,7 \div 4$. Далее полученные безводные игольчатые кристаллы моногидроалюмината натрия подвергаются термической обработке при температуре 170°С.

В работе [79] физико-химическим методом подробно изучен химический состав гидроалюминатов натрия. Авторы данной работы получали моноалюминат натрия состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ охлаждением растворов, содержащих 340-360 г/дм³ алюмината натрия.

Дифференциально-термическим анализом доказано, что удаление воды из состава гидроалюмината натрия происходит при температуре 250°С, что подтверждается глубоким эндотермическим эффектом на линии ДТА. Образование кристаллического безводного алюмината натрия подтверждается эндотермическим эффектом при температуре 680-700°С.

Авторами работ [77,80] более детально изучены образовавшиеся кристаллы алюмината натрия. Процесс кристаллизации алюмината натрия исследован в температурном интервале от 30 до 85°С в изотермических условиях. Отмечается, что температура процесса сильно влияет на степень кристаллизации алюмината натрия, так как при уменьшении температуры процесса от 80 до 25°С степень образования алюмината натрия заметно

снижается от 81,2 до 58,6%, при этом продолжительность процесса является константой.

На кристаллизацию алюмината натрия большое влияние оказывает содержание гидроксида натрия. При повышении содержания щёлочи от 450 до 530 г/дм³ в пересчёте на оксид натрия, извлечение алюмината натрия увеличивается от 12,5 до 85,4%.

Уменьшение степени извлечения алюмината натрия при малых количествах щёлочи (420 г/дм³ в пересчёте на оксид натрия), связано с определённым ростом в растворе оксида алюминия стабильного состава. С увеличением L_k от 3,5 до 9,5, степень выделения твёрдого алюмината натрия снижается от 92,0 до 74,2%.

В работах [82-85] приведены химический и минералогический составы шламов газоочистки и полученных из них продуктов спекательным способом, также исследованы реакции образования алюмината натрия с получением криолит-глинозёмной смеси. Рассмотрено получение из исходных шламов газоочистки алюминиевого производства щелочных коагулянтов.

Имеющиеся в Республике Таджикистан глинозём- и фторсодержащие минеральные руды были изучены в плане их применения и переработки. Сульфатсодержащий осадок, образующийся в растворах газоочистки алюминиевого производства и хвостах флотации угольной пены электролиза алюминия, был изучен с целью получения исходного сырья для электролитического получения металлического алюминия [86-95].

В работах [88] изучен состав и оптимальные условия спекания шихты и показано, что оптимальными для спекания шихты являются следующие условия:

$$m_{\text{углерод}} : m_{\text{сул.осадок}} : m_{\text{каоол-сиалит}} : m_{\text{CaF}_2} = 0,20 : 1,50 : 1,00 : 1,20;$$

$$m_{\text{углерод}} : m_{\text{сул.осадок}} : m_{\text{неф.сиенит}} : m_{\text{CaF}_2} = 0,20 : 1,00 : 1,00 : 1,50,$$

а также выявлено, что:

1. для шихты, содержащей каолиновые силлиты, оптимальными условиями являются: температура спекания шихты 980°C и продолжительность спекания - тридцать минут;

2. для шихты, содержащей нефелиновые сиениты: температура спекания шихты - 900°C , продолжительность спекания - тридцать минут.

При этих условиях выход оксида алюминия составляет: в первом технологическом цикле - 90,41%, во втором цикле – 89,5%.

Образовавшийся алюминатно-фторидный спёк с целью извлечения глинозёма и фторидных солей подвергался дроблению до размера частиц 0,1-0,5 мм и менее, далее выщелачивался раствором NaOH. Авторами работ [93] определено, что наилучшими режимами данного процесса выщелачивания являются: $T=80^{\circ}\text{C}$, $T:Ж=1:4$, $C_{\text{NaOH}}=70$ г/л, $\tau=1$ час. При этих условиях выход оксида алюминия в процессе выщелачивания алюминатно-фторидного спёка достигает 90,9%.

В результате изучения кинетики процессов взаимодействия углекислого газа с алюминатным раствором авторами [94] показано, что энергия активации протекающего процесса составляет 88,30 кДж/моль, таким образом, реакция углекислого газа с алюминатным раствором лежит в кинетической области значений.

В работе [94] также приводятся найденные оптимальные условия термопрокалки смеси гидраргиллитов и фтористых солей при температуре 600°C в течение 60 минут, в данном случае содержание полученных полезных продуктов после высушивания **составляет 99,3%**.

В работе [95] изучены кинетические параметры при термической обработке смеси, гидраргиллитов и фтористых солей, определена энергия активации процесса (4,63 кДж/моль), свидетельствующая о протекании процесса в диффузионной области.

В результате проведённых авторами работы [96] исследований по получению криолит-глинозёмной смеси спекательным способом на основании расчётов термодинамических функций процесса показана возможность образования алюмината натрия в составе спёка. Расчётным способом были получены численные значения основных термодинамических величин ΔH , ΔS и ΔG , и показано, что при $\Delta G > 0$ и температуре 25°C самопроизвольное протекание процесса не возможно, поэтому термодинамические расчёты проводились при температуре $600-900^\circ\text{C}$, когда $\Delta G < 0$. Термодинамические значения ΔG в технологическом цикле спекания шихты рассчитывались при следующих температурных величинах - $600, 700, 800, 900$ и 1000°C , и была определена зависимость ΔG от температуры процесса. При $\Delta G < 0$ параметры процесса плавно снижаются, что показывает на переход алюмината натрия в состав спёка.

Исследованиями, проведёнными в работах [97-98] показана возможность переработки аргиллит-фтор-кальцийсодержащей шихты методом спекания в двух вариантах – сухим и влажным спеканием. Процесс протекает с максимальным извлечением компонентов при следующих массовых соотношениях минералов в составе шихты:

$$m_c : m_{\text{сул.ос.}} : m_{\text{аргилл.}} : m_{\text{флюо.}} = 0,20 : 1,0 : 1,0 : 1,2,$$

а также показано, что для оптимальных условий разложения необходимо следующее:

1. использование муфельной печи при спекании аргиллит-фтор-кальцийсодержащей шихты: температура процесса- $900-920^\circ\text{C}$ и продолжительность спекания шихты – один час;

2. использование трубчатой печи при спекании аргиллит-фтор-кальцийсодержащей шихты в атмосфере влажного воздуха: температура процесса – $800-820^\circ\text{C}$ и продолжительность спекания шихты – 8 мин.

В данных технологических циклах степени извлечения оксида алюминия и фтористых солей составляют: при использовании в

технологическом цикле муфельной печи - 88,90%, с применением влажного воздуха в трубчатой печи – 94,5%.

В результате проведения физико-химических анализов определён состав полученного спёка – в нём содержатся кристаллический алюминат натрия, двухкальциевые алюмосиликаты, силикаты кальция, фториды натрия, аморфный силикат натрия.

Методами дифференциально-термического анализа (ДТА) подтверждено взаимодействие сульфата натрия с углеродом с образованием Na_2O , а также происходит дегидратация аргиллита с образованием $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Также образуются фтористые соединения, способствующие частичному расплавлению спёка.

В результате проведённых исследований [99] кинетики процесса спекания определена энергия активации процесса (80,5 кДж/моль), следовательно, процесс протекает в кинетической области значений.

С целью получения вещественных элементов, образовавшийся в шахтной печи спёк подвергали дроблению, измельчению до размера фракций от 0,1 до 0,5 мм, затем растворяли в растворе гидроксида натрия. Авторами в работе [98] определено, что наилучшим вариантом растворения спёка в гидроксиде натрия является следующий технологический режим: $T=800^\circ\text{C}$; $\tau=1$ час; $C_{\text{NaOH}}=100$ г/л. При этих условиях степень извлечения глинозёма составляет 88,5%.

В результате исследований разработана комплексная технологическая схема, в которой возможно получение оксидов алюминия и фтористых соединений из отходов производства алюминия и местных глинозём - и кальций-фторсодержащих ресурсов.

1.3. Переработка золы и золошлаков

В Российской Федерации образование золы и золошлаковых отходов происходит в результате сжигания твёрдого углеродистого горючего [100],

ежегодно происходит образование свыше шестидесяти миллионов тонн [101, 102], с общими материальными возможностями около нескольких млрд. тонн. Химические составы образуемой золы, золошлаковых отходов изменяются в зависимости от характеристик сжигаемого твёрдого углеродистого материала, который имеет следующий средний химический состав, мас%: оксид алюминия- 15-35; оксид кремния - 15-65; сумма оксидов железа двух- и трёхвалентного -5-25 и оксид кальция- 5-45 [103].

Имеется огромное число научных публикаций и сертификатов, рассматривающих производственные циклы переработки твёрдой золы и золошлаков в различных видах производства [104-110], но только официально многотоннажные циклы разработанных технологий дают возможность получения алюмосиликатных материалов из отходов золы и золошлаков [111, 112], названные отходы нашли применение в составе исходных материалов в промышленности портландцемента и армогазобетона [113], в дорожном строительстве [114], общее их использование составляет до 10% [115]. В ряде научных статей рассмотрена возможность получения оксида алюминия и оксида кремния из отходов, содержащих золы и золошлаки [116-119], однако названные технологии нашли своё применение в настоящее время только в Корейской Народной Республике [120, 121].

В результате применения в производстве углеродистых твёрдых материалов в качестве топлива, образуется огромное количество золошлаковых отходов. Ежегодный прирост отходов золы в золоотвалы по Приморскому краю составляет 2,5-3,0 млн. тон в год, по Хабаровскому - до 1,0 миллиона тонн. В окрестностях г.Хабаровска накоплено около 16 миллионов тонн золы и золошлаков [122].

Применение золы и золошлаковых отходов в различных производствах ограничено, так как они являются токсичными компонентами. Отходы, содержащие золы и золошлаки, по размеру фракций являются мелкими,

поэтому пылят, происходит их регулярный смыв осадками, в результате происходит загрязнение окружающей среды - воздуха, воды и почвы.

В последние годы золошлаковые отходы нашли применение в качестве исходного сырья для получения некоторых драгметаллов и рассеянных элементов [123-129]. Твёрдое углеродистое топливо является натуральным адсорбентом, в его составе имеются различные микрокомпоненты с содержанием редких, рассеянных элементов и дорогостоящих металлов. При сжигании твёрдого углеродистого топлива содержание ценных компонентов увеличивается примерно 5-6 раз, что даёт возможность использования исходных материалов в отраслевом производстве [126,130]. Также при сжигании бурых углей образуется обширный комплекс химических элементов [123,128,131-135].

Обще признанными являются около 300 технологических процессов переработки и применения золошлаковых отходов (ЗШО) [136-137], однако они в основном направлены на применение золошлаковых отходов в производстве строительных, керамических и огнеупорных материалов, не затрагивают при этом получения из них, как ядовитых и отравляющих, так и селективных и ценных элементов. Получение названных элементов без научных исследований их существования и форм не представляется целесообразным.

Промышленный интерес представляют получение золота и платины [130], в также химические элементы - иттербий и литий. При получении из золошлаков таких элементов, как Mn, Ni, V и Cr, содержание ядовитых и отравляющих химических веществ не должно превышать предельно-допустимых норм, подходить к «порогу» опасности. В этом варианте содержания драгоценных металлов не только выходят на производственные значения, но иногда являются «ураганскими».

По химико-минералогическому составу отходы ЗШО разделяются на органические и кристалло-стекловидные. В процессе сжигания

углеродистого сырья образуется кристаллическая масса, которая представляет собой первичные минералы углеродистого топлива, а также происходит выделение кристаллической воды из состава ЗШО. В кристаллической массе ЗШО возможно присутствие около 150 различных компонентов, из которых ценными являются оксиды кальция и магния, алюмосиликаты, феррит, гётит и ряд других минералов. В кристаллической массе ЗШО также встречаются такие минералы, как касситерит, вольфрамит, станин, пирит, пирротин, арсенопирит и очень редко фториды.

Разработанные в настоящее время современные методы физико-химических анализов по выявлению и определению содержания драгоценных металлов в составе усреднённого сырья (методы ISM, ICP, AES и др.) дают возможность установления конкретных драгоценных металлов в составе ЗШО. В золошлаковых отходах теплоэлектростанции-2 г. Владивостока среднее содержание драгоценных металлов составляет: золота - 0,8 г/т и платины - менее 0,1 г/т. Использование на данном объекте пирометаллургического метода, основанного на термической ионизации химических элементов, позволило получить следующие средние результаты по выходу драгметаллов: золота – 1,5 г/т и платина – 2,5 г/т.

Определение содержания драгоценных металлов, в частности, платины в составе ЗШО проводилось в углях месторождений Дальнего Востока [123], самородки металлической платины в составе ЗШО были найдены научными сотрудниками ИГЕМ [125].

Определённых работ по установлению содержания редкоземельных компонентов в отходах золошлаков в Таджикистане не проводилось. Вероятно, их содержание изучали специалисты других регионов [123, 129, 134]. Нами в составе ЗШО были выявлены ксенотим, монацит и некоторые другие минералы.

В работе [134] автор В.В. Середин определил, что редкоземельные элементы содержатся в составе гуминового вещества углей, а их содержание

в составе отходов золошлаков увеличивается в 2,0-4,0 раза, чем в самих составах углей. При сгорании подобных углей редкоземельные элементы в составе отходов золошлаков могут встречаться в рассеянном виде. При магнитном обогащении редкоземельных элементов они скапливаются в немагнитных тяжёлых фракциях.

Получаемый из золошаковых отходов магнитный железосодержащий концентрат представляет собой окалины и шарообразные магнитные агрегаты.

В концентрате в незначительных количествах (1-5%) присутствуют железосодержащие минералы пирротин, лимонит, гематит, пироксены, хлорит и др. Кроме того, в железосодержащем концентрате отмечены незначительные количества сплавов никеля, хрома, железа, представляющие собой мелкодисперсную порошкообразную массу тёмно-серого или чёрного цвета с размером частиц от 0,1 до 0,5 мм. Количество частиц с размерами более 1 мм составляет не более 15%.

В полученных концентратах содержание железа составляет 50-58 процентов. В составе магнитных концентратов из золошлаковых отходов отвалов ТЭЦ-1 находятся следующие химические элементы (мас%): железо - 53,3; марганец – 1,0; титан-0,3; сера-0,3; фосфор-0,2. Спектральный анализ концентрата показал, что в нём содержится до 1% марганца, 0,1% никеля, 0,01-0,1% кобальта, 0,3-0,4% титана, 0,005-0,01% ванадия, а также следы хрома ванадия. По составу данный концентрат похож на хорошего качества железную руду, модифицированную добавками металлов.

В результате проведённой в лабораторных условиях магнитной сепарации выявлено, что выход магнитной фракции составляет 0,3-4,0% от массы золошлаков. По мнению авторов работ, [137, 138], магнитной сепарацией золошлаковых отходов можно получить магнитный концентрат, составляющий от 10 до 20% от массы отходов - золы и золошлаков. При

содержании в концентрате железа до 40-46%, выход оксидов железа составляет 80-88%.

Полученный из отходов золы и золошлаков железосодержащий концентрат может применяться в качестве исходного сырья для получения стали, чугуна и ферросилиция. Частицы концентрата имеют низкую плотность и правильную сферическую форму, поэтому концентрат можно использовать в качестве наполнителя в различных изделиях.

Благодаря округлой форме, алюмосиликатные сферы используются, как исходное сырьё в производстве буровых и тампонажных растворов, дорожно-разметочных термопластиков, сферопластиков, теплоизоляционных облегчённых декоративных керамик, жаростойких бетонов, различных безобжиговых материалов и др. [138].

1.4. Заключение по литературному обзору и направление исследования

В результате проведённого анализа литературных источников по переработке глинозёмсодержащих руд спекательным способом с целью получения алюмината натрия, а также использования золы и золошлаков, образующихся в качестве отхода при переработке твёрдых углеродистых материалов, можно констатировать, что данные отходы широко применяются в качестве исходного сырья в производстве глинозёма, в строительстве, чёрной металлургии и получении таких драгоценных металлов, как золота и платина.

Отмечается, что переработка низкоглинозёмсодержащего сырья спекательным способом с использованием известняка и щелочи является экономически и экологически выгодной, так как в процессе переработки сырья получают такие полезные продукты, как алюминат натрия, глинозём, а также добавочное сырьё для производства портландцемента.

В Республике Таджикистан имеются значительные запасы низкоглинозёмсодержащего сырья - каолины, каолиновые глины, мусковиты, нефелины, сиаллиты, а также в последние годы предприятия республики используют в качестве топлива углеродистые материалы, вследствие чего образовались огромные количества отходов - золы и золошлаков, являющиеся потенциальным источником получения ценных продуктов.

При электролитическом получении алюминия образуются сульфат-фтор-глинозёмсодержащие твёрдые отходы, которые складываются на шламовых полях предприятия. Образовавшаяся свалка отходов загрязняет окружающую среду.

В составе отходов золы и золошлаков основным минералом является муллит. Данный минерал не взаимодействует с кислотами и щелочами. При взаимодействии муллита с фторсодержащими соединениями он легко разрушается.

При совместной переработке спекательным способом сиаллитов и золы углей с сульфат-фтор-глинозёмсодержащими твёрдыми отходами шламовых полей ГУП «ТалКо» возможно получение смеси алюмината и фторида натрия, а также последующее получение гидроксида алюминия и криолита. Данный способ является экологически и экономически целесообразным для ГУП «ТалКо» и предприятий, выпускающих фтористые соли и криолит.

Поэтому для разработки технологических процессов получения смеси алюминатно-фтористых соединений запланировано проведение следующих исследований:

- выявление оптимальных параметров совместной переработки каолиновых сиаллитов и золы углей Таджикистана с сульфат-фтор-глинозёмсодержащими твёрдыми отходами шламовых полей газоочистки ГУП «ТалКо»;

- определение кинетики механизмов процессов, анализ термодинамических процессов, протекающих при спекании шихты,

содержащей сиаллиты, золы углей и сульфат-фтор-глинозёмсодержащие твёрдые отходы шламовых полей газоочистки ГУП «ТалКо»;

-определение химического состава алюминатно-фторидной смеси, получаемой спекательным методом из сиаллитов и золы углей с отходами шламовых полей алюминиевого производства;

- физико-химический анализ исходной шихты и исследование спёка, полученного в результате спекания;

-разработка технологической принципиальной схемы по получению криолит-глинозёмного концентрата и глинозёма из сиаллитов, золы углей и отходов шламовых полей ГУП «ТалКо».

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1. Методика определяемых элементов

В диссертационных исследованиях были использованы такие физико-химические методы анализа, как: комплексометрический, ионоселективный, пламенная фотометрия, тетраметрический и весовой.

С применением тетраметрического метода анализа определяли сульфаты натрия и оксиды железа и алюминия. Весовым методом определяли оксиды кремния, методом пламенной фотометрии – калий и натрий. Фтор определялся комплексометрическим способом.

2.1.1. Методика определения оксидов алюминия и железа

Методика определения оксидов алюминия

В стеклянный стакан ёмкостью 250 мл с помощью пипетки помещали 25 мл раствора для исследования. В этот же стакан добавляли 0,1 н раствор трилона-Б (15 мл). Доводили общий объём исследуемого раствора до 100 мл, приливая к нему 40-60 мл дистиллированной воды и 3-5 капель 0,1% спиртового раствора фенолфталеина. Далее проводили нейтрализацию полученного раствора аммиачной водой с концентрацией 25%, пока окраска раствора не становилась слабозименой. Раствор обесцвечивали, приливая по каплям соляную кислоту, предварительно разбавленную дистиллированной водой в соотношении 1:1. После осветления раствора в него приливали ацетатный буферный раствор (20 мл) и 3-4 капли индикатора ксиленового оранжевого. Избыточный остаток трилона-Б удаляли титрованием 0.1 н нитрата цинка, пока окраска раствора из жёлтой не менялась на розовую.

Далее в полученный раствор приливали 4% раствор фтористого натрия (40 мл) и кипятили 1-2 мин, пока окраска раствора из розовой не изменялась на жёлтую. Затем раствор охлаждался, в него добавляли пять капель индикатора ксиленового оранжевого и титровали раствором нитрата цинка

(0,1н) до появления розового окрашивания раствора. При этом фиксировали количество нитрата цинка, пошедшего на титрование. Процентное количество оксида алюминия определяли по формуле:

$$Al_2O_3 = \frac{T \cdot V \cdot P}{H} \cdot 100,$$

где: Т – титр суммы оксидов цинка и нитратов цинка;

V – объём раствора нитратов цинка на обратное титрование;

P - разведение;

H – масса исследуемой пробы.

Методика определения оксидов железа

Оксиды железа в исследуемом растворе определяли следующим **образом:** в стеклянный стакан объёмом 500 мл пипеткой приливали исследуемый раствор (25 мл), для окисления Fe^{2+} до Fe^{+3} приливали туда же 3-4 капли азотной кислоты, затем дистиллированной водой доводили до объёма 100 мл и нагревали полученный раствор до кипения. После охлаждения раствор отбирали 25 мл исследуемого раствора в коническую колбу, снова доводили дистиллированной водой до объёма 100 мл, затем аммиачной водой нейтрализовали, пока бумага конго не приобретала сиреневую окраску.

Далее приливали в раствор 3-5 капель сульфосалициловой кислоты и титровали по 1 капле трилоном-Б, пока раствор не менял окраску от бледно-розовой до прозрачной. Процентное содержание оксида железа вычисляли по формуле:

$$Fe_2O_3 = \frac{T \cdot V \cdot P}{H} \cdot 100,$$

где: Т - титр трилона-Б для оксидов железа;

V - количество раствора трилона-Б, из расходуемого на титрование;

P - разведение;

H – масса исследуемой пробы.

2.1.2. Определение массовых долей оксидов кремния и железа в криолите

Метод определения основан на растворении криолита сплавлением со смесью тетробората натрия и углекислого натрия. Компоненты смешивались в платиновой чашке и спекались при температуре до 1000°C, образовавшийся спёк растворялся в воде. В полученном растворе определяли количество диоксида кремния и оксида железа фотоколориметрическим методом.

Содержание диоксида кремния в криолите определялось фотоколориметрическим методом по реакции образования молибденово-кислого аммония в присутствии винной кислоты.

Метод определения массовой доли оксида железа реализуется получением комплексных соединений железа (II) с ортофенантролином, где восстановителем является гидрохлорид гидраксиламина. Фотометрическое исследование полученного окрашенного комплекса проводили, используя длину волны (λ), равную 490 нм.

Подготовка пробы к анализу. Пробу криолита тщательно перемешивают и методом квартования получают среднюю пробу весом 250 г. Полученную усреднённую пробу просеивают через сито с сеткой №0,4, остаток на сите растирают в ступке до полного прохождения через сито. Затем усреднённую пробу криолита помещают в сухую, плотно закрывающуюся стеклянную банку, на которую наносят номер пробы. Перед взятием навески пробу в банке дополнительно перемешивают.

Проведение анализа. Взвешивают 2,5 г углекислого натрия, 1 г борной кислоты, помещают в платиновую чашку, перемешивают, а затем сплавляют в лабораторной электропечи при температуре 800°C в течение 30 минут. Затем добавляют в чашку со сплавом дистиллированную воду (100 мл) и выщелачивают, пока сплав полностью не растворится. Затем в мерную колбу объёмом 200 мл приливают 6 н соляную кислоту (10 мл) и туда же переносят раствор из чашки. Объём образовавшегося исследуемого раствора доводят

водой до метки, затем перемешивают (раствор №1). Раствор №1 сохраняют для определения массовой доли оксида железа.

Далее из раствора №1 в стакан объёмом 150 мл отбирают 5 мл, добавляют в стакан аммоний молибденово-кислый (около 5 мл) (массовая доля 19,5%), доводят объём до 50 мл дистиллированной водой. Далее в стакан добавляют серную кислоту (6-N) по каплям при постоянном перемешивании, пока рН раствора не установится равным 1,05-1,1, контроль рН контролируем индикаторной бумагой. Затем добавляем раствор винной кислоты – 5 мл (массовая доля 10%), 2 мл аскорбиновой кислоты (1%) и 11мл раствора серной кислоты (16-N). Объём раствора доводят до 150 мл дистиллированной водой, постоянно перемешивая. Спустя 30 мин (не позднее 40 минут) измеряют в растворе оптическую плотность при $\lambda=590\text{nm}$, кювета 30мм. Получив численное значение оптической плотности, строят градуировочный график для определения и исследуемой пробе массы диоксида кремния в миллиграммах.

Обработка результатов. Массовую долю диоксида кремния в процентах (X_6) рассчитывают по следующей по формуле:

$$X_6 = \frac{m_1 \cdot 200 \cdot 100}{m \cdot 1000 \cdot 5},$$

где: m_1 – масса диоксида кремния, определена с помощью градуировочного графика, мг;

m – масса навески криолита, г;

Для достоверности результатов анализа анализ пробы повторяют в двух параллельностях, ошибка которых не должна быть более 0,05% при массовой доле диоксида кремния не более 0,5-0,1% (при доверительной вероятности $P=0,95$).

2.1.3. Гравиметрический метод определения массовой доли натрия в криолите

Данный метод анализа основан на разложении пробы с HCl в присутствии H₂SO₄. Натрий, содержащийся в пробе, переводится в сульфат натрия, который определяют весовым методом. Влияние железа и алюминия устраняют путём осаждения их гидроксидом аммония при pH, равном 6,0-7,6.

Проведение анализа. Определённую навеску (от 2,0 до 0,5 г) криолита помещают в платиновый тигель или чашку, смачивают небольшим количеством воды, добавляют 10 мл HCl (1:1), 2 мл H₂SO₄(1:1) и выпаривают досуха. Затем осадок в течение 30 мин прокаливают при температуре от 730 до 760°C. Прокалённый осадок охлаждают.

Стенки чашки после охлаждения обмывают горячей водой, осадок растирают стеклянной палочкой и помещают в мерную колбу объёмом 200 мл. После охлаждения раствора, к нему прибавляют 2-3 капли бромтимолового синего и добавляют по каплям 4н аммиак до появления синей окраски раствора. Раствор помешают на 3 минуты в кипящую водяную баню. Если синяя окраска исчезает, то добавляют аммиак, затем раствор охлаждают, доводят объём до 100 мл и перемешивают.

После охлаждения фильтруют раствор через два фильтра «синяя лента» в сухую коническую колбу. Затем 25 мл отфильтрованного раствора помещают в предварительно взвешенную прокалённую платиновую чашку. Раствор выпаривают досуха и прокаливают 20-30 минут при температуре 760°C, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Через все стадии анализа ведут контрольный опыт.

Обработка результатов. Массовая доля натрия в криолите определяется по следующей формуле:

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0,3238 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot V},$$

где: m_1 – масса полученного осадка Na₂SO₄, г;

- m_2 – масса образовавшегося осадка в контрольной пробе, г;
 0,3233 – фактор пересчёта сульфатов натрия на натрий;
 V – объем исследуемого раствора, мл;
 m – масса навески криолита, г.

2.1.4. Объёмный фторхлоридный метод определения массовой доли фтора в криолите и фтористом алюминии

Проведение анализа. Навеску 0,25 г криолита или фтористого алюминия взвешивают с точностью до 0,0002 г, смешивают в платиновом тигле с 0,3 г кварцевого песка и 3 г углекислого калия, поверх смеси насыпают еще 0,3 г углекислого натрия.

Тигель с содержимым помещают в муфельную или шахтную печь с температурой 800°C, постепенно увеличивая температуру печи до 860°C (не выше) и сплавляют полученную смесь в течение 20 мин до жидкого состояния.

Тигель охлаждают и переносят в стакан для выщелачивания водой. Содержимое стакана после охлаждения переносится в мерную колбу вместимостью до 250 мл. Объем раствора доводится водой до метки, сам раствор перемешивается и фильтруется через сухой фильтр «синяя лента» в ёмкость, первые порции фильтрата удаляются.

Отбирают пипеткой 100 мл исследуемого раствора (фильтрата), доводят общий объём до 350-400 мл, прибавляют 50 мл HCl (0,1-N), добавляют 1-2 капли раствора индикатора метилового оранжевого, из бюретки прибавляют по каплям 2н азотную кислоту до появления розовой окраски в растворе (окраска может резко измениться от одной капли кислоты). Затем прибавляют 2 мл избытка HNO₃, (2-N), 10 капель CH₃COOH, постепенно нагревают до температуры 40°C. Осаждение фтора наблюдается при интенсивном перемешивании раствора стеклянной палочкой и

добавлении по каплям 30 мл раствора уксуснокислого свинца в течение 3 минут.

Потом раствор с осадком выдерживают не менее чем на 10 часов при комнатной температуре. Образовавшийся осадок фильтруют с использованием фильтра марки «синяя лента» диаметром 9 см. Полученный осадок промывают 3-6 раз концентрированным раствором фтор-хлорида свинца порциями по 5-6 мл в стакане и на фильтре, и 2 раза - холодной дистиллированной водой (охлажденной до 10-14°C) такими же порциями. Воронку с промытым осадком на фильтре устанавливают держателями над стаканом, в котором проводят осаждение фтора. Фильтр прокалывают стеклянной палочкой, и осадок с фильтра смывают 8-10 раз горячей водой в стакан. Затем фильтр и стенки стакана промывают 10 мл 25% раствора HNO_3 .

После растворения осадка, к охлажденному раствору добавляют 1 мл нитропрусида натрия и титруют медленно по каплям азотнокислой ртутью, тщательно перемешивая, пока не образуется мутный раствор. Контрольный опыт проводят одновременно с тем же количеством реактивов, но без анализируемого материала.

Обработка результатов. Массовая доля фтора (X) в процентах рассчитывается по следующей формуле:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot 0,019 \cdot K \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 100};$$

где: V - объем раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (0,1-N), израсходованного на титрование экспериментального раствора, мл;

V_1 - объем раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (0,1-N), израсходованного на титрование контрольного раствора, мл;

0,0019 – количество фтора, соответствующее 1 мл 0,1-N концентрации раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$;

m - навеска пробы криолита, г;

K - поправочный коэффициент.

2.1.5. Гравиметрический метод определения массовой доли сульфатов в пересчёте на сульфат-ион в криолите и фтористом алюминии

Сущность метода. Навеску криолита обрабатывают гидроксидом натрия и осаждают сульфат-ионы раствором хлористого бария.

Проведение анализа. Навеску фтористого алюминия или криолита (1 г) помещают в серебряный тигель, куда также приливают раствор NaOH (5мл). Затем полученную смесь высушивают досуха на электрической плитке досуха. Тигель ставят в лабораторную печь с температурой 300-400°C, постепенно увеличивая температуру до 700-750°C и выдерживают при заданной температуре 10-15 минут. Далее тигель извлекается из печи, охлаждается при комнатной температуре и помещается в стакан ёмкостью 250мл. В стакан приливают 10-15мл горячей воды, 13-15мл HCl, нагревают, пока плава полностью не растворится. Затем тигель вынимают из стакана с помощью стеклянных палочек, палочку и тигель ополаскивают дистиллированной водой, в стакан приливают 15мл HCl и 3г борной кислоты.

Содержимое плава кипятят в стакане 3-5 минут, затем фильтруют через фильтр «белая лента» в другой стакан ёмкостью 400-500мл.

Образованный на фильтре осадок промывают горячей водой, пока 10 мл фильтрата, выходящего из воронки, не будут оставаться прозрачными в течение 5 минут после добавления 0,5-1 мл раствора азотнокислого серебра. Объем раствора в стакане доводят водой до 200 мл.

Раствор нагревают до кипения, медленно приливая 10 мл горячего раствора хлористого бария и оставляют в покое на 15-16 часов. В случае выпадения осадка, раствор фильтруют через двойной фильтр «синяя лента», осадок на фильтре промывают горячей водой до тех пор, пока 10мл фильтрата, выходящего из воронки, не будут оставаться прозрачными в течение 5 минут после добавления 0,5-1мл раствора азотнокислого серебра.

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель (заранее прокалённый и взвешенный), подсушивают его и осторожно озоляют (при

открытой дверце муфельной печи). Процесс прокаливания проводят при температуре 800°С в течение 0,5 ч. Охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Одновременно по всем стадиям анализа ведут холостую **пробу**.

Обработка результатов

Массовую долю сульфатов в пересчёте на SO₄ (в процентах) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0,41 \cdot 100}{m};$$

где: m₁ - масса прокалённого остатка, г;

m₂ - масса прокалённого остатка в контрольном опыте г;

0,4116- фактор пересчёта сульфата бария на сульфат-ионы;

M- масса навески криолита, г.

После проведения анализов используют средние результаты двух параллельных исследуемых проб, допускаемые несовпадения между которыми должны соответствовать 0,1% при доверительной вероятности P=0,95.

2.1.6. Определение массовой доли влаги в криолите (ГОСТ 10561-80)

Проведение анализ. Взвешивается от 2 до 5г криолита, результаты взвешивания в граммах записываются с точностью до третьего десятичного знака, навеску помещают в предварительно взвешенную бюксу и сушат в сушильном шкафу при 105-120°С до постоянной массы в течение 2 часов. Бюксу охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Обработка результатов. Массовую долю воды (X) в процентах вычисляют по следующей формуле:

$$X = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m};$$

где: m – масса навески криолита после высушивания, г;

m₁ – исходная масса навески криолита, г;

После проведения анализа используют средние результаты двух параллельных исследуемых проб, допускаемые несовпадения между

которыми должны соответствовать 0,2% при доверительной вероятности $P = 0,95$.

2.2. Химический состав сиаллитов месторождения Зидды

Сиаллиты Зиддинского месторождения относятся к континентальной бокситоносной формации, которая была образована в виде платформы в верхнетриасовом периоде. Месторождения сиаллитов в Республике Таджикистан встречаются в центральных районах страны и на севере Горно-Бадахшанской автономной области (ГБАО). В центральном регионе Республики Таджикистан сиаллиты распределены внезонально. Мелкие месторождения сиаллитов в значительных количествах встречаются на южном склоне Гиссарского хребта. Усиление разведки и исследования таких пород, подобных бокситу, в 70-х годах XX века, были продиктованы необходимостью поиска местных ресурсов для строящегося в стране завода по производству **алюминия**.

Сиаллиты, в отличие от бокситов, имеют более низкий кремниевый модуль, и в связи с этим и отсутствием приемлемой технологии их переработки они не признавались подходящими для производства глинозёма.

По причине большого содержания в составе сиаллитов железа также не принималось решение об их применении в естественном виде для выпуска фарфорофаянсовых изделий. Всё это стало причиной отрицательного к ним отношения и прекращения их разведки, подсчёта запасов руд.

Из распространённых на южном склоне Гиссарского хребта проявлений сиаллитов ныне много обещающим выглядит Восточно-Зиддинское.

Визуально плотные породы, цвет - темно-коричневый, вишнёво-красный, желтовато-коричневый, яшмовидная внешность, структура подобна гелиевой и бобово-гелиевой структурам. Содержат низкие содержание таких минералов, как кремнисто-каолинов, кремнисто-каолин-гидрослюд,

нонтронит–гидрослюд. Замечены, в частности, и сгустки, чешуйки и небольшого размера зерна минералов гибсита, бёмита, реже диаспора.

Минеральный состав, текстурно-структурные показатели и оттенки пород по распространению переменные. Последнее относится и к химическому - сильно меняется количество оксида алюминия (16-35%), оксида кремния (37-66%), содержание суммы оксидов железа двух- и трёхвалентного составляет до 16%, что является показателем литологической неоднородности составляющих кору выветриваемых пород. Кремниевый модуль имеет значения от 0,52 до 0,75. По показателям химического состава порода отнесена к маложелезистым сиаллитам. Изучаемые сиаллиты имеют следующий химический состав, (в %): Al_2O_3 - 30,5; Fe_2O_3 - 14,1; SiO_2 - 40; TiO_2 - 0,95; CaO - 0,56; K_2O - 0,4; N_2O - 0,1; H_2O - 1,0; п.п.п. - **12,0**.

Прогнозируемые запасы по данному геологическому объекту составляют 12,63 миллионов тонн. Бокситоподобные породы Акбатахтского выхода обнажаются на правом склоне одноименного ручья (синоним Оби-Борик), который является левым притоком р.Зидды. С кишлаком Зидды образование пород связывает автодорога протяжённостью 4 км (до устья ручья Акбатахт), и далее тропа удовлетворительного вида (1,5 км). На склонах ручья заметно сформированы рыхлые четвертичные отложения, что позволяет при надобности вести строительство к объекту с небольшими затратами.

Руды, содержащие глинозём, составляют несогласные залежи неправильной формы, расположенные на разрушенной поверхности карбонатных руд и занимают находящиеся в них карманообразные полости размерами 110x70 м. Также, кора выветривания забивается песчано-конгломератными наслоениями юрского периода.

2.3. Физико-химические свойства сиаллитов месторождения Зидды

Для исследования свойств сиаллитов месторождения Зидды был использован рентгенофазовый физико-химический анализ, исследования проводили на приборе «Дрон-1,5» с использованием рентгеновской трубки Cu_α . Результаты анализа представлены на рисунке 2.1.

На рисунке 2.1 приведена штрих-рентгенограмма исходного сиаллита (проба 74), в котором выявлено присутствие следующих минералов: каолинит (содержащий глинозём), кварц (содержащий кремний), гётит (содержащий железо), гидрослюда и иллит (с содержанием оксидов алюминия и кремния).

Данные исследования свидетельствуют о том, что результаты химических и физико-химических методов анализов полностью подтверждаются.

Также было проведено инфракрасное исследование исходных сиаллитов Зиддинского месторождения и получены ИК-спектры исходного сиаллита пробы 74 указанного месторождения (рисунок 2.2). В результате проведённых анализов выяснилось, что в сиаллитах присутствуют чёткие, дискретные, изрезанные узкие линии в призматических образованиях. Соединения силикатов, имеющие анионные радикалы, представлены в виде кремнекислородных тетраэдров, которые между собой объединяются в цепочки с помощью кислородных атомов. Данные группы имеют достаточную степень индивидуальности для верного распознавания их в ИК-спектре.

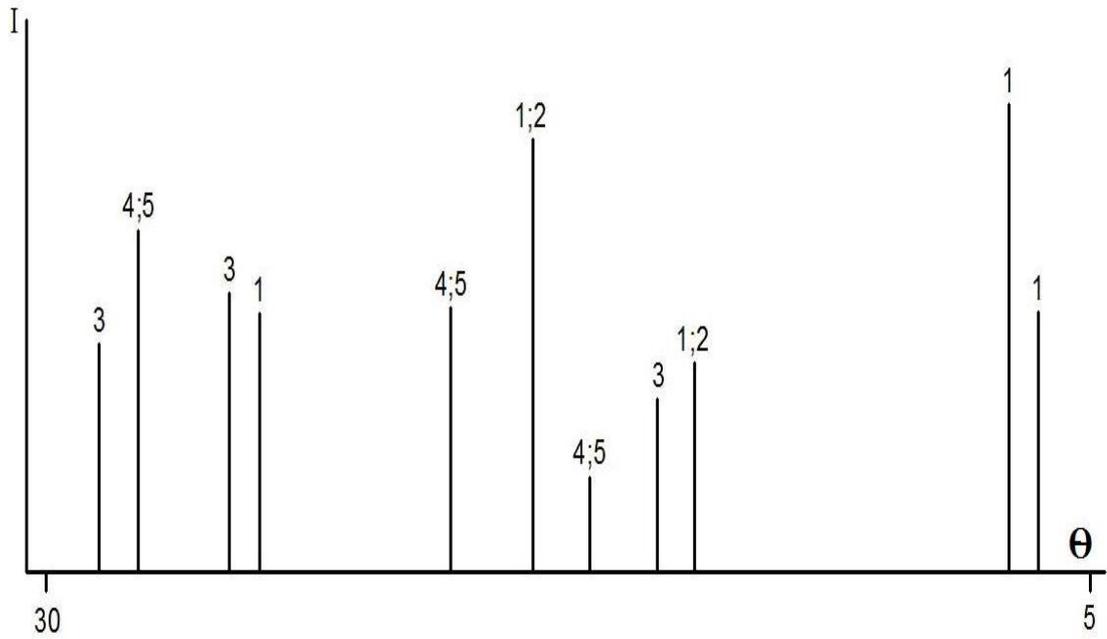


Рисунок 2.1 – Штрих-рентгенограмма исходного сиаллита (проба 74) месторождения Зидды (1 – каолинит; 2 – кварц; 3 – гётит; 4 – гидрослюда; 5 - иллит).

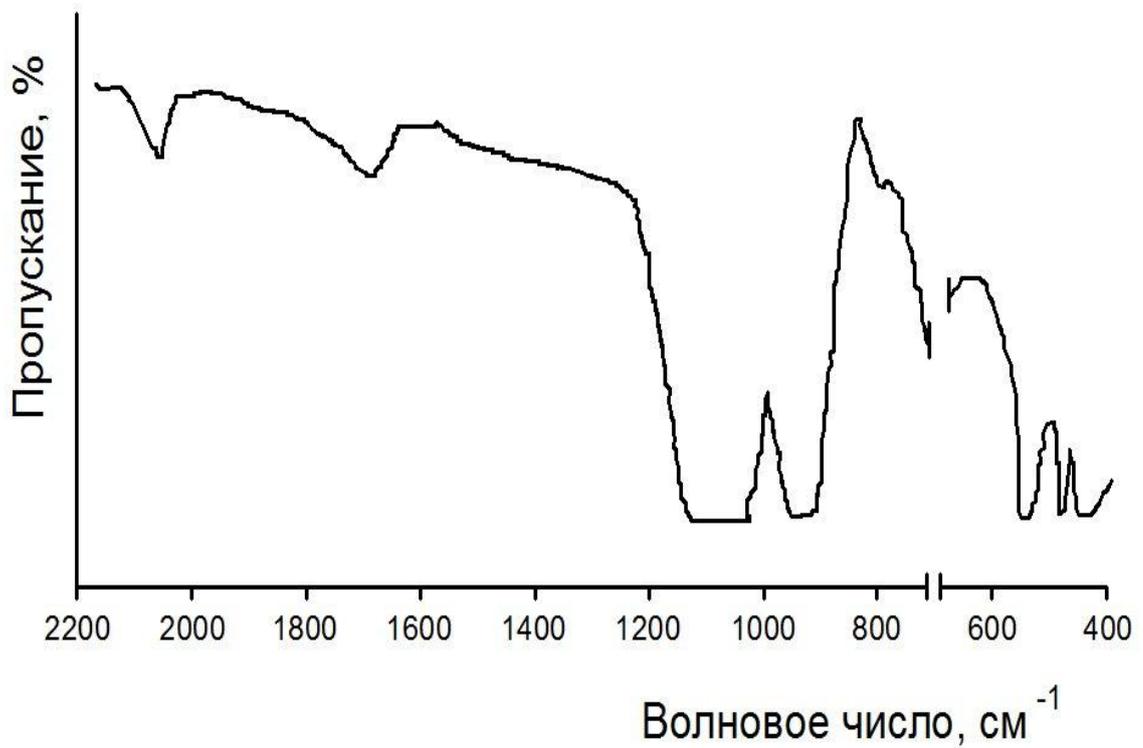


Рисунок 2.2 – ИК-спектр исходного сиаллита пробы 74 месторождения Зидды

Катионы природных минералов, имеющих в составе сиаллитов, обладают симметрией создаваемого ими поля, для них характерны полосы поглощения $810-790 \text{ см}^{-1}$. Мерой несимметричности силового поля, в котором находится анион, может служить полоса поглощения, равная 531 см^{-1} . В силу того, что связи с относительно высокой ковалентностью являются наиболее прочными в структуре минералов, их можно распознать в инфракрасном спектре комплексных структур.

Полосы в области 1100 и $430-470 \text{ см}^{-1}$, как и полоса 668 см^{-1} , являются полосами поглощения Si-O-группы. ИК-спектры поглощения данной пробы подобны спектрам огнеупорных глин и каолину.

Микроскопическим анализом облагороженных каолиновых глин выявлено, что данные пробы содержат глинистое вещество с малозаметной примесью на отдельных участках обломочного материала. Глинистое вещество с низким светопреломлением частиц ($< 1,562$) характеризуется каолиновым составом. В массе глинистого вещества имеются обломочные зерна кварца, чешуйки слюды, вдоль трещин и в форме отдельных полосок среди каолиновой массы заметны гидрослюдистые вещества с высоким светопреломлением частиц.

Был проведён дифференциально-термический анализ исходного сиаллита и отмечается, что при нагревании сиаллита на линиях ДТА появляется неглубокий эндотермический эффект при температуре 120°C , который относится к испарению адсорбированной воды, что подтверждается убылью 20 мг массы на линиях ТГ (рисунок 2.3).

При дальнейшем увеличении температуры до 575°C видно проявление второго эндотермического эффекта, который относится к потерям кристаллизационной влаги, что подтверждаются убылью 66 мг массы на линиях ТГ. Один из экзотермических эффектов на линии ДТА связан с образованием минерала муллита, который практически нерастворим в щелочах и кислотах.

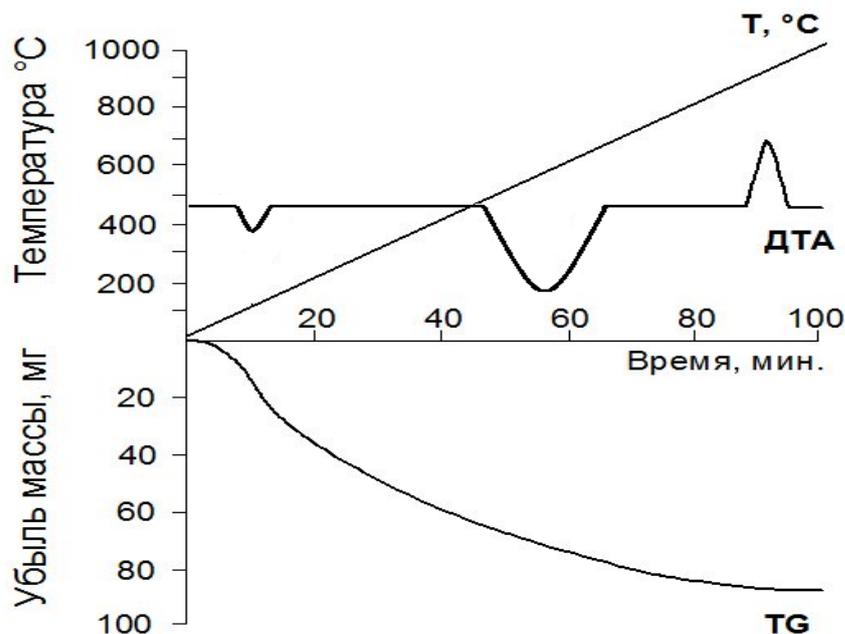


Рисунок 2.3 – Дериватограмма исходного сиаллита (проба 74) месторождения Зидды.

2.4. Химический и минералогический состав отходов шламового поля газоочистки ГУП «ТАЛКО»

В отходах шлама газоочистки, образованных после электролитического получения алюминия, в основном содержатся сульфат-, углерод-, глинозём и фторсодержащие смеси. В настоящее время по ориентировочным оценкам на ГУП «ТАЛКО» накоплено несколько сотен тысяч т шламов, хранящихся на территории шламовых полей и оказывающих негативное воздействие на окружающую среду.

Поэтому для выявления состав и свойств шламов ГУП «ТАЛКО» проведено масштабное, глубинное изучение химического и минералогического состава шламового поля газоочистки. Для изучения были отобраны 45 проб из различных глубин и разных точек по сечению шламового поля газоочистки.

Масштабное изучение химического и минералогического составов отходов шламового поля газоочистки осуществлялось на основе 40 исследуемых проб из 25 различных точек объёма шламового поля на

различных глубинах (от 10 до 150 см). Результаты изучения химического и минералогического составов приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав компонентов водорастворимой части компонентов шламового поля газоочистки алюминиевого производства

Катионы, г/л		Анионы, г/л		Сухой остаток, %	
Na ⁺	31.7	SO ₄ ⁻²	33.7	Na ₂ SO ₄	44.9
K ⁺	2.68	HCO ₃ ⁻²	15.5	Na ₂ CO ₃	23.3
-	-	CO ₃ ⁻²	13.1	NaHCO ₃	21.3
-	-	F ⁻	2.1	K ₂ SO ₄	6.0
-	-	-	-	NaF	4.5

Как видно из таблицы 2.1, содержание углерода, сульфатов и карбонатов натрия (водорастворимых солей) варьируется, соответственно, от 4,5 до 44,9 мас% в зависимости от сухого состава компонентов шламового поля и зависит от технологического цикла системы газоочистки алюминиевого завода и от продолжительности влияния осадков на шламовые поля газоочистки.

В результате проведённых исследований выявлено, что применению названных отходов, как исходного сырья в электролизе алюминия мешает присутствие в данных отходах углерода и сульфатов **натрия**.

Отсюда следуют, что после процессов упаривания и высушивания водорастворимые компоненты шламового поля представляет комплекс солей натрия, в частности карбонатов и сульфатов натрия, а в комплексе присутствуют гидрокарбонаты натрия, сульфаты калия и фториды натрия.

В таблице 2.2 приведены химический и минералогический составы шламового поля газоочистки алюминиевого производства. Как видно, химический состав водорастворимой части шламовых полей газоочистки серьёзно не отличается от жидкой части шламового поля, поэтому их можно вернуть в производство для получения сульфатсодержащего осадка.

Таблица 2.2 – Химический и минералогический состав шламового поля газоочистки алюминиевого производства (мас%)

Химический состав шламового поля, мас%											
№	Наименование элементов									На глубине, см	Водорастворимая часть
	Al ³⁺	Na ⁺	F ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	C	Fe ³⁺	Si ⁴⁺			
1	21,2	20,1	14,3	2,43	0,375	34,3	0,3	0,2	20	5,1	
2	21,6	23,4	16,3	4,06	2,93	26,8	0,2	0,3	40	13,5	
3	11,8	27,7	19,5	13,2	5,57	19,4	0,25	0,4	60	31,6	
4	16,7	29,8	12,4	16,69	8,37	13,8	0,15	0,25	80	41,5	
5	19,9	26,8	16,9	4,79	1,87	24,8	0,4	0,2	100	11,7	
6	17,8	24,3	12,8	6,28	4,5	32,8	0,3	0,25	120	18,6	
7	19,8	25,6	14,8	7,90	4,12	26,2	0,3	0,4	140	21,1	
8	10,5	32,6	15,1	20,14	9,0	11,8	0,2	0,3	160	47,8	

Минералогический состав шламоого поля

Минералогический состав шламоого поля										
№	Наименование минералов								На глубине, см	Водорастворимая часть
	Al ₂ O ₃	Na ₃ AlF ₆	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	NaF	C	Fe ₂ O ₃	SiO ₂		
1	33,6	26,3	3,5	0,3	1,3	34,3	0,39	0,306	20	5,1
2	30,52	28,99	8,1	12,88	1,5	26,8	0,26	0,45	40	13,5
3	13,36	34,68	18,3	11,51	1,6	19,4	0,32	0,61	60	31,6
4	24,06	20,31	23,12	16,60	1,45	13,8	0,19	0,38	80	41,5
5	30,01	31,09	7,9	2,66	1,39	24,8	0,52	0,306	100	11,7
6	26,90	20,55	9,13	7,76	1,7	32,8	0,39	0,38	120	18,6
7	28,79	23,23	11,12	7,98	1,4	26,2	0,39	0,61	140	21,1
8	13,08	27,18	27,35	18,15	1,7	11,8	0,26	0,45	160	47,8

2.5. Физико-химические свойства шламовых полей газоочистки

ГУП «ТАЛКО»

Для изучения состава и свойств отходов шламовых полей газоочистки алюминиевого производства был использован рентгенофазовый анализ (РФА), проводимый на приборе «Дрон-2».

Как следует из полученных результатов, приведённых на рисунке 2.4, исходными компонентами шламового поля газоочистки алюминиевого производства являются: корунд, криолит, углерод в модификации графита, а также минералы с содержанием сульфатов, карбонатов и гидрокарбонатов (минералы шайрерит и буркеит).

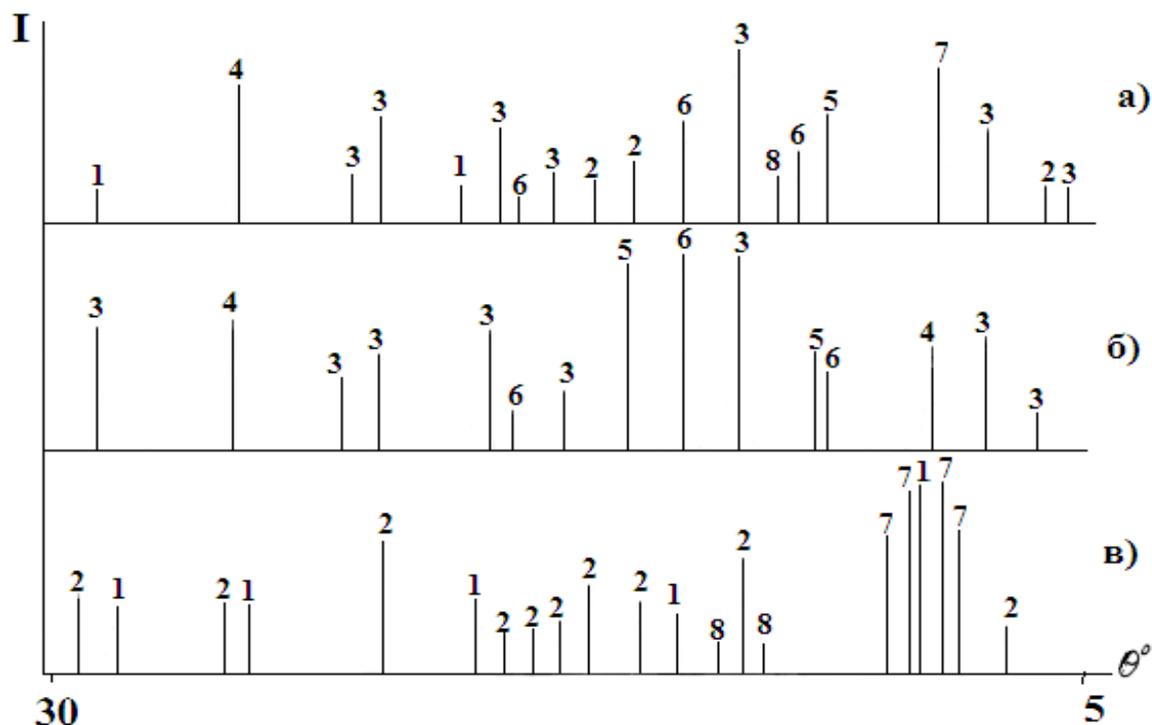


Рисунок 2.4 – Штрих-рентгенограммы: а) исходного шлама, б) сухого остатка водорастворимых солей газоочистки шламового поля, в) отмытого от водорастворимых солей шлама (1 – глинозём (Al_2O_3)); 2 – криолит (Na_3AlF_6); 3 – шайрерит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}$); 4 - буркеит ($2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$); 5 – бикарбонаты натрия (NaHCO_3); 6 – карбонаты натрия (Na_2CO_3); 7 – графит (C); 8 – гётит (FeOOH).

Кроме вышеназванных минералов, в составе шламовых полей присутствуют незначительные количества фторида натрия, кварца (SiO_2) и железосодержащего минерала гётита (FeOOH). Как и следует ожидать в сложных смесях, среди компонентов шламового поля также имеются фазы смешанных солей.

Штрих-рентгенограмма сухого остатка водорастворимых солей шламового поля газоочистки (рисунок 2.4б) отличается от штрих-рентгенограмм твёрдой фазы шламового поля газоочистки тем, что в них отсутствуют фазы таких минералов, как гётит, криолит, глинозём и графит. Здесь доминирующими фазами являются буркеит ($2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$) и шайрерит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}$).

Штрих-рентгенограмма отмытой от водорастворимых солей пробы шламового поля (рисунок 2.4в) обуславливается чётким уменьшением интенсивности линий водорастворимых солей - шайрерита и буркеита. Также увеличиваются интенсивности линий, соответствующих криолиту и глинозёму, таким образом, подтверждая, что в жидкую фазу переходят практически все водорастворимые соли минералов шайрерита и буркеита.

Таким образом, отмечается согласованность результатов проведённых физико-химических анализов (химического, ДТА и РФА), что подтверждает сделанные выводы об изменениях, происходящих в составе шламового поля газоочистки алюминиевого производства входе переработки. Линии ТГ и ДТА для исходного (рисунок 2.5а), отмытого (рисунок 2.5б) шламов и сухих остатков водорастворимых солей (рисунок 2.5в) характеризуют процессы, происходящие в этих образцах при термической обработке. На начальных стадиях (I стадия) температурного режима на линиях изменений массы (ТГ) не отмечается значительных изменений массы. При дальнейшем повышении температуры от 120° до $450-510^\circ\text{C}$ (II стадия) отмечается потеря массы, которая составляет от 0,5 до 0,7%, что подтверждается на линии ДТА характерным эндотермическим эффектом. Данный эффект указывает на

испарение из состава пробы адсорбционной влаги и разложение бикарбоната натрия. При дальнейшем повышении температуры до 600-650°C (III стадия) отмечается экзотермический эффект и изменение массы, связанные со сгоранием углерода из состава исходной пробы шламового поля и отмытого от водорастворимых солей шлама. На дериватограммах сухого остатка данные эффекты не наблюдаются.

При дальнейшем повышении температуры до 750-780°C (IV стадия) эндотермический эффект в образцах исходной пробы шламового поля и полученного сухого остатка из водорастворимых солей шламового поля связан с процессом расплавления минералов шайрерита и буркеита. Данный эффект полностью отсутствует на дериватограмме отмытого из водорастворимых солей шлама.

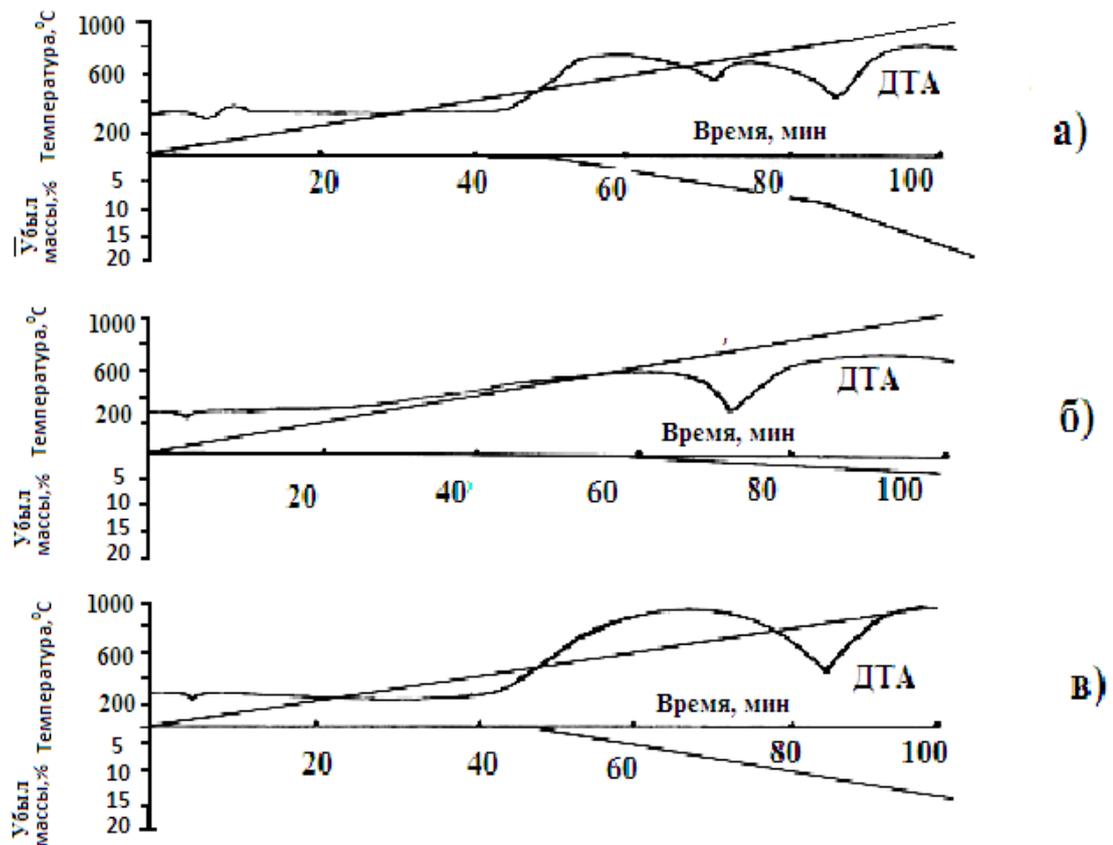


Рисунок 2.5 - Дериватограмма: а) исходного шлама, б) сухого остатка водорастворимых солей газоочистки шламового поля, в) отмытого от водорастворимых солей шлама.

В следующем интервале температур – 800-850°C (V стадия) для образцов исходного и отмытого от водорастворимых солей шлама эндотермический эффект связан, на наш взгляд, со взаимодействием углекислого газа с криолитом:



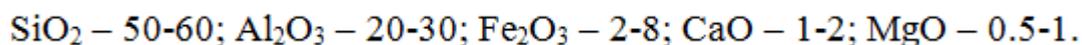
На VI стадии при температуре более 900°C для образцов исходного и отмытого от водорастворимых солей шлама наблюдаемый эндотермический эффект на линиях ДТА связан с расплавлением смеси компонентов шлама.

2.6. Состав и свойства золы углей Таджикистана

В настоящее время в Республике Таджикистан функционируют шесть газогенераторных станций, теплоэлектростанция-2 (ТЭЦ-2) в г.Душанбе, вырабатывающих синтез-газ и электроэнергию, работающих на углях Таджикистана. При переработке углей в данном производстве образуется огромное количество отходов - золы и золошлаков. Для выявления состава и свойств золы и золошлаков был осуществлён цикл исследований по изучению составов и свойств углей месторождений Сайёд, Тошкутан, Фан-Ягноб и Зидды. В таблице 2.3 приведены технические характеристики углей указанных месторождений.

Как видно из таблицы 2.3, зольность углей данных месторождений находится в пределах 3,21-32,3%, количество летучих веществ – в пределах 30,0-39,4%, содержание углерода – 60-85%.

Поэтому была поставлена задача исследования химического состава золы названных месторождений, которые содержат в своём составе следующие соединения (мас%):



Таким образом, учитывая содержание глинозёма, золу и золошлаки углей данных месторождений можно комплексно перерабатывать по

традиционной схеме с получением глинозёма, строительных материалов и других сырьевых компонентов.

Таблица 2.3 - Некоторые технические характеристики местных углей

Наименование		Уголь				
		Норматив	месторождения			
			Фан-Ягноб	Зидды	Сайёд	Тошкутан
Постоянный углерод, %		>55	75–85	<60–81	<67.1	<80.5
Летучие вещества, %		< 25	28.62	30	39.4	35
Влажность, %		<10	2	5	4.9	5
Зольность, %		18	3.21	6.4–31	<32.3	<28
Содержание серы, %		<2	0.13	0.6–15	-	<2.4
Калорийность	кДж/кг	27170	<33415	<32700	<28257	<29044.5
	ккал/кг	6500	<7986	<7822	<6760	<6948.5

**ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОВМЕСТНОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ СИАЛЛИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЗИДДЫ И
ОТХОДОВ ШЛАМОВЫХ ПОЛЕЙ ГАЗООТЧИСКИ
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИТАРНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ
«ТАДЖИКСКАЯ АЛЮМИНИЯ КОМПАНИЯ»**

**3.1. Физико-химические основы совместной переработки методом
спекания сиаллитов месторождения Зидды и отходов шламовых полей
газоочистки ГУП «ТАЛКО»**

Принимая во внимание наличие огромных запасов высококремнистого глинозёмсодержащего сырья в Республике Таджикистан и необходимость утилизации значительных объёмов отходов шламовых полей ГУП «ТАЛКО», был осуществлён цикл исследований по разработке технологии их совместной переработки с целью получения сырья для производства **алюминия**.

Для этого в качестве исходного сырья были использованы каолиновые сиаллиты месторождения Зидды, шлам и кристаллический осадок солей шламовых полей ГУП «ТАЛКО», химический состав которых приведён в таблице 3.1.

Технологический процесс получения глинозёма и фтористых солей состоит из последующих основных стадий:

- спекание шихты с целью получения алюминатно-фторидного спёка;
- выщелачивание алюминатно-фторидного спёка;
- обескремнивание и карбонизация алюминатно-фторидного раствора;
- сушка и прокалка полученной смеси.

Исходя из вышеизложенной технологической схемы, были проведены исследования каждой стадии технологического процесса.

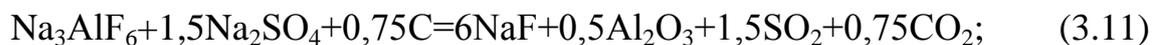
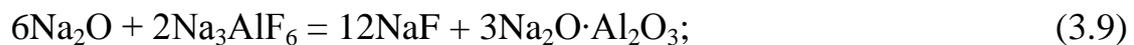
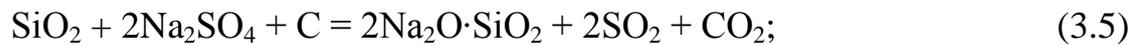
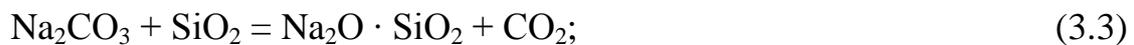
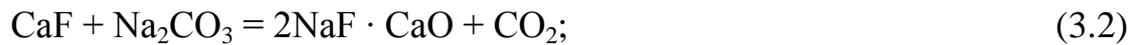
Согласно результатам исследований, сульфаты и фториды шлама и кристаллического осадка оказывают минерализующее действие при спекании

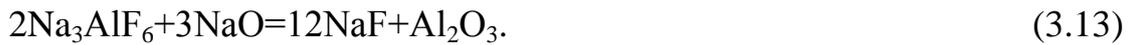
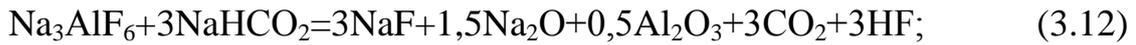
шихты, а также форсируют разрушение кристаллов сырьевых материалов, снижают температуру спекания алюминатно-фторидного спека.

Таблица 3.1 – Химический состав исходного сырья

Наименование сырья	Компоненты, мас%									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	C	NaF	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃ + Na ₂ CO ₃	Na ₃ AlF ₆
Сиаллит месторождения Зидды	39.8	30.5	13.9	0.6	-	-	-	-	-	-
Шлам газоочистки	0.8-1,5	8-12	0.5-1.2	-	-	15-24	3.1-5.0	5-14	4-10	15-26
Шайрерит, буркеит	-	-	-	-	-	0,3-0,5	10-12	75-84	3.0-4.5	-

При спекании шихты возможно протекание нижеследующих реакций с образованием ряда соединений:





Проведено изучение зависимости извлечения глинозёма от температуры и длительности циклов спекания. Отмечается, что максимальное извлечение (82,3%) глинозёма происходит при температуре 950°C и длительности цикла – 120 мин (рисунок 3.1).

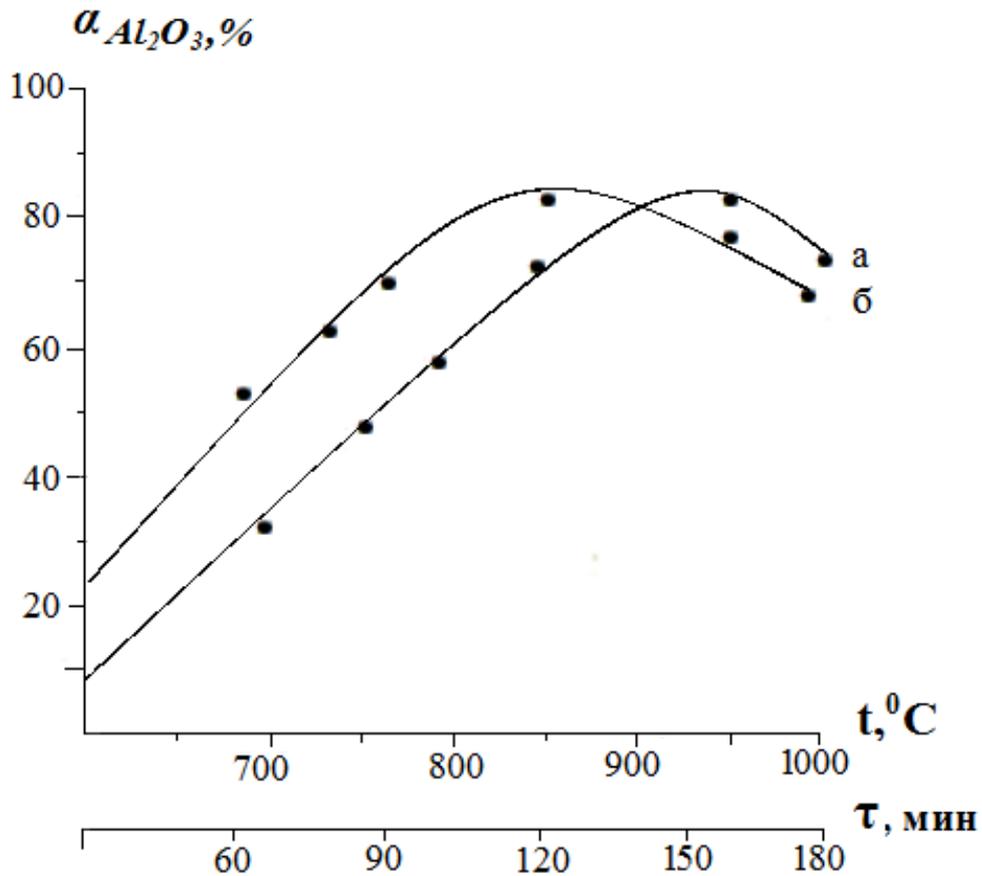


Рисунок 3.1 - Зависимость извлечения глинозёма от процесса спекания шихты: а) температуры и б) длительности циклов спекания.

Дальнейшее повышение температуры снижает извлечение глинозёма вследствие образования легколетучих фтористых соединений алюминия. Снижение извлечения алюминия при дальнейшем увеличении продолжительности процесса, очевидно, связано с образованием труднорастворимых силикатов.

Изучение зависимости извлечения глинозёма от содержания шихты (рисунок 3.2) выявило, что наилучшим для извлечения глинозёма является следующее соотношение масс компонентов в шихте:

$$m_{\text{сиаллит}} : m_{\text{шлам}} : m_{\text{кр.осадок}} = 3,0 : 5,0 : 2,0.$$

При данном соотношении масс компонентов в шихте, оптимальных значениях температуры и длительности циклов выход глинозёма составляет 82,5%. При дальнейшем увеличении соотношения компонентов в шихте, из-за несоответствия масс реагирующих веществ стехиометрическим соотношениям (по уравнениям 3.1. -3.14), полнота протекания этих реакций и выход глинозёма снижаются.

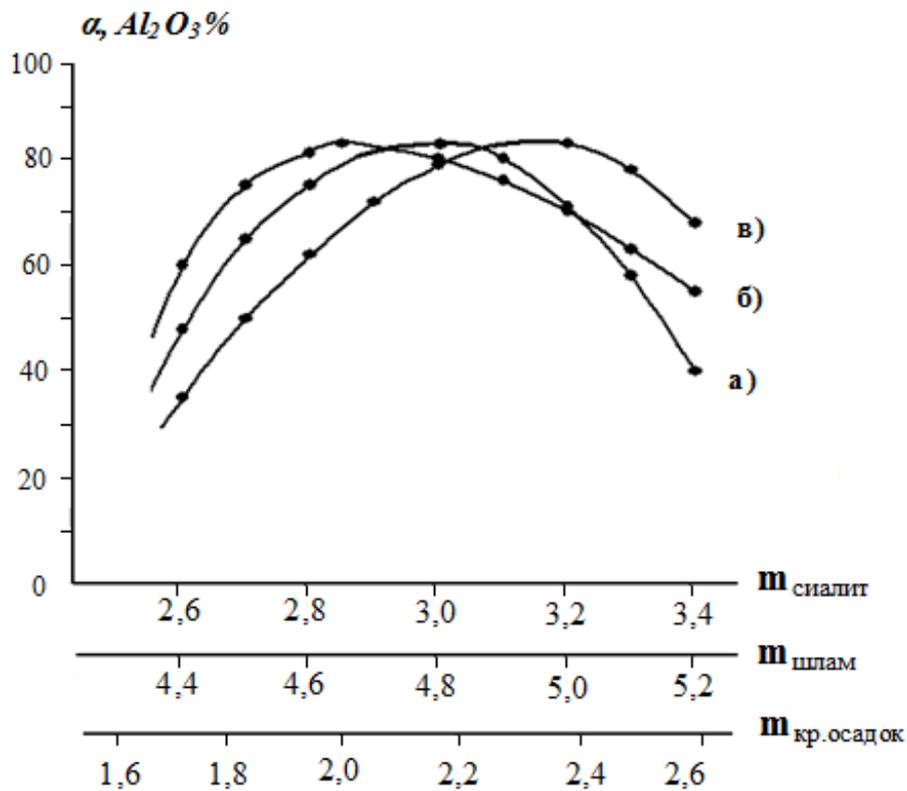


Рисунок 3.2 - Зависимость извлечения глинозёма от соответствующего соотношения компонентов в шихте: а) сиаллита; б) шлама; в) кристаллического осадка.

3.2. Математическое моделирование спекательного способа получения глинозема и криолита из сиаллитов месторождения Зидды и отходов шламовых полей алюминиевого производства

Алюминиевая промышленность с каждым годом ощущает всё большую потребность в высококачественном бокситовом сырье, запасы которого ограничены. В настоящее время мировые запасы низкокачественного глинозёмного сырья – бокситов с низким содержанием глинозёма, каолиновых глин, минералов лейцитов, алунитов, нефелинов и другого глинозёмсодержащего сырья очень велики, однако эффективная технология их переработки отсутствует.

Спекательный способ получения глинозёма и криолита из сиаллитов месторождения Зидды и отходов шламовых полей алюминиевого производства является экономически и экологически целесообразным.

Нами, используя экспериментальные данные, получены уравнения связи степени извлечения глинозёма из каолиновых сиаллитов, сульфатсодержащих компонентов шламовых полей газоочистки алюминиевого производства, температуры выщелачивания, длительности процесса, концентрации щелочи.

Рассмотрим уравнение множественной регрессии вида:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n, \quad (3.15)$$

где: y – зависимая переменная;

$x_1, x_2 \dots x_n$ – независимые переменные;

$a_0, a_1 \dots a_n$ – являются коэффициентами уравнения.

Уравнение (3.15) используется для описания зависимости процессов (y) от ряда факторов $x_1, x_2 \dots x_n$.

Для вычисления коэффициентов $a_0, a_1 \dots a_n$ используется метод наименьших квадратов (имеются и другие методы), то есть решается задача минимизации функций многих переменных:

Таблица 3.2 - Зависимость выхода глинозёма от соотношения компонентов шихты (при оптимальных технологических условиях спекания шихты)

№	Соотношение компонентов			Степень извлечения глинозёма, α
	Сиаллит месторожд. Зидды $m_{\text{сиаллит}}$	Шлам газоочистки алюминиевого производства, $m_{\text{шлам. газооч.}}$	Сульфатсодержащий осадок, $m_{\text{суль.осадок}}$	
	x_1	x_2	x_3	
1	2,6	5,0	2,0	57,3
2	2,8	5,0	2,0	75,9
3	3,0	5,0	2,0	81,9%
4	3,2	5,0	2,0	72,6
5	3,4	5,0	2,0	45,2
6	3,0	4,4	2,0	33,7
7	3,0	4,6	2,0	62,9
8	3,0	4,8	2,0	76,8
9	3,0	5,2	2,0	44,9
10	3,0	5,0	1,6	57,2
11	3,0	5,0	1,8	74,5
12	3,0	5,0	2,2	78,7
13	3,0	5,0	2,4	72,1
14	3,0	5,0	2,6	61,8

Решая систему (3.17) методом обратной матрицы, находим коэффициенты a_0 , a_1 , a_2 и a_3 : $a_0 = -18,4573$; $a_1 = -13,75$; $a_2 = 22,60194$; $a_3 = 6,009359$.

Таким образом, уравнение связи выражается в виде:

$$\alpha = -18,4573 - 13,75x. \quad (3.18)$$

В таблице 3.3 приведены данные зависимости степени извлечения глинозёма ($\alpha, \%$) от температуры выщелачивания ($x_1, ^\circ\text{C}$) и продолжительности процесса ($x_2, \text{мин}$) Аналогичным образом выведено уравнение вида:

$$\alpha = -6,2991 + 0,537359x. \quad (3.19)$$

Таблица 3.3 - Зависимость выхода глинозёма от температуры выщелачивания

№	Температура выщелачивания спёка, $^\circ\text{C}$	Длительность процесса, мин	Выход глинозёма, $\alpha, \%$
	x_1	x_2	y
1	20	120	36,1
2	40	120	48,6
3	60	120	80,3
4	80	120	81,5
5	95	120	82,4
6	95	60	59,7
7	95	90	68,9
8	95	120	79,1
9	95	150	80,8

Нами также установлена связь степени извлечения глинозёма ($\alpha, \%$) от концентрации щелочи ($x_1, \text{г/л}$) и соотношения твёрдой и жидкой фаз ($x_2, \text{T:Ж}$) (опытные данные приведены в таблице 3.4) вида:

$$\alpha = 16,24136 + 0,665833x_1 + 48,1305x_2. \quad (3.20)$$

Для нахождения процентного отклонения вычисленных значений от экспериментальных данных, воспользуемся выражением:

$$(\alpha_{\text{выч.}} - \alpha_{\text{э}}) \cdot \frac{100\%}{\alpha}.$$

Таблица 3.4 - Зависимость степени извлечения глинозёма от концентрации щелочи и соотношения твёрдой и жидкой фаз (при оптимальном режиме выщелачивания)

№	Концентрация щёлочи, г/л	Соотношение Т : Ж	Степень извлечения глинозёма, α, %
	x_1	x_2	y
1	40	1:4	17,8
2	60	1:4	54,8
3	80	1:4	73,1
4	100	1:4	82,1
5	120	1:4	81,9
6	100	1:3	53,2
7	100	1:4	72,6
8	100	1:6	74,9
9	100	1:7	65,3

В таблице 3.5 приведены результаты расчётов (по уравнению (3.19)) по нахождению процентного отклонения вычисленных значений от экспериментальных данных.

Затем рассчитываем среднее процентное отклонение ($C_{п.о.}$):

$$C_{п.о.} = 26,92 + 5,35 + (-22,53) + (-10,81) + (-2,0) + 5,11 + 4,14 + 2,08 + 11,08 = 90,02 = 10\%.$$

Таким образом, используя экспериментальные данные совместного получения глинозёма и криолита из каолиновых сиаллитов месторождения Зидды и отходов шламовых полей производства алюминия, выведены уравнения связи степени извлечения полезных компонентов в зависимости от технологических параметров спекания шихты.

Таблица 3.5 - Нахождение процентного отклонения вычисленных значений от экспериментальных данных

№ п/п	x_1	x_2	α_3	$\alpha_{\text{выч.}}$	Процентное отклонение
1	30	120	36,1	45,82	+26,92
2	40	120	48,6	51,2	+5,35
3	60	120	80,3	61,94	-22,53
4	80	120	81,5	72,69	-10,81
5	95	120	82,4	80,75	-2,0
6	95	60	59,7	62,75	+5,11
7	95	90	68,9	71,75	+4,14
8	95	120	79,1	80,75	+2,08
9	95	150	80,8	89,75	+11,08

3.3. Кинетика совместной переработки методом спекания сиаллитов месторождения Зидды и отходов шламовых полей ГУП «ТАЛКО»

Глинозёмсодержащее сырьё - сиаллиты Зиддинского месторождения является большими запасами исходного материала для химической, металлургической, строительной промышленности, а также для производства керамики и огнеупорных материалов. Глинозёмсодержащее сырьё, как правило, отличается сложным химическим и минералогическим составом.

Разработаны ряд комплексных технологических схем переработки глинозёмсодержащего сырья с получением полезных веществ в виде концентратов и товарных продуктов, пользующихся спросом на потребительском рынке.

Актуальность комплексного применения народнохозяйственного сырья, возможно, позволит снизить экономические расходы и расширить ассортимент используемых компонентов получаемой продукции.

С этой целью изучение кинетики процесса спекания сиаллитов Зиддинского месторождения с отходами шламовых полей газоочистки ГУП «ТалКо» даёт возможность получения исходных материалов для алюминиевой промышленности, также будет способствовать утилизации отходов газоочистки компании.

Кинетика спекания сиаллитов Зиддинского месторождения с отходами шламовых полей газоочистки ($m_{\text{сиаллит}} : m_{\text{шлам}} : m_{\text{шайрерит буркеит}} = 3,0 : 5,0 : 2,0$) исследовалась при следующих технологических режимах: температура спекания шихты- от 700 до 950°C, время спекания - от 45 до 120 мин.

Исследована зависимость выхода оксида алюминия от длительности процесса при различных температурах, результаты исследования графически показаны на рисунке 3.3, из которого видно, что при увеличении температуры и длительности процесса спекания шихты выход оксида алюминия постепенно **увеличивается**.

Как видно из кинетического кривого процесса спекания шихты, при температурах 650, 700 и 750°C линии имеют прямолинейный характер, а при температурах от 800 до 900°C – вначале прямолинейный, а затем параболический характер. Полученные кинетические кривые удовлетворительно соответствуют уравнению первого порядка:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(1 - \alpha). \quad (3.21)$$

После несложных преобразований имеющееся уравнение можно представить в следующем виде:

$$\lg \frac{1}{1 - \alpha} = \frac{k\tau}{2,303}. \quad (3.22)$$

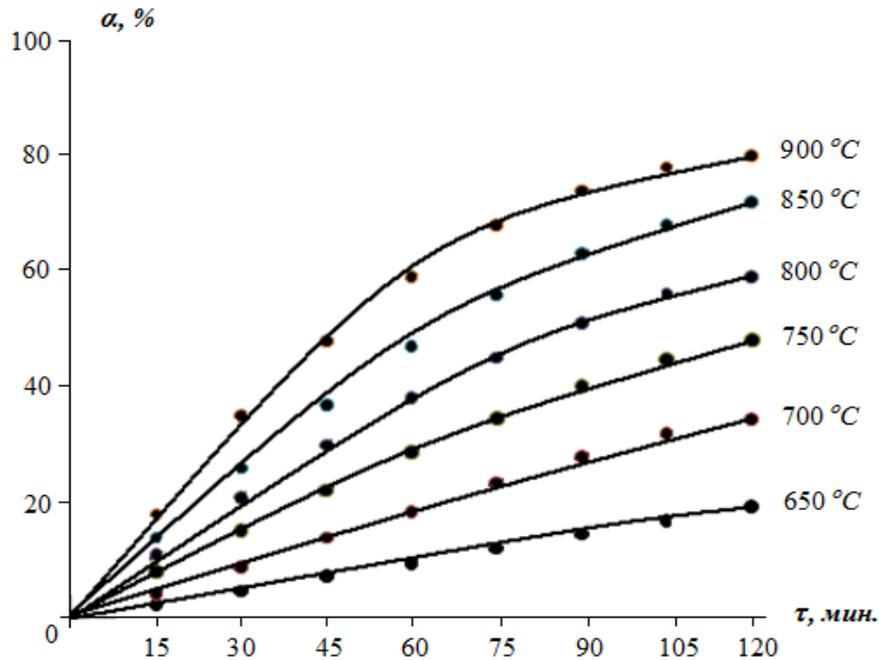


Рисунок 3.3 - Зависимость выхода оксида алюминия от длительности процесса при различных температурах спекания шихты.

Из рисунка 3.4а, на котором представлен график зависимости $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от длительности циклов спекания шихты, были определены значения констант скоростей процесса.

Зависимость значений константы скорости протекающих реакции от температуры спекания шихты соответствует уравнению Аррениуса в следующем виде:

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E}{2,303 RT} \quad (3.23)$$

где: k – константа скорости протекающих химических реакции при выщелачивании алюминатно-фторидного спёка;

k_0 – предэкспоненциальный множитель;

E – кажущаяся энергия активации, кДж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·град;

T – абсолютная температура, К.

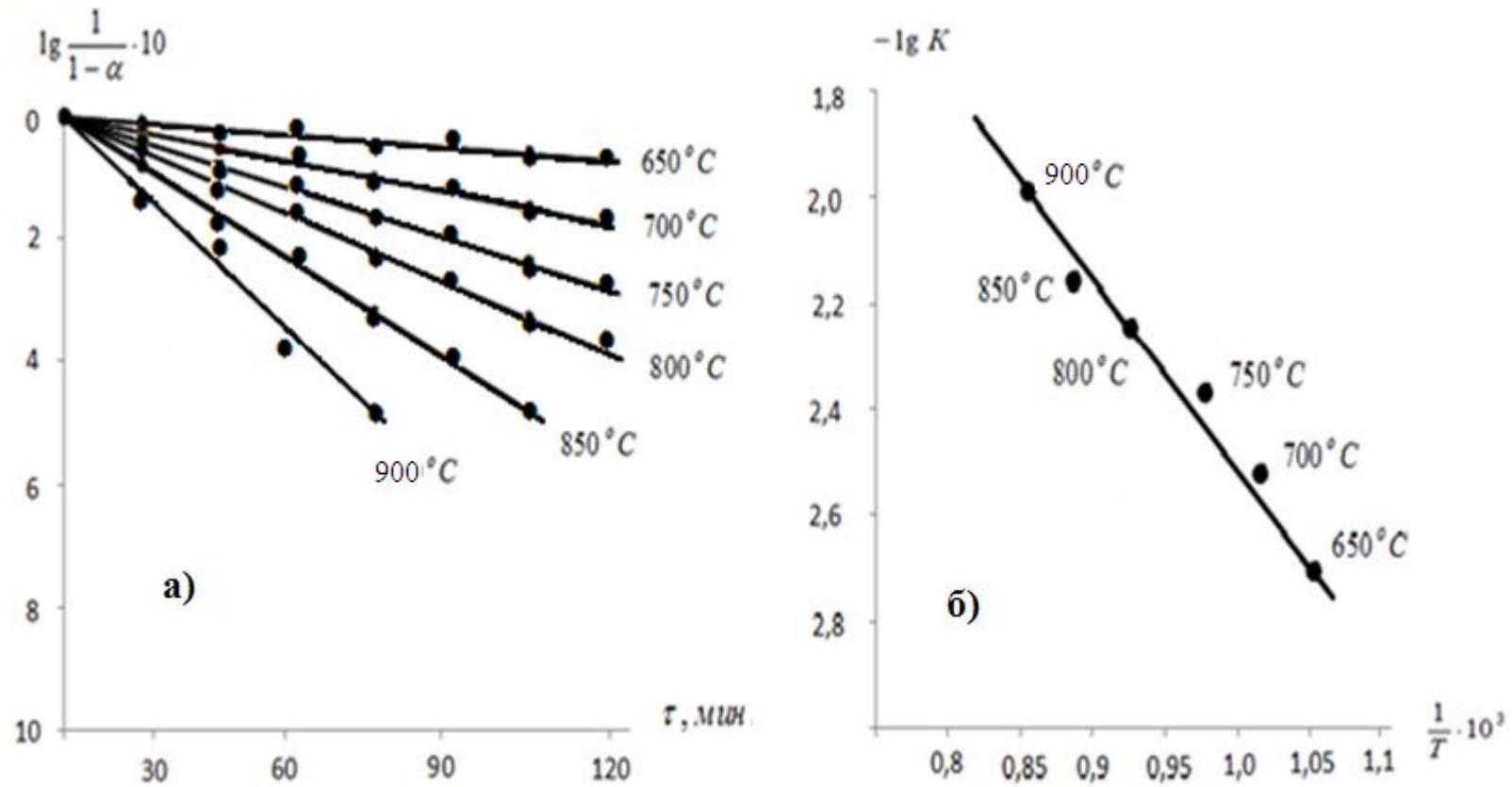


Рисунок 3.4 – Зависимость: а) \lg от длительности процесса; б) $\lg K$ от обратной абсолютной температуры процесса спекания шихты.

Из рисунок 4.4б, на котором графически отражены зависимости константы скорости реакции от температуры спекания шихты в координатах $\lg k - \frac{1}{T}$, видно, что все имеющиеся экспериментальные данные положительно укладываются в прямую линию.

Из тангенса угла наклона прямой по формуле:

$$E = 2.303 R \left| \operatorname{tg} \alpha \right| \xi \quad (3.24)$$

Определена расчетным способом эмпирическая энергия активации, который составляют 66,5 кДж/моль, полученный значений свидетельствует о протекании процесса в кинетической области.

Таким образом, по результатам исследования кинетики протекающих процессов при совместной переработке сиаллитов месторождения Зидды и отходов шламовых полей ГУП «ТАЛКО» возможна разработка технологических схем получения криолит-глинозёмного концентрата (КГК).

3.4. Выщелачивание алюминатно – фторидного спека полученного из сиаллитосодержащей шихты

С целью получения полезных веществ из состава алюминатно-фторидного спека, он подвергался дроблению и измельчению до размера фракций менее 0,1 мм. Измельченное сырьё выщелачивали гидроксидом натрия различных концентраций при температурах от 25 до 95°C и различных продолжительностях процесса. Результаты исследования приведены на рисунках 3.5-3.6.

Из рисунка 3.5 видно, что максимальное извлечение оксида алюминия из алюминатно-фторидного спека (83.4%) осуществляется при следующих параметрах процесса: температура – 90°C, концентрация NaOH – 100г/л, соотношение Т:Ж = 1:4, длительность выщелачивания - 120 минут.

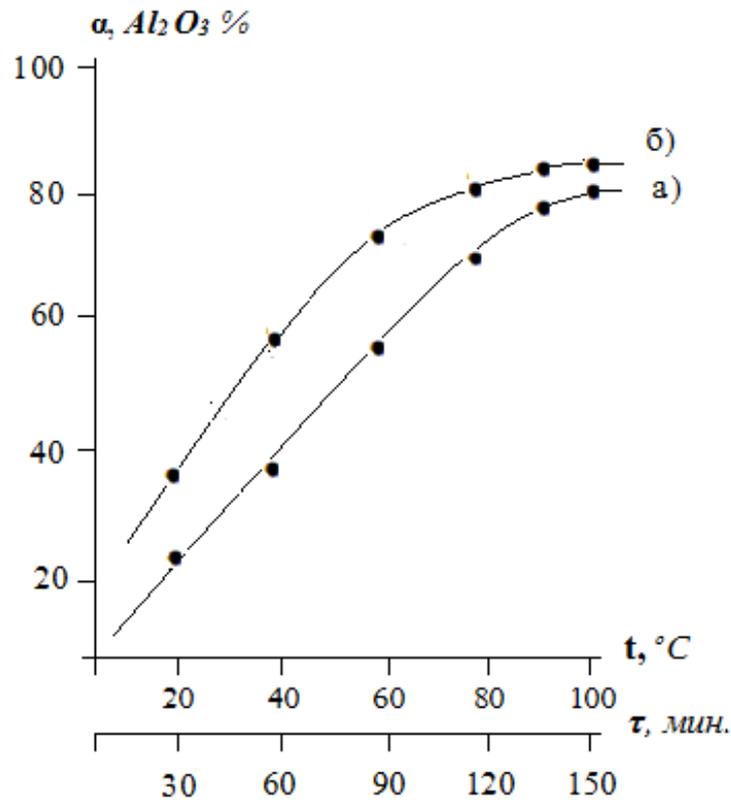


Рисунок 3.5 – Зависимость извлечения оксида алюминия из алюминатно-фторидного спёка от: а) температуры выщелачивания; б) продолжительности цикла.

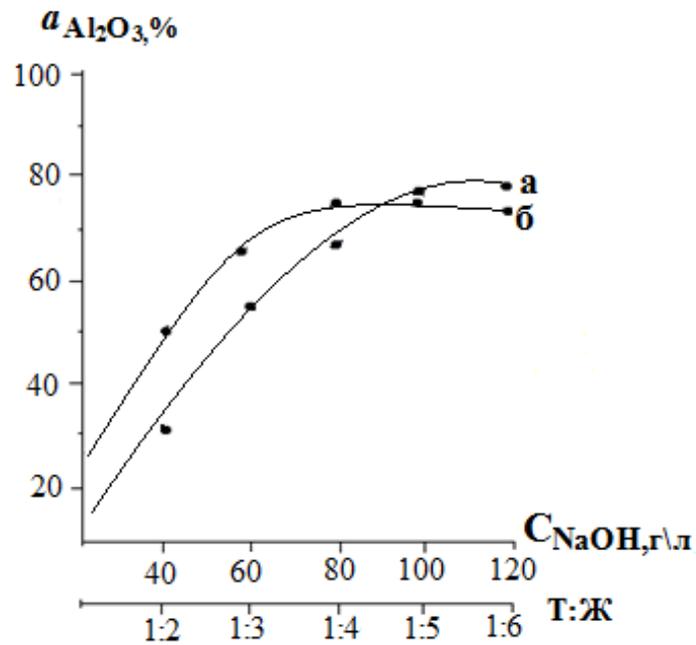


Рисунок 3.6 – Зависимость извлечения оксида алюминия из алюминатно-фторидного спёка от: а) концентрации NaOH; б) соотношения Т:Ж.

3.5. Кинетика процесса выщелачивания алюминатно-фторидного спёка

Кинетика механизмов процесса выщелачивания алюминатно-фторидного спёка, полученного из сиаллитосодержащей шихты, изучалась после измельчения пробы до размера частиц менее 2 мм, нагревании в термостатическом реакторе с мешалкой в течение 30-150 мин в интервале температур 40-90°C. В растворе определялось содержание глинозёма по стандартной методике. Результаты изучения кинетики процесса приведены на рисунке 3.7.

Как следует из рисунка 3.7., полученные кинетические кривые от 40 до 70°C имеют однозначно прямолинейный характер, а при температурах от 70 до 90°C - вначале имеют прямолинейный, а далее – параболический характер.

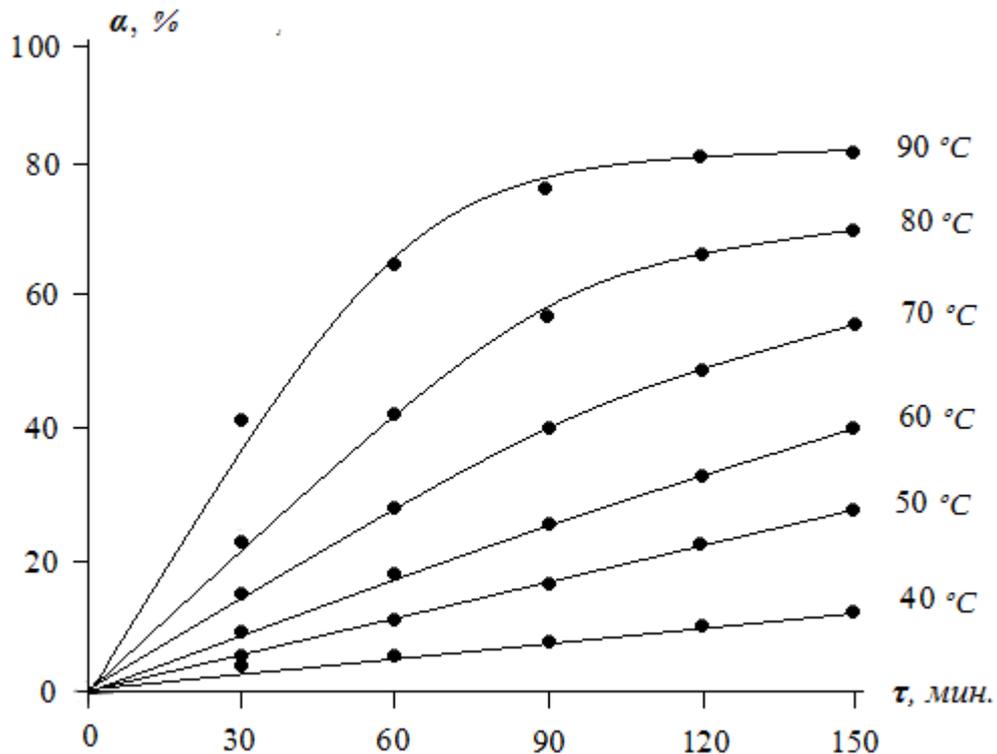


Рисунок 3.7 – Кинетические кривые процесса выщелачивания алюминатно-фторидного спёка, полученного из сиаллитосодержащей шихты при различных температурах

Полученные кинетические данные соответствуют уравнению первого порядка:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(1 - \alpha), \quad (3.25)$$

где: α – выход оксида алюминия, %;

τ – длительность процесса, мин;

k – константа скорости протекающих химических реакции при выщелачивании алюминатно-фторидного спёка, мин^{-1} .

В результате математической обработки, уравнение (3.25) имеет следующий вид:

$$\lg \frac{1}{(1 - \alpha)} = \frac{k\tau}{2,303}. \quad (3.26)$$

На рисунке 3.8а приведены результаты изучения зависимости $\lg \frac{1}{(1 - \alpha)}$ от длительности процесса. Образованные прямые линии имеют отрицательный наклон, который равен $k/2,303$. В результате кинетической обработки данных рассчитаны значения констант скоростей, которые в исследуемом температурном интервале соответствуют уравнению Аррениуса (3.23).

На рисунке 3.8б приведены результаты данных $\lg k$ от обратной абсолютной температуры, все экспериментальные точки положительно укладываются на прямую линию, по тангенсу угла наклона которой была вычислена кажущаяся энергия активации. Определённая расчётным путём энергия активации составила значение 50,85 кДж/моль, то есть процесс протекает в кинетической области.

Данный процесс подтверждает зависимость скорости протекания химической реакции выщелачивания алюминатно-фторидного спёка от размера фракций, перемешивания в процессе выщелачивания и температуры процесса.

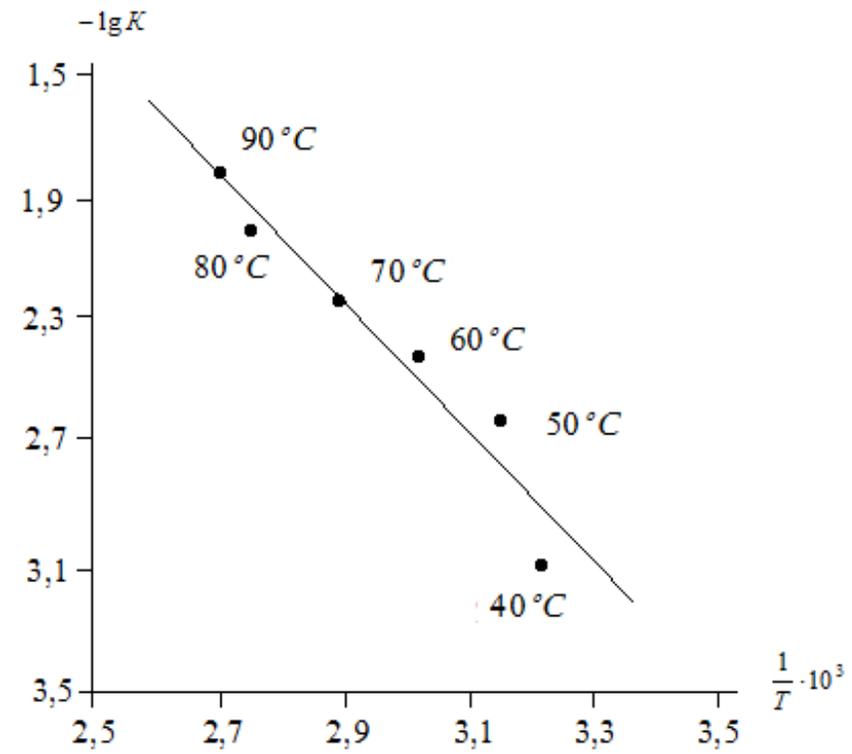
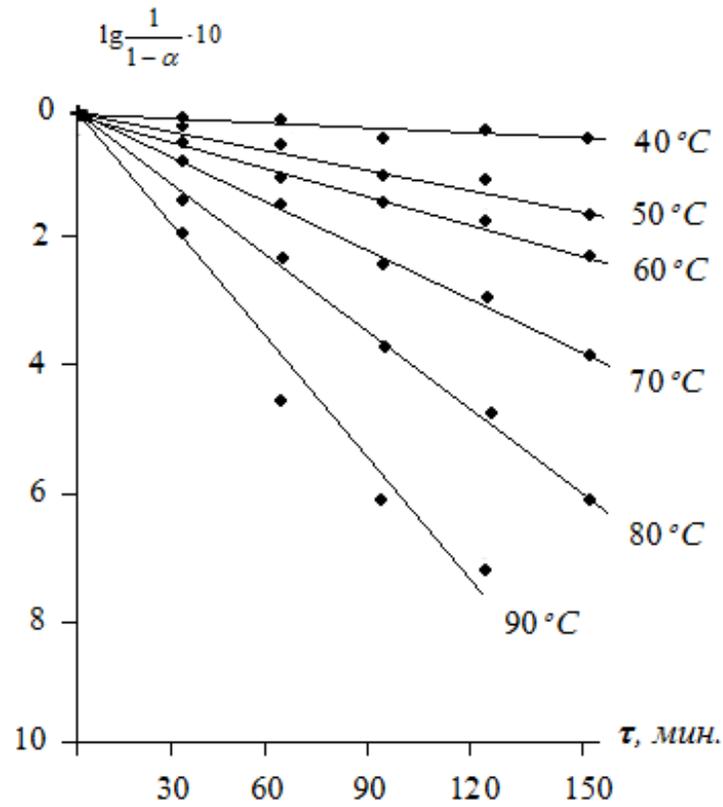


Рисунок 3.8 - Зависимости: а) $\lg \frac{1}{(1-\alpha)}$ от длительности процесса выщелачивания алюминатно-фторидного слёка, полученного из сиаллитосодержащей шихты, б) $\lg k$ от обратной абсолютной температуры.

Полученные таким образом кинетические характеристики определяют механизмы процесса выщелачивания алюминатно-фторидного спека, полученного из сиаллитосодержащей шихты и дают возможность выбора рационального режима осуществления выщелачивания алюминатно-фторидного спека.

3.6. Физико-химические свойства сиаллитосодержащей шихты и продукта её переработки - алюминатно-фторидного спека

Для выявления фазовых изменений в составе сиаллитосодержащей шихты и образуемого при спекании алюминатно-фторидного спека, использовали метод рентгенофазового анализа. Исследования проводились при оптимальных составах шихты и оптимальных режимах выщелачивания алюминатно-фторидного спека, результаты исследования представлены на рисунке 3.9.

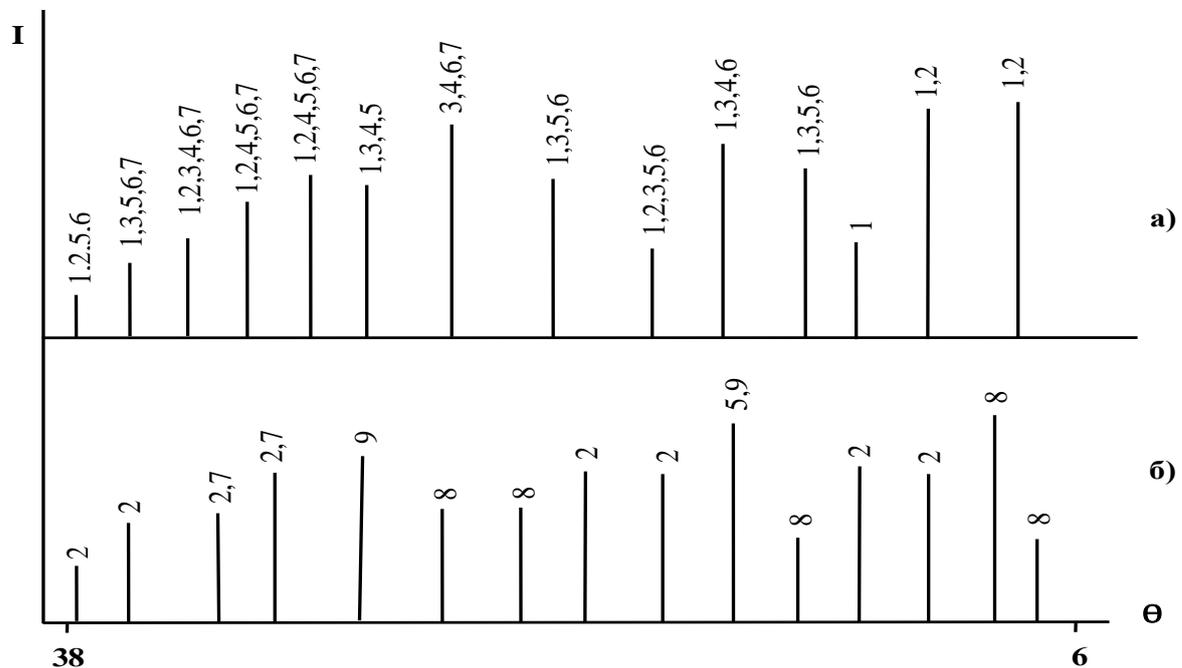


Рисунок 3.9 – Штрих-рентгенограммы: а) шихты оптимального состава и б) спека, полученного при оптимальных режимах (1 – каолин; 2 – кварц (SiO₂); 3 – криолит; 4 – глинозём (Al₂O₃); 5 – буркеит; 6 – шайрерит; 7 – гётит, 8 – алюминат натрия; 9 – виллиомит).

Отсутствие на штрих-диаграмме спёка (рисунок 3.9б) линий каолина, криолита, глинозёма, буркеита, шайрерита и появление линий алюмината натрия и виллиомита свидетельствует о полноте протекания твёрдофазных реакций и образовании алюминатно-фторидного спёка.

С целью установления протекающих химических реакций в процессе выщелачивания алюминатно-фторидного спёка, был проведён РФА спёка и твёрдого остатка, полученного после выщелачивания с раствором гидроксида натрия при оптимальном режиме (рисунок 3.10).

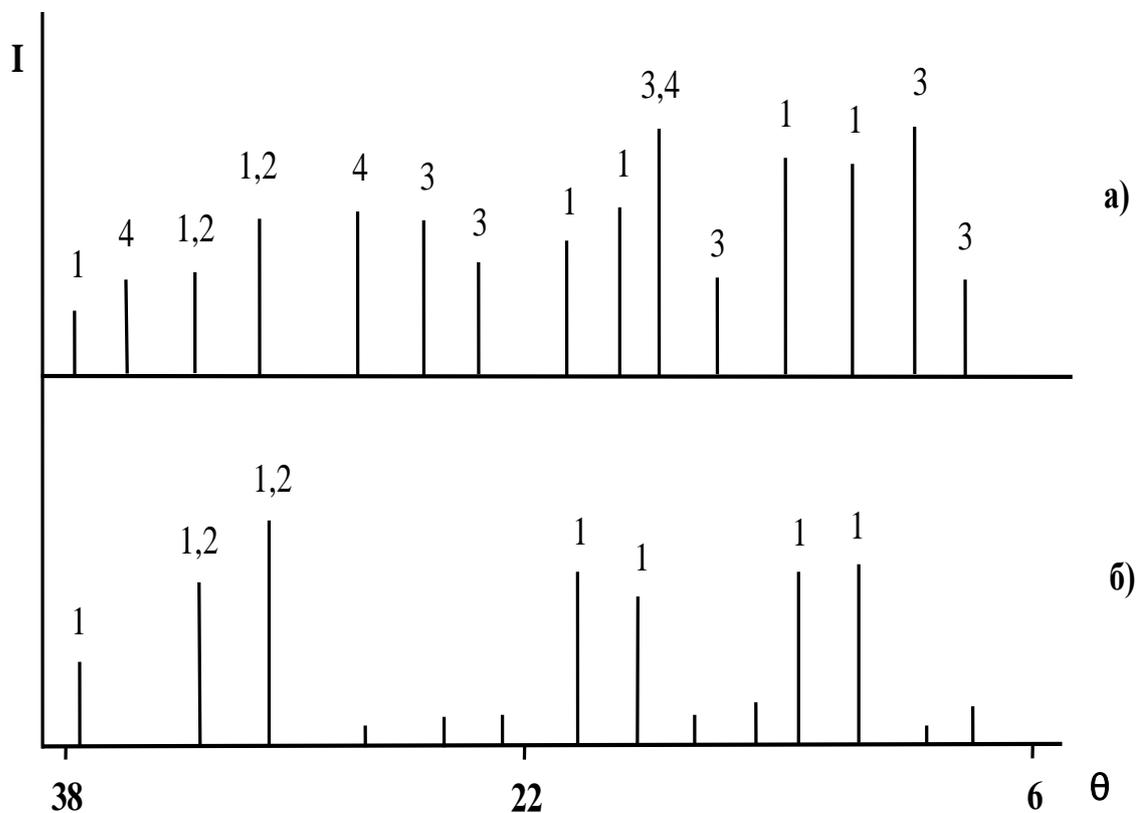


Рисунок 3.10 – Штрих-рентгенограммы: а) алюминатно-фторидного спёка, полученного при оптимальных режимах спекания; б) твёрдого остатка, полученного при оптимальных режимах выщелачивания спёка с раствором гидроксида натрия (1 – кварц; 2 – гётит; 3 - алюминат натрия; 4 – виллиомит).

На штрих-диаграмме твёрдого остатка, который получен при оптимальных условиях выщелачивания спёка с раствором NaOH,

отсутствуют линии, характерные для алюмината натрия и виллиомита, что подтверждает полноту протекания химических процессов при выщелачивании алюминатно-фторидного спека с гидроксидом натрия.

Результаты проведённых исследований показали, что низкоглинозёмсодержащее сырьё - каолиновые сиаллиты Зиддинского месторождения при совместной переработке с отходами шламовых полей газоочистки производства алюминия методом спекания позволяет получать криолит-глинозёмный концентрат, который является исходным составляющим сырьём при электролитическом получении металлического алюминия.

3.7. Физико-химическое исследование процесса обескремнивания и карбонизации алюминатно-фторидного раствора

При разработке технологических циклов переработки низкосортных глинозёмных ресурсов спекательным способом, особое внимание уделяется содержанию кремнезёма в составе алюминатно-фторидных растворов с целью получения глинозёма согласно соответствующим стандартам.

В зависимости от содержания кремнезёма в составе алюминатного раствора, в технологических циклах обескремнивания алюминатного раствора проводятся следующие операции:

- обескремнивание алюминатного раствора химическим способом с применением раствора гидроксида кальция определённой концентрации;
- обескремнивание алюминатного раствора физическим способом при применении раствора гидроксида кальция определённой концентрации;

Нами было проведено обескремнивание полученного алюминатно-фторидного раствора, содержащего от 0,4 до 0,6 г/л SiO_2 , с введением в процесс гидроксида кальция. Результаты исследования приведены на рисунке 3.11.

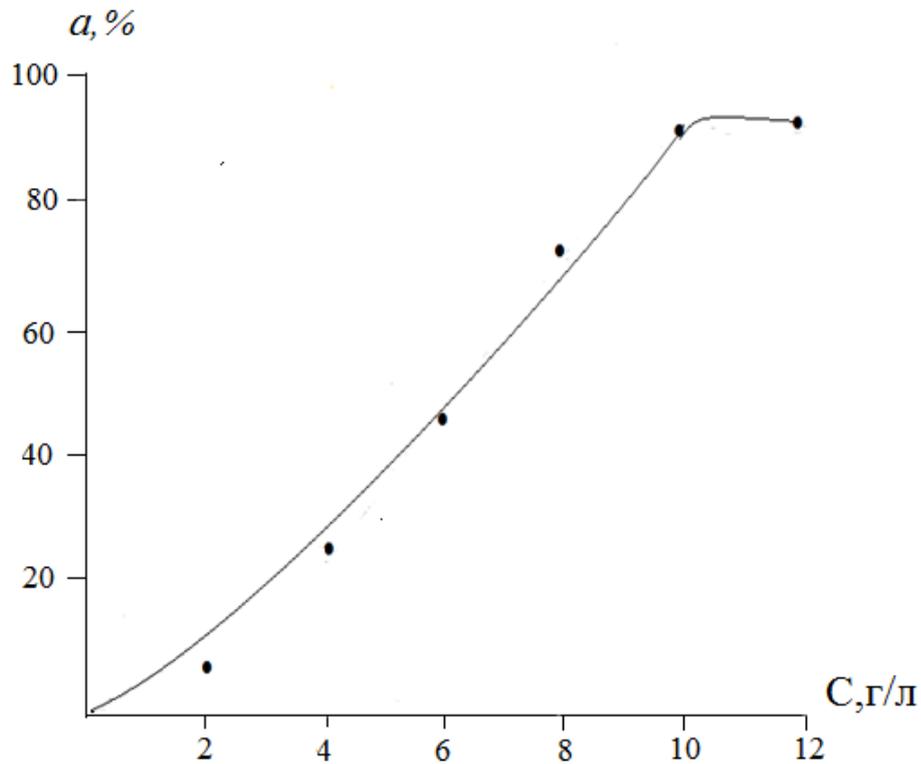


Рисунок 3.11 – Зависимость степени обескремнивания алюминатно-фторидного раствора от различных концентрации гидроксида кальция

Из рисунка 3.11 видно, что при монотонном повышении концентрации раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в пределах 2-10 г/л, степень обескремнивания возрастает от 7,4 до 90,2%. При увеличении концентрации раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ свыше 10 г/л почти не влияет на изменение степени обескремнивания алюминатно-фторидного раствора.

Также было исследовано обескремнивание алюминатно-фторидного раствора с использованием термостатированного реактора и мешалки при различных температурах от 40 до 80°C. Как видно из рисунка 3.12, при увеличении температуры от 40 до 80°C степень обескремнивания повышается от 38,5 до 90%, оптимальная продолжительность процесса составляет 1 час.

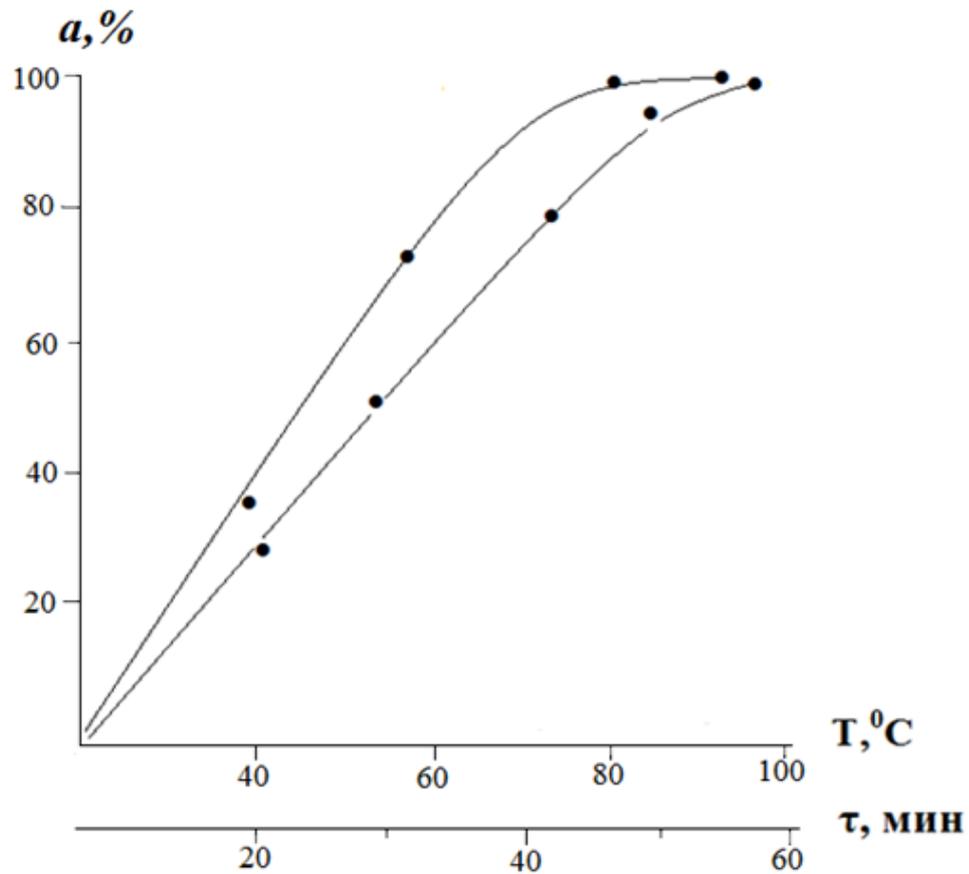


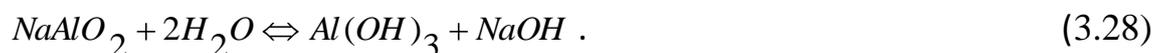
Рисунок 3.12 – Зависимость процесса обескремнивания алюминтано-фторидного раствора от температуры (а) и продолжительности процесса (б).

В производстве глинозёма методами спекания и способом Байера, при выделении из алюминатного раствора гидраргиллита в виде осадка применяется процесс карбонизации. Сущностью процесса карбонизации является то, что одной из стадий технологической схемы является барботирование алюминатного раствора углекислым газом, для последующего выпадения гидраргиллита в осадок.

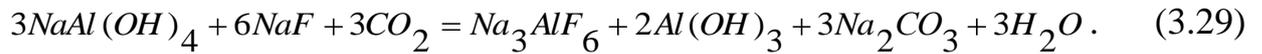
Также карбонизацию алюминатного раствора проводят нейтрализацией раствора NaOH по реакции:



Затем происходит разложение алюминатного раствора:



В исследуемом алюминатном растворе, полученном при выщелачивании алюминатно-фторидного шпёка, отмечается содержание фтористого натрия, следовательно, карбонизация углекислым газом алюминатно-фторидного раствора, согласно реакциям (3.27) и (3.28), протекает по следующей химической реакции:



Для возможно более подробного изучения механизмов химических реакций, протекающих при осаждении гидраргиллита и криолита, изучена степень их осаждения в зависимости от различных физико-химических факторов, в частности, от расхода углекислого газа, продолжительности циклов и температуры (таблица 3.6).

Таблица 3,6 – Степени осаждения криолита и гидроксида алюминия при различных технологических режимах и расходах углекислого газа в процессе карбонизации

№	Температура алюминатного раствора, °С	Длительность цикла карбонизации, мин	Расход CO ₂ , л/мин	Степень осаждения криолит-гидроксида алюминия, %
1.	20	12	13	51,9
2.	25	12	13	78,6
3.	30	12	13	94,1
4.	35	12	13	93,9
5.	30	10	13	89,2
6.	30	8	13	68,7
7.	30	14	13	87,8
8.	30	12	16	87,6
9.	30	12	18	82,8
10.	30	12	20	69,4
11.	30	12	10	85,9
12.	30	12	7	65,4
13.	30	12	4	49,6

При проведении исследования по карбонизации алюминатно-фторидного раствора отмечается, что максимальная степень осаждения криолит-гидраргиллитовой смеси отмечается при следующих технологических режимах: температура алюминатно-фторидного раствора – 30°C; длительность цикла - 30 минут и расход углекислого газа - 15 л/мин. При этих условиях выход криолит-гидраргиллитовой смеси составляет 94,1%.

Таким образом, показано, что при разложении алюминатно-фторидного раствора с углекислым газом можно получить криолит-гидраргиллитовую смесь.

3.8. Термообработка криолит-гидраргиллитовой смеси

При карбонизации в процессе производства происходит осаждение белого осадка из алюминатно-фторидного раствора, осадок является криолит-гидраргиллитовой смесью с содержанием влаги 40% влаги. Согласно требованиям, предъявляемым к исходному сырью для алюминиевого производства, в нём допускается не более 1,5% влаги, при большем количестве влаги возможно нарушение технологического режима электролиза. Поэтому нами была исследована термообработка криолит-гидраргиллитовой смеси.

Кальцинация в технологическом процессе получения глинозёма происходит при температуре более 1000°C. Отличие технологического процесса получения глинозёма заключается в том, что в составе полученной смеси содержится небольшое количество криолита, поэтому процесс термообработки криолит-гидраргиллитовой смеси проводили при температуре не более 600°C, результаты исследования приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Зависимость степени обезвоживания криолит-гидраргиллитовой смеси от температуры и длительности процесса термообработки

Температура термообработки, °С	Длительность термообработки, мин	Степень обезвоживания криолит-гидраргиллитовой смеси, %
100	45	43,8
200	45	61,2
400	45	86,5
500	45	94,9
600	45	99,5
700	45	99,4
600	15	32,7
600	30	78,6
600	60	99,6

Как видно из таблицы 3.7, оптимальным технологическим режимом термообработки криолит-гидраргиллитовой смеси является: температура 600⁰С; длительность термообработки – 45 мин. В этом случае степень обезвоживания криолит-гидраргиллитовой смеси составляет 99,5%.

Полученную в результате термообработки криолит-гидраргиллитовую смесь можно использовать, как исходное сырьё для получения металлического алюминия электролитическим способом.

Для определения состава и свойств полученной криолит-гидраргиллитовой смеси были проведены РФА и ДТА анализы, результаты которых представлены на рисунках 3.13 и 3.14.

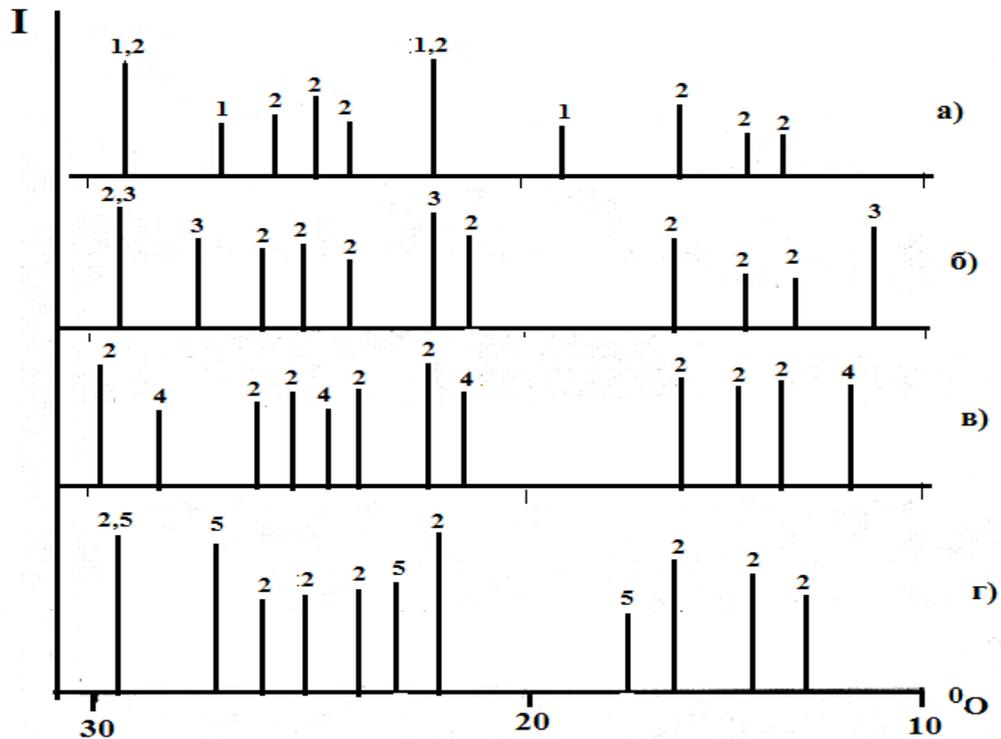


Рисунок 3.13 – Штрих-рентгенограммы криолит-гидраргиллитовой смеси после термообработки: а) после фильтрации; б) при 250°C в течение 45 мин; в) при 550°C в течение 45 мин; г) при 750°C в течение 45 мин (1 – гидраргиллит; 2 – криолит; 3 – бемит; 4 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 5 – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Из рисунка 3.13а, где приведена штрих-рентгенограмма криолит-гидраргиллитовой смеси после фильтрации, видно, что основными минералами здесь являются криолит и гидраргиллит.

На штрих-рентгенограмме после термообработки осадка при температуре 250°C видно, что проявляются линии криолита и бемита (рисунок 3.13б).

Из рисунка 3.13в видно, что на штрих-рентгенограмме после обработки смеси при температуре более 550°C в течение 45 минут появляются линии криолит и гамма-модификации глинозёма. При дальнейшей термообработке при температуре свыше 750°C в течение 45 минут, проявляются новые линии, относящиеся к криолиту и альфа-модификации глинозёма (рисунок 3.13г).

В составе полученной криолит-гидраргиллитовой смеси содержится 40-45% гигроскопической влаги, что подтверждается дериватограммой (рисунок 3.14), на линии ДТА видно проявление глубокого эндотермического эффекта, а также на линии ТГ отмечается варьирование массы.

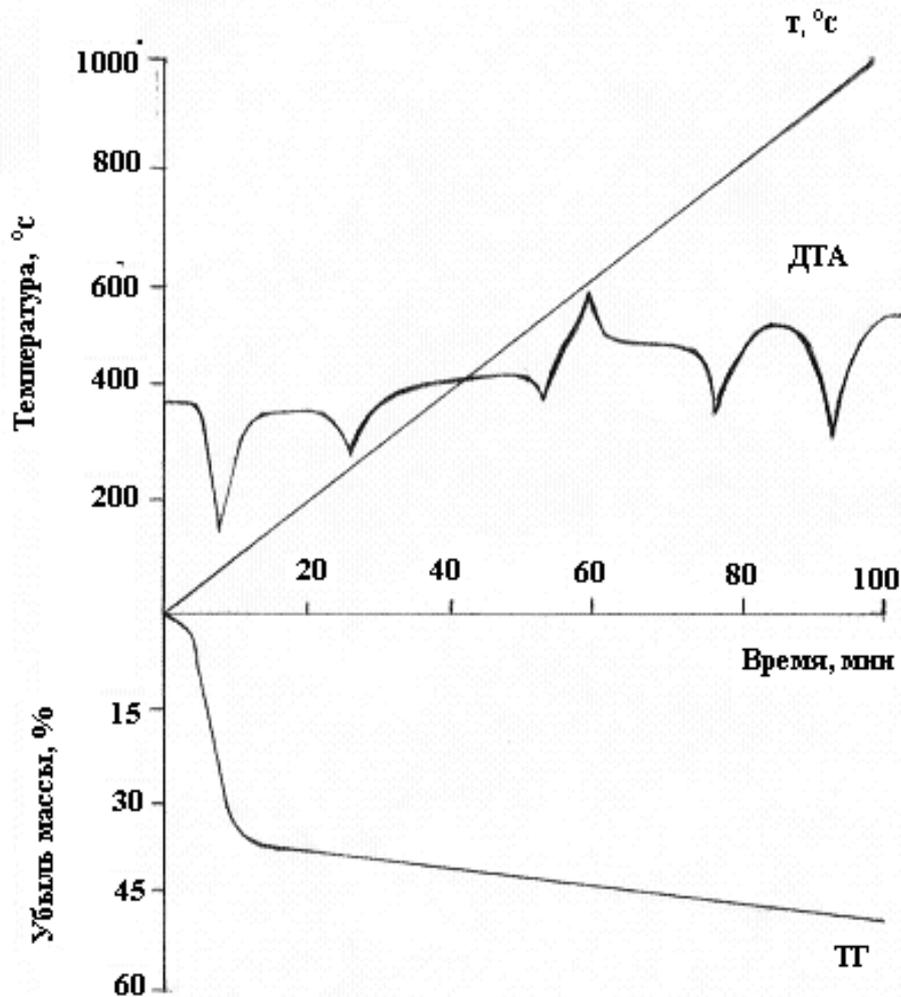


Рисунок 3.14 - Дериватограмма криолит-гидраргиллитовой смеси после фильтрации.

На линии ДТА с увеличением температуры до 250°C наблюдается возникновение второго эндотермического эффекта, который подтверждает удаление двух молекул воды и образование бемита – одной из модификаций глинозёма, что подтверждается штрих-рентгенограммой на рисунке 3.13б.

При повышении температуры до 550°C, на линии ДТА появляется третий эндотермический эффект, связанный с удалением последней

молекулы воды и образованием безводного γ -глинозёма, что подтверждают результаты штрих-рентгенограммы (рисунок 3.13в).

При температуре 750°C на линии ДТА появляется четвёртый эндотермический эффект, который относится к образованию альфа-модификации глинозёма, что подтверждается также штрих-рентгенограммой (рисунок 3.13г).

Таким образом, в процессе карбонизации получена из алюминатно-фторидного раствора криолит-гидраргиллитовая смесь, и с применением химического, рентгенофазового и дифференциально-термического анализом изучены её физико-химические свойства.

3.9. Техничко-экономическое обоснование способа получения криолит-глиноземного концентрата путём совместной переработки сиаллитов месторождения Зидды и отходов шламовых полей газоочистки

На основе проведенных исследований, включая лабораторные работы, была разработана технологическая линия получения криолит-глиноземного концентрата путём совместной переработки сиаллитов месторождения Зидды и отходов шламовых полей газоочистки ГУП «ТАЛКО», которая представлена на рисунок 3.15.

Основными видами технологического оборудования по разработанной технологической линии являются:

- Дробилка щековая;
- Мельница шаровая;
- Грохот;
- Дозатор весовой;
- Смеситель;
- Печь для спекания;
- Дробилка;
- Шаровая мельница;

- Реактор для выщелачивания;
- Машина для промывки;
- Сгуститель;
- Вакуум фильтр;
- Печь для термообработки.

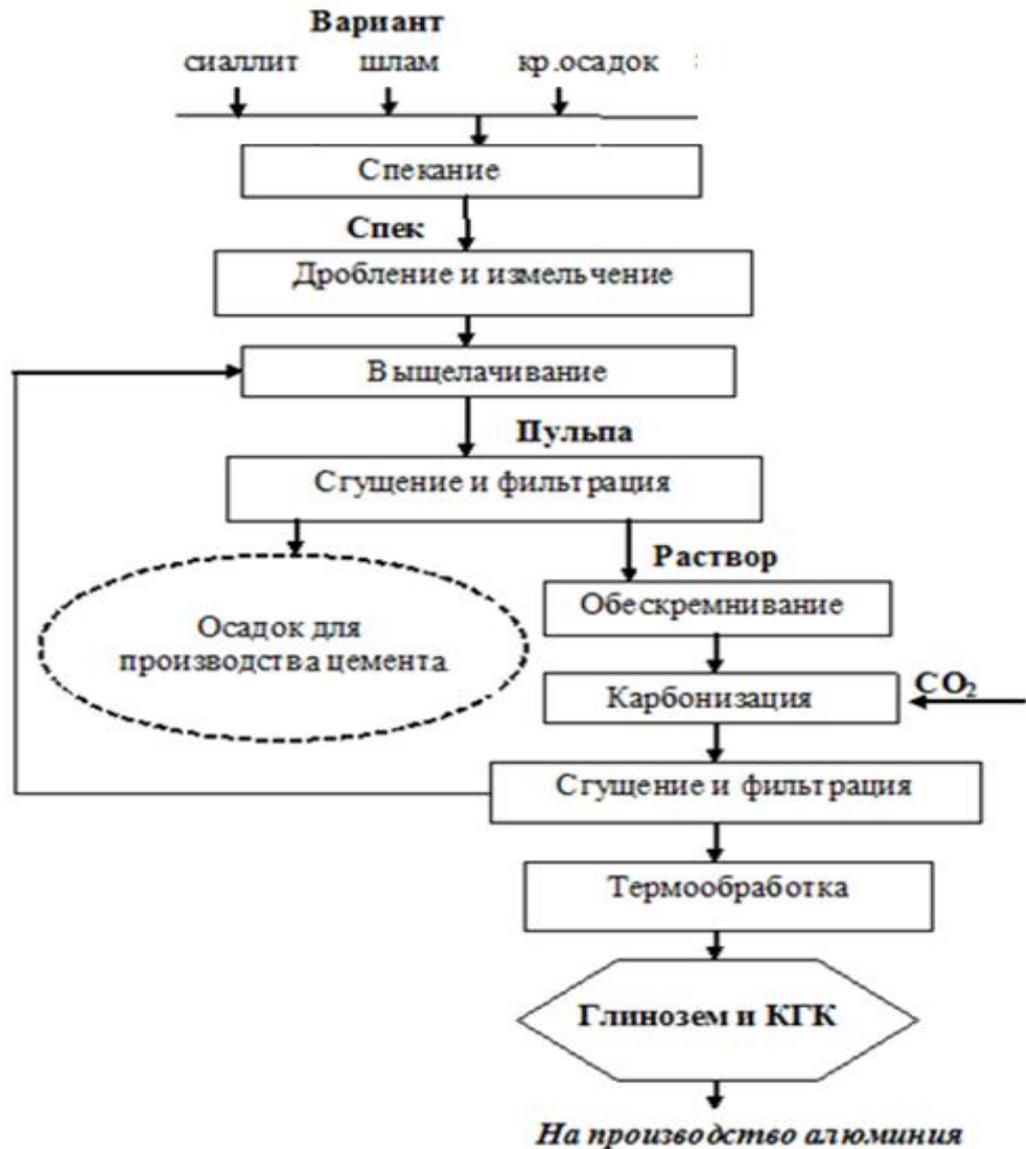


Рисунок 3.14 – Технологическая линия получения криолит-глиноземного концентрата путём совместной переработки сиалитов месторождения Зидды и отходов шламовых полей газоочистки ГУП «ТалКо».

Также по результатам указанных работ было составлено предварительное технико-экономическое обоснование получения криолит-глиноземного концентрата путём совместной переработки сиаллитов и отходов шламовых полей газоочистки.

Затраты по транспортировке глиноземсодержащего сырья - сиаллита автомобилем марки «Дулан», грузоподъемностью 25 тонн из месторождения «Зидди» Варзобского района до г. Турсунзаде (расстояние туда и обратно 236 км.) составят $59 \cdot 8 = 472$ сомони.

Где: 59 – это расход топлива - солярки в литрах, рассчитан $59 = 236 \cdot 25 / 100$, т.к. данный автомобиль согласно техническим нормам расходует 25 литров дизельного топлива - солярки на каждые 100 км пути.

8 - это стоимость одного литра солярки в сомони.

Необходимые реактивы для получения криолит глиноземного концентрата из сиаллитов Зиддинского месторождения и отходов шламовых полей газоочистки ГУП «ТалКо» спекательным способом.

Для приготовления 10 кг шихты по расчету использовались следующие материалы: 3 кг сиаллита; 5 кг шлама газоочистки и 2 кг минералов в виде шайрерита, буркеита, образующихся при упаривании, охлаждении растворов шламовых полей ГУП «ТалКо»

Ориентировочная цена исходных материалов:

- Цена 1000 кг сиаллита - 100 сомони при этом 3 кг сиаллита - 0,3 сомони;
- Цена 1000 кг шламов газоочистки 50 сом., а 5 кг шлама - 0,25 сомони;
- Цена 2- кг минералов - шайрерита, буркеита образующихся при упаривании и охлаждении растворов шламовых полей ГУП «ТалКо» принята 0,2 сомони.

Для выщелачивания 7,2 кг алюминатно фторидного спека по расчету необходимо 21,6 литр 10% -ного щелочного раствора.

Для приготовления 21,6 литр 10%-го щелочного раствора необходимы:

2,16 кг концентрированной щелочи на сумму 7,12 сомони = $2,16 \cdot 3,30$, где 3,30 – это стоимость 1кг щелочи в сомони.

21,6 литров воды на сумму 0,0475 сомони. Стоимость 1000 литров воды принята 2,20 сомони.

Общий расход электроэнергии составил - 54квт/час, в том числе на электродвигатели:

- Щековой дробилки-5квт/час;
- Шаровой мельницы -5квт/час
- Грохота -3квт/час
- Весового дозатора-3квт/час;
- Смесителя-3квт/час;
- Печи для спекание-10 квт/час;
- Дробилки-3квт/час;
- Шаровой мельницы-3квт/час;
- Реактора для выщелачивания-5квт/час;
- Промывочной машины-3квт/час;
- Сгустителя-3квт/час;
- Вакуум фильтра-3квт/час;
- Печи для термообработка-5квт/час.

Общая стоимость израсходованной электроэнергии рассчитана как $54 \cdot 0,52 = 28,08$ сомони, где 0,52 сомони - это стоимости одного кВт/час электроэнергии;

При перерасчете выход 35 кг смесь криолит-глиноземного концентрата содержащего 35 % глинозема 50 % криолита и 15% фторида натрия.

Технико-экономическое обоснование получения криолит-глиноземного концентрата путём совместной переработки сиаллитов и отходов шламовых полей газоочистки, которое приведено в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Значение технико-экономическое обоснование получения криолит-глиноземного концентрата путём совместной переработки сиаллитов и отходов шламовых полей газоочистки

№	Наименование затрат	Ед. изм.	Цена 1000кг в сомони	На 35 кг продукции
				сомони
1	Транспортировка сырья	тонн.	18,88	0,57
2	Цена исходного сырья: сиаллит; шлам газоочистки минералы - шайрерит, буркеит	тонн	100 50 50	3,0 2,5 2,0
3	21,6 литр 10%-го щелочного раствора:	-	-	
4	Расход щелочи;	кг	3300	71,2
5	Расход воды	1000 л	2,20	0,0475
6	Электроэнергия	кВт/час	0,52	28,08
7	Другие расходы	сомони		10
	Итого			117,3

В результате проведенных расчетов выяснилось, что при переработке 10 кг шихты получается 3,2 кг продукт содержащего 35 % глинозема 50 % криолита и 15% фторида натрия. При перерасчете на 1000 кг шихты образуется 35 кг смесь криолит глиноземного концентрата, которая содержит 12,25 кг глинозема, 17,5 кг криолита и 5,25кг фтористого натрия.

В настоящее время цены на рынке составляют:

1000 кг глинозема - 5664 сомони. Отсюда 12,25 кг глинозема - 70 сомони;
1000 кг криолита - 11328 сомони. Отсюда 17,5 кг криолита - 198 сомони;
1000 кг фтористого натрия-9440 сом., а 5,25 кг фтористого натрия-50 сомони.

Таким образом стоимость 35 кг криолит глиноземного концентрата, смеси который содержит 12,25 кг глинозема, 17,5 кг криолита и 5,25кг фтористого натрия на рынке составляет 320 сомони .

Стоимость КГК смеси, полученной в лабораторных условиях путём совместной переработки сиаллитов месторождения Зидды и отходов шламовых полей газоочистки ГУП «ТАЛКО» составила 117,3 сомони, что более чем в 2,7 раз ниже рыночных цен.

ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛЫ УГЛЕЙ ТАДЖИКИСТАНА С ОТХОДАМИ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

4.1. Термодинамика процесса совместной переработки золы, золошлаков и фторсодержащих отходов шламового поля алюминиевого производства

В настоящее время проблемы, связанные с накоплением золы и золошлаковых отходов, становятся более актуальными, особенно для Республики Таджикистан, поскольку с 2012 г. по настоящее время на территории Таджикистана функционируют шесть газогенераторных станций и теплоэлектростанции (ТЭЦ-2 г. Душанбе), функционирующие на угле. При этом практически отсутствуют эффективные и экономически приемлемые способы переработки золы и золошлаков углей Таджикистана, что вызывает потребность в проведении исследовательских работ в этой области.

Химическими методами анализа показано, что отходы золы и золошлаков состоят из гётита, кварца и глинозёма (95%), 5% составляют минеральные примеси, в частности, различные оксиды микроэлементов. Высокое содержание глинозёма, кварца, минералов с содержанием редких и редкоземельных элементов в золе позволяет рассматривать её в качестве перспективного техногенного сырья для вторичной переработки.

Рентгенофазовый анализ золы шламового поля алюминиевого производства ГУП «ТалКо» показывает в ней наличие следующих основных фаз: аморфный диоксид кремния, кварц, муллит, гематит и магнетит. Наличие муллита в составе золы делает неэффективным применение традиционных способов переработки алюмосиликатных материалов из-за их высокой стойкости к химическому воздействию. Исходя из химического состава золы и золошлаков, можно предположить, что применение фторидной технологии позволит избежать этих трудностей, что, по-

видимому, связано с высокой реакционной способностью фторсодержащих агентов и возможностью получить ряд ценных продуктов.

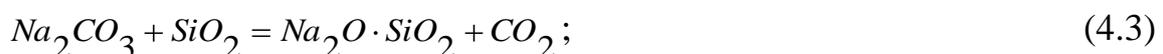
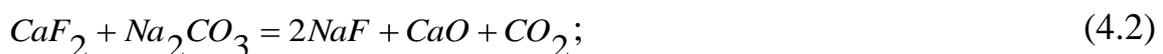
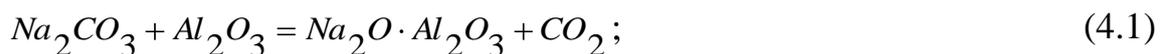
В связи с этим, определение термодинамических параметров процесса совместного спекания золы и золошлаков с фторсодержащими отходами шламовых полей газоочистки производства алюминия алюминиевого производства является актуальным для промышленности Таджикистана, так как в процессе производства возможно параллельное получение ряда фторидных солей, глинозёма и криолита.

Научное обоснование термодинамических расчётов процессов спекания и разработка технологических схемы получения глинозёма спекательным способом позволяют расширить объём производства глинозёма и увеличить экономический эффект предприятий, производящих глинозёма.

Для разработки технологической схемы получения криолит-глинозёмного концентрата спекательным способом были использованы следующие материалы: золы и золошлаки углей Таджикистана, шламы газоочистки, образующиеся после упаривания и охлаждения растворов шламовых полей ГУП «ГалКо», содержащие минералы шайрерит, буркеит. Химические составы исходных материалов приведены в таблице 4.1.

Для выявления возможности протекания химических процессов при совместном спекании золы и золошлаков с фторсодержащими отходами шламового поля алюминиевого производства в температурном интервале от 298 до 1298 К, проведены термодинамические расчёты изменения свободной энергии Гиббса и расчёт химических равновесий протекающих реакций.

При спекании шихты возможно протекание химических реакций:



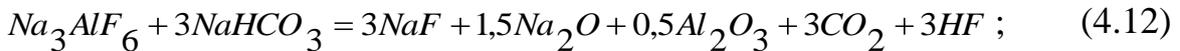
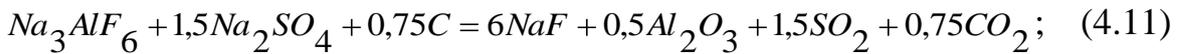
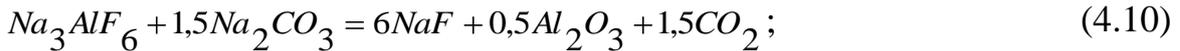
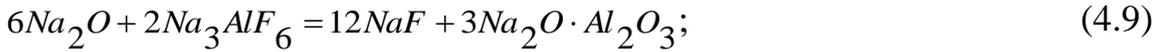
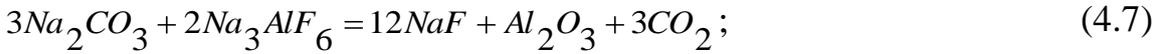
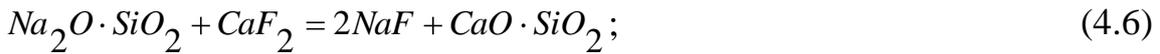
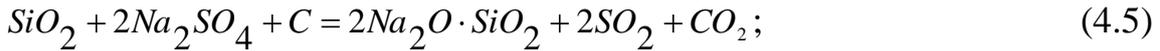


Таблица 4.1 – Химический состав исходных материалов, применяемых для спекания

Исходные материалы	Содержание основных компонентов, мас%									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	C	NaF	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃	Na ₃ AlF ₆
Золы и золошлаки	50-60	20-30	2-8	1-2	0.5-1	-	-	-	-	-
Шлам газоочистки	0.8-1,5	8-12	0.5-1.2	-	-	15-24	3.1-5.0	5-14	4-10	15-26
Шайрерит, буркеит	-	-	-	-	-	0,3-0,5	10-12	75-84	3.0-4.5	-

Для каждой реакции по известной формуле:

$$\Delta C_p = a + bT + \frac{\Delta c}{T^2} \cdot c,$$

используя справочные данные, рассчитаны значения ΔC_p при всех температурах эксперимента, которые приведены в таблице 4.2.

Используя полученные данные зависимости ΔC_p от температуры, проведён расчёт энтальпии для указанных реакций по уравнению Кирхгоффа (таблица 4.3). Сравнение зависимостей изменения теплоёмкости реакций от температуры и изменения энтальпии реакций от температуры свидетельствует о сходстве влияния температуры на значения двух сравниваемых термодинамических величин, что указывает на правильность выбора возможных реакций при спекании **ШИХТЫ**.

Из таблицы 4.3 видно, что по реакциям (4.1)-(4.4) и (4.6)-(4.13) $\Delta G_{298}^0 > 0$, тепловой энергии недостаточно для протекания, при повышении температуры значение ΔG_{298}^0 плавно снижается.

В результате проведённых термодинамических расчётов исследуемых реакций в различных температурных интервалах (таблица 4.4) показано, что $\Delta G_{298}^0 < 0$, то есть самопроизвольное протекание процесса спекания с образованием силиката натрия и фтористого натрия, протекает по следующим реакциям: (4.3), (4.5), (4.9), (4.13), а константы равновесия (K_p) при этих условиях составляют 2,86; 1,21; 0,69 и 1,31, соответственно.

Найдены значения энергии Гиббса (ΔG^0) при температурах 298, 1048, 1098, 1148, 1198, 1248, 1298 К, а также выявлены температурные зависимости ΔG^0 (рисунок 4.1). Как следует из рисунка 4.1, значения энергии Гиббса при увеличении температуры согласно реакциям (4.1) -(4.13) плавно уменьшаются.

Таким образом, показано, что происходящие при спекании шихты химические реакции при температуре выше 1048 К осуществляются со значительными энергетическими эффектами.

Таблица 4.2 - Зависимость разности суммарных теплоёмкостей исходных и конечных веществ от температуры

№ реакции	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$, Дж/моль			Расчёт $\Delta C_p = a + bT + \frac{\Delta c}{T^2}$						
	A	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	T = 298 K	T = 1048 K	T = 1098 K	T = 1148 K	T = 1198 K	T = 1248 K	T = 1298 K
1.	-60,98	-121,74	-25,09	-6,13	-78,23	-84,52	-90,84	-97,5	-103,91	-110,31
2.	50,33	-120	-20,16	-8,13	-77,27	-83,1	-88,96	-94,83	-100,72	-106,62
3.	56,91	-120,7	-24,32	-6,45	-71,8	-77,64	-83,5	-89,38	-95,28	-101,2
4.	-130,03	-473,04	0,26	-243,71	-598,8	-622,4	-646,06	-669,71	-693,4	-717,02
5.	195,85	-356,9	-0,26	86,52	-187,64	-205,97	-224,22	-242,5	-260,8	-279,07
6.	8,35	-23,09	22,16	26,42	-13,83	-15,16	-16,47	-17,77	-19,05	-20,3
7.	465,31	-230,9	6,24	403,54	223,9	212,31	200,71	189,12	177,51	165,98
8.	-50,19	-0,51	-16,6	-68,95	-52,23	-52,13	-52,04	-51,96	-51,89	-51,84
9.	16,31	-258,03	6,7	-13,67	-286,1	-299,07	-340	-324,96	-337,9	-350,82
10.	232,1	-155,56	-1,1	184,52	68,97	61,2	53,44	45,7	37,26	30,12
11.	258,95	-234,57	3,37	192,84	40,42	28,67	16,92	5,17	-6,57	-45,32
12.	380,93	51,64	-9,8	385,28	434,16	436,82	439,47	442,11	444,75	447,38
13.	497,68	132,53	23,31	563,41	638,69	645,13	651,59	658,07	664,57	671,08

Таблица 4.3 – Зависимость значений энтальпии от температуры (по уравнению Кирхгофа)

№ реакции	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$, Дж/моль			Расчёт энтальпия (ΔH) по уравнению Кирхгофа						
	A	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	T = 298 K	T = 1048 K	T = 1098 K	T = 1148 K	T = 1198 K	T = 1248 K	T = 1298 K
1.	-60,98	-121,74	-25,09	142,89	29,54	20,96	9,99	0,3	-10,89	-21,74
2.	50,33	-120	-20,16	173,8	146,12	142,12	137,75	133,22	128,33	123,15
3.	56,91	-120,7	-24,32	-329,5	-341,87	-345,4	-349,26	-353,4	-357,87	-362,51
4.	-130,03	-473,04	0,26	194,5	-121,5	-152,0	-183,72	-216,63	-250,7	-285,96
5.	195,85	-356,9	-0,26	-411	-448,86	-458,78	-469	-481,2	-493,8	-504,3
6.	8,35	-23,09	22,16	215,8	215,03	214,15	213,32	212,48	211,0	210,7
7.	172,71	-419,02	-53,2	255,2	160,93	147,17	131,26	115,17	97,96	79,74
8.	-100,18	-17,7	-34,31	971,8	878,69	873,38	864,46	861, 32	855,19	849,01
9.	16,31	-258,03	6,7	-1094,2	953,37	938,72	923,36	907,31	890,91	873,73
10.	86,35	-209,52	-26,65	127,53	80,08	73,04	65,49	57,45	48,87	39,77
11.	112,64	-328,6	22,48	361,5	274,74	262,6	249,8	236	221,4	206,12
12.	380,93	51,64	-9,8	945.10	1254,51	1276,24	1298,16	1320,19	1342,4	1364,7
13.	55,11	-107,04	-27,61	-659.6	640,29	637,23	633,81	630,2	626,31	622,16

Таблица 4.4 – Величины термодинамических характеристик реакций, протекающих при спекании шихты

№реакции	T = 298 К				T = 1048 К		T = 1098 К		T = 1148К		T = 1198 К		T = 1248 К		T = 1298 К	
	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , кДж/ (моль·град)	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	K_p	ΔG , кДж/моль	K_p										
1.	142,89	0,297	-26,97	4,52	-454,47	2,97	-482,97	2,94	-511,47	2,92	-539,97	2,91	--568,47	2,90	-596,97	2,89
2.	173,8	0,556	7,22	0	-412,03	3,05	-439,98	3,03	-467,93	3,01	-496,18	2,99	--523,83	2,98	-555,0	2,97
3.	-329,5	0,400	-141,76	2,86	-989,74	2,17	-1021,24	2,19	-1052,74	2,207	-1084,24	2,22	-1115,74	2,23	-1147,24	2,24
4.	194,5	0,201	134,60	0	-16,15	6,25	-26,20	5,87	-36,25	5,57	-46,30	5,38	-56,35	5,22	-66,40	5,09
5.	-411	1,098	-738,20	1,21	-1561,70	1,72	-1616,60	1,73	-1671,50	1,74	-1726,40	1,75	-1781,30	1,76	-1836,20	1,77
6.	215,8	-0,248	289,70	0	-44,10	5,29	-56,50	5,11	-68,90	4,96	-81,30	4,82	-93,70	4,71	-106,10	4,62
7.	255,2	0,422	129,44	0	-187,06	3,84	-208,36	3,78	-229,26	3,73	-129,02	4,35	-271,46	3,64	-292,56	3,60
8.	971,8	0,972	682,14	0	-46,90	5,22	-95,50	4,56	-174,06	4,00	-192,66	3,95	-241,26	3,76	-289,86	3,58
9.	-1094,2	0,524	-1250,4	0,69	-1643,4	1,67	-1667,6	1,70	-1695,8	1,73	-1721,9	1,76	-1748,2	1,78	-1774,4	1,80
10.	127,53	0.128	89,39	0	-6,61	7,19	-13,01	6,57	-19,41	6,21	-25,81	5,95	-32,21	5,77	-38,61	5,62
11.	361,5	0.698	153,6	0	-370,2	3,17	-405,1	3,12	-440,0	3,07	-474,9	3,05	-509,8	3,01	-544,7	2,99
12.	945.10	0.903	676,0	0	-1,244	8,87	-46,39	5,29	-91,54	4,64	-136,69	4,26	-181,84	4,07	-223,99	3,91
13.	-659.6	0,024	-666,75	1,31	-684,75	2,55	-685,95	2,59	-687,15	2,63	-688,35	2,67	-689,55	2,71	-690,75	2,74

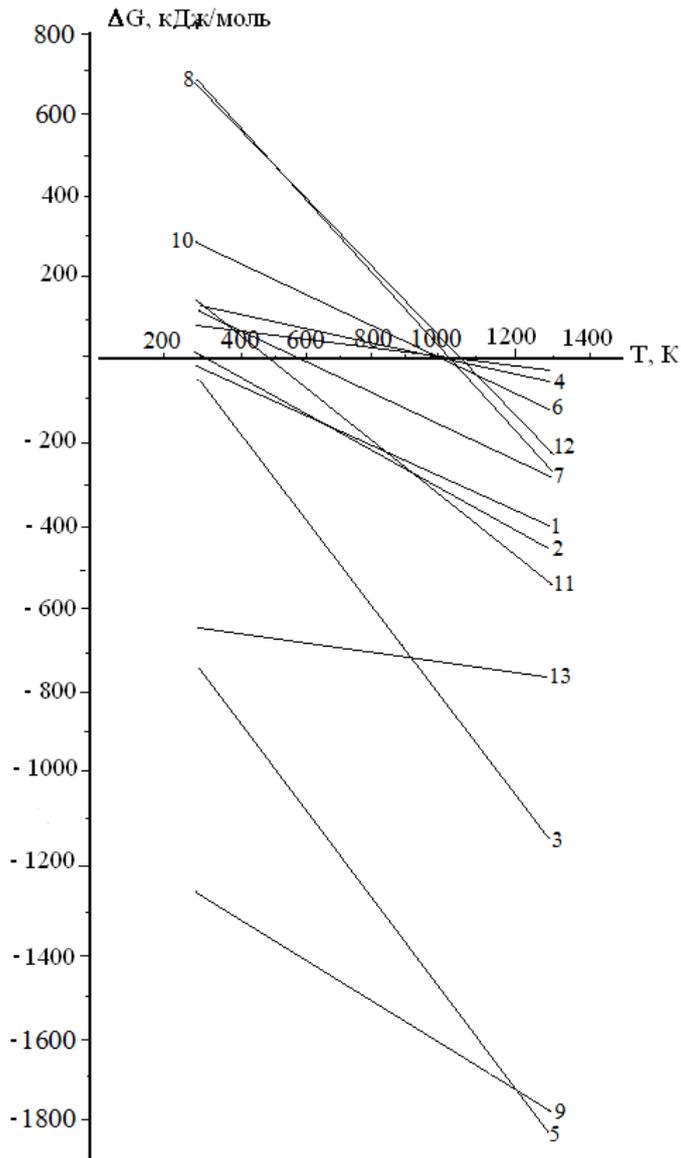


Рисунок 4.1 – Зависимость свободной энергии Гиббса протекающих химических реакций при различных температурах

4.2. Совместная переработка золы углей с отходами шламовых полей газоочистки ГУП «ТАЛКО»

В последние годы эффективность технологических циклов всех отраслей производства оценивается материальным балансом между массой основного образуемого продукта и объёмами техногенных отходов, образующихся в процессе производства. В этом направлении более неблагоприятным является топливно-энергетический комплекс предприятий,

в частности, тепловые электрические станции (ТЭС), вносящие максимальный вклад в загрязнение окружающей среды за счёт атмосферных выбросов и больших объёмов твёрдых золоотвалов, которые складировуются и хранятся на открытом воздухе.

Золошлаковые материалы (ЗШМ) представляют собой сырьё, которое было добыто из недр земли, в процессе производства было недоиспользовано, однако в котором содержится значительные количества определённых полезных продуктов.

С точки зрения рационального природопользования, кислотная и щелочная переработка золошлаковых материалов представляется малоэффективной, ввиду стойкости содержащихся в их составе минералов кварца и муллита к химическому воздействию. Преодолеть эту трудность позволяет применение фторидной технологии, так как фторсодержащие соединения имеют высокую реакционную способность.

Исходя из содержания глинозёма в золе углей Таджикистана, актуальной задачей является их совместная переработка спекательным способом с фтор-, глинозёмсодержащими отходами шламовых полей газоочистки производства алюминия с получением криолит-глинозёмного концентрата и других востребованных сырьевых компонентов. Составы исходных компонентов для получения глинозёма представлены в таблице 4.1.

Основными факторами, влияющими на выход глинозёма при совместной переработке спекательным способом, являются: соотношение компонентов шихты, температура спекания процесса и длительность циклов, а также условия выщелачивания, полученного спёка.

В настоящей работе изучена зависимость выхода глинозёма от соотношения материалов шихты, результаты исследований приведены в таблице 4.5.

Как следует из таблицы 4.5, оптимальное соотношение масс исходных материалов в шихте составляет: $m_{\text{зола}} : m_{\text{шлам}} : m_{\text{шайрерит буркеит}} = 1,1 : 4,0 : 2,5$,

при этом выход глинозёма достигает 84.6%.

Таблица 4.5 - Зависимость выхода глинозёма от соотношения сырьевых материалов в шихты ($T=900^{\circ}\text{C}$, $\tau=120$ мин)

№	Массовое соотношение сырьевых материалов			Выход глинозёма, %
	Зола углей	Шлам газоочистки алюминиевого производства	Шайрерит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}$), буркеит ($2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$)	
1	0.8	4.0	2.5	37.8
2	0.9	4.0	2.5	67.3
3	1.0	4.0	2.5	79.2
4	1.1	4.0	2.5	84.6
5	1.2	4.0	2.5	76.9
6	1.1	4.0	1.0	36.7
7	1.1	4.0	1.5	63.9
8	1.1	4.0	2.0	78.3
9	1.1	4.0	3.0	83.7
10	1.1	2.0	2.5	48.6
11	1.1	3.0	2.5	74.5
12	1.1	5.0	2.5	81.3
13	1.1	6.0	2.5	74.8

Для выявления оптимальных условий спекания шихты проводилось изучение влияния температуры и длительности процесса на выход глинозёма, результате которого представлены в таблице 4.6.

Как видно из таблицы 4.6, степень извлечения глинозёма достигает максимальной (84,8%) при температуре 900°C и длительности спекания 120 мин.

При температуре процесса свыше 900°C происходит снижение выхода Al_2O_3 , что объясняется наличием фтористых солей в составе шлама газоочистки, которые при спекании образуют легко возгоняемый (летучий) фтористый алюминий.

Таблица 4.6 – Зависимость степени выхода глинозёма от температуры спекания и длительности циклов ($m_{зола} : m_{шлам} : m_{шайрерит, буркеит} = 1,1 : 4,0 : 2,5$)

№	Температура спекания, °С	Длительность циклов, мин	Выход глинозёма, %
1	650	120	41.3
2	700	120	49.5
3	750	120	58.4
4	800	120	64.1
5	850	120	77.8
6	900	120	84.8
7	950	120	76.5
8	900	60	53.8
9	900	90	72.8
10	900	150	76.2

Низкая степень выхода глинозёма при длительности циклов спекания свыше 120 мин (таблица 4.6) объясняется, на наш взгляд, образованием из алюмосиликатсодержащих компонентов золы углей гидроалюмосиликата натрия.

4.3. Выщелачивание образовавшегося алюминатно-фторидного спёка из золосодержащей шихты

Образовавшийся алюминатно-фторидный спёк из золосодержащей шихты, подвергался процессам дробления и измельчения до размера фракций менее 0.1 мм и растворялся раствором гидроксида натрия. Очевидно, что степень выхода компонентов, в том числе и глинозёма, из состава спёка зависит от их физико-химических свойств и условий выщелачивания.

Исследована зависимость влияния температуры в интервале от 60 до 95°C на выщелачивание спёка (таблица 4.7), при этом неизменными факторами процесса являлись: температура – 95°C; концентрация NaOH – 100 г/л и размер фракций – до 0.2 мм.

Таблица 4.7 – Зависимость степени выхода глинозёма от температуры выщелачивания и длительности циклов ($C_{\text{NaOH}}=100$ г/л, Т:Ж=1:4)

№	Температура выщелачивания, °С	Продолжительность процесса, мин	Степень извлечения глинозёма, %
1	30	120	46.8
2	50	120	71.2
3	70	120	79.3
4	90	120	84.2
5	90	30	28.7
6	90	60	54.2
7	90	90	72.9
8	90	150	63.7

Показано, что при увеличении времени процесса выщелачивания алюминатно-фторидного спёка до 1,5 часа извлечение глинозёма возрастает с 46.8 до 84.2%, при дальнейшем увеличении длительности выщелачивания

выход глинозёма начинает снижаться вследствие взаимодействия силиката натрия с другими компонентами, труднорастворимыми в щёлочи.

Было изучено влияние концентрации раствора NaOH и соотношения Т:Ж в пульпе на выход глинозёма (таблица 4.8).

Таблица 4.8 - Зависимость выхода глинозёма от концентрации щёлочи и соотношения Т:Ж (Т=90°C, τ=120 мин)

№	Концентрация щелочи, г/л	Соотношение Т:Ж	Выход глинозёма, %
1	40	1:4	47.6
2	60	1:4	65.6
3	80	1:4	77.3
4	100	1:4	84.7
5	120	1:4	83.3
6	100	1:1	48.5
7	100	1:2	67.9
8	100	1:3	77.2
9	100	1:5	82.6

Как следует из таблицы 4.8, максимальный выход глинозёма составляет 84.7% при применении гидроксида натрия концентрацией 100 г/л и соотношения твёрдой и жидкой фаз = 1:4.

Таким образом, наилучшими условиями технологического процесса выщелачивания алюминатно-фторидного спёка являются: $C_{\text{NaOH}}=100$ г/л; Т=90°C; Т:Ж = 1:4 и τ=2 часа. При этом выход глинозёма составляет 84,2%.

4.4. Физико-химические исследования исходных и конечных продуктов

Исходными продуктами являются угли Таджикистана и фтор-, глинозёмсодержащие отходы шламовых полей газоочистки производства алюминия, конечный продукт - криолит-глинозёмный концентрат.

С целью выявления протекающих химических реакций в процессе спекания золы углей с отходами шламовых полей газоочистки ГУП «ТалКо» и получения алюминатно-фторидного спёка, был проведён РФА исходных и конечных продуктов (рисунок 4.2).

На штрих-рентгенограмме шихты оптимального состава проявляются линии минералов муллита, кварца, криолита, глинозёма, буркеита, шайрерита и гётита. Также на штрих-рентгенограмме спёка чётко проявлены линии алюмината натрия ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) и виллиомита (NaF), что подтверждает протекание твердофазных реакций с образованием алюминатно-фторидного спёка (рисунок 4.2б).

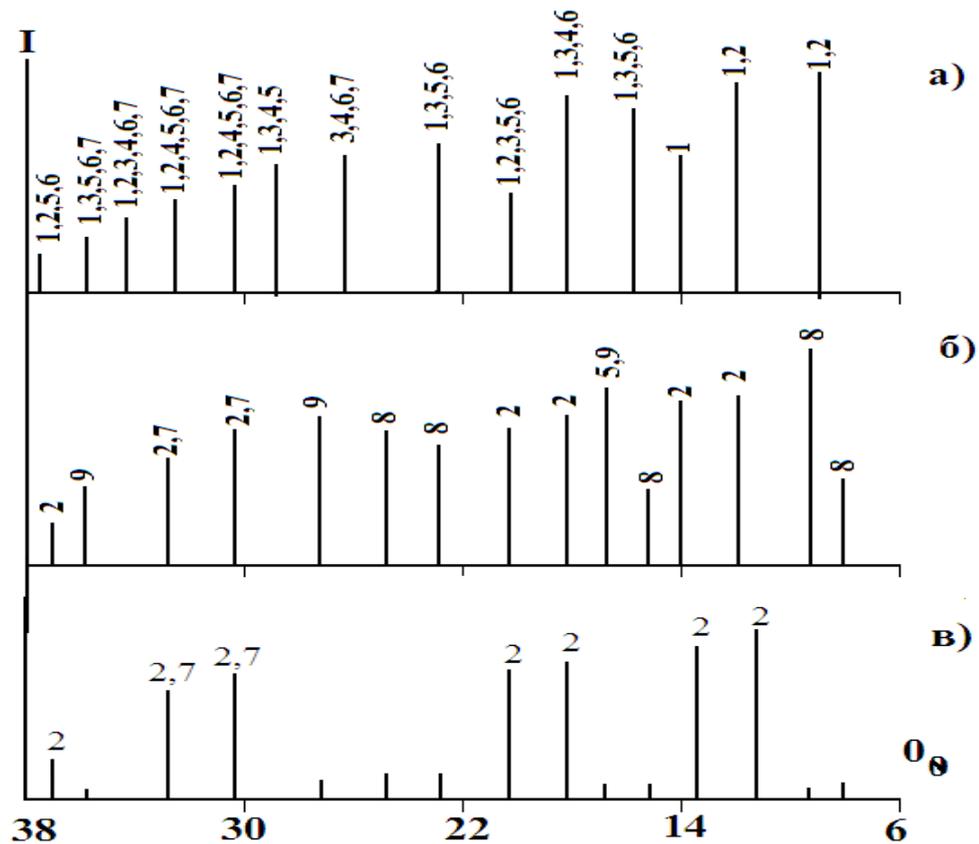


Рисунок 4.2 – Штрих-рентгенограммы: а) шихты оптимального состава материалов; б) алюминатно-фторидного спёка, образовавшегося при оптимальных технологических режимах и в) твёрдого остатка после выщелачивания (1 – каолинит, 2 – кварц; 3 – криолит; 4 – глинозём; 5 – буркеит; 6 – шайрерит; 7 – гётит; 8 – алюминат натрия; 9 – виллиомит).

На штрих-рентгенограмме твёрдого остатка после выщелачивания (рисунок 4.2в) не проявляются линии алюмината натрия и виллиомита, что свидетельствует о полноте протекания реакций при выщелачивании алюминатно-фторидного спёка.

Результаты проведённых исследований показали, что из золы углей Таджикистана при совместной переработке с отходами шламовых полей производства алюминия методами спекания возможно получение криолит-глинозёмного концентрата, который можно использовать, как основной материала в производстве алюминия, а данный технологический процесс является экологически и экономически целесообразным.

4.5. Разработка комплексной принципиальной технологической схемы совместной переработки сиаллитов и золы углей с отходами шламовых полей алюминиевого производства спекательным способом

Природные ресурсы **являются источником** промышленной, энергетической, продовольственной и экологической безопасности каждой страны, поэтому важнейшей целью устойчивого развития любого общества является рациональное и результативное использование природных ресурсов, в частности, их вторичное использование, так как в последние годы перед населением Земли остро стоит проблема переработки накопленных отходов различных производств, являющаяся глобальной проблемой.

Поэтому разработка технологии совместной переработки каолиновых сиаллитов и золы углей с отходами шламовых полей производства алюминия методами спекания с целью получения фтористых солей, глинозёма криолит-глинозёмного концентрата является актуальной для ГУП «ТАЛКО» и утилизации золы ТЭЦ-2 г. Душанбе.

Поэтому был проведён цикл исследований и найдены оптимальные условия совместной переработки каолиновых сиаллитов и золы углей с

компонентами отходов шламовых полей газоочистки производства алюминия.

В результате проведённых исследований была разработана комплексная принципиальная технологическая схема получения фтористых солей, алюминатно-фторидного натрия, глинозёма и криолит-глинозёмного концентрата изсиаллитов и золы углей с отходами шламовых полей алюминиевого производства способом спекания, которая представлена на рисунке 4.3.

Шихта, состоящая из сиаллитов месторождения Зидды, а также компонентов шламы газоочистки, шайрерита и буркеита, образующихся в растворах шламовых полей газоочистки ГУП «ТалКо» (вариант А), после дробления и измельчения сырья до размера фракций менее 0,5 мм, тщательно перемешивалась, спекалась в печи при температуре до 950°C в течение двух часов. Образовавшийся алюминатно-фторидный спёк подвергался измельчению и дроблению до размера фракций менее 1,0 мм и направлялся на выщелачивание. Процесс выщелачивания алюминатно-фторидного спека в непрерывном цикле проводился маточным оборотным щелочным раствором.

В первоначальном процессе выщелачивания был использован раствор NaOH с концентрацией от 70 до 100 г/л. В раствор после стадии выщелачивания алюминатно-фторидного спека переходил алюминатно-фторидный натрий, а также некоторые количества оксида кремния. Оптимальными условиями процесса выщелачивания являлись: $t = 90-95^\circ\text{C}$, τ – два часа, соотношение твёрдой и жидкой фаз (Т:Ж) = 1:4.

Шихту, состоящую из отходов золы углей Таджикистана и фтор-, глинозёмсодержащих компонентов шламовых полей газоочистки производства алюминия (вариант Б), после измельчения до размера фракций 0,5 мм смешивали, затем спекали в шахтной или муфельной печи.

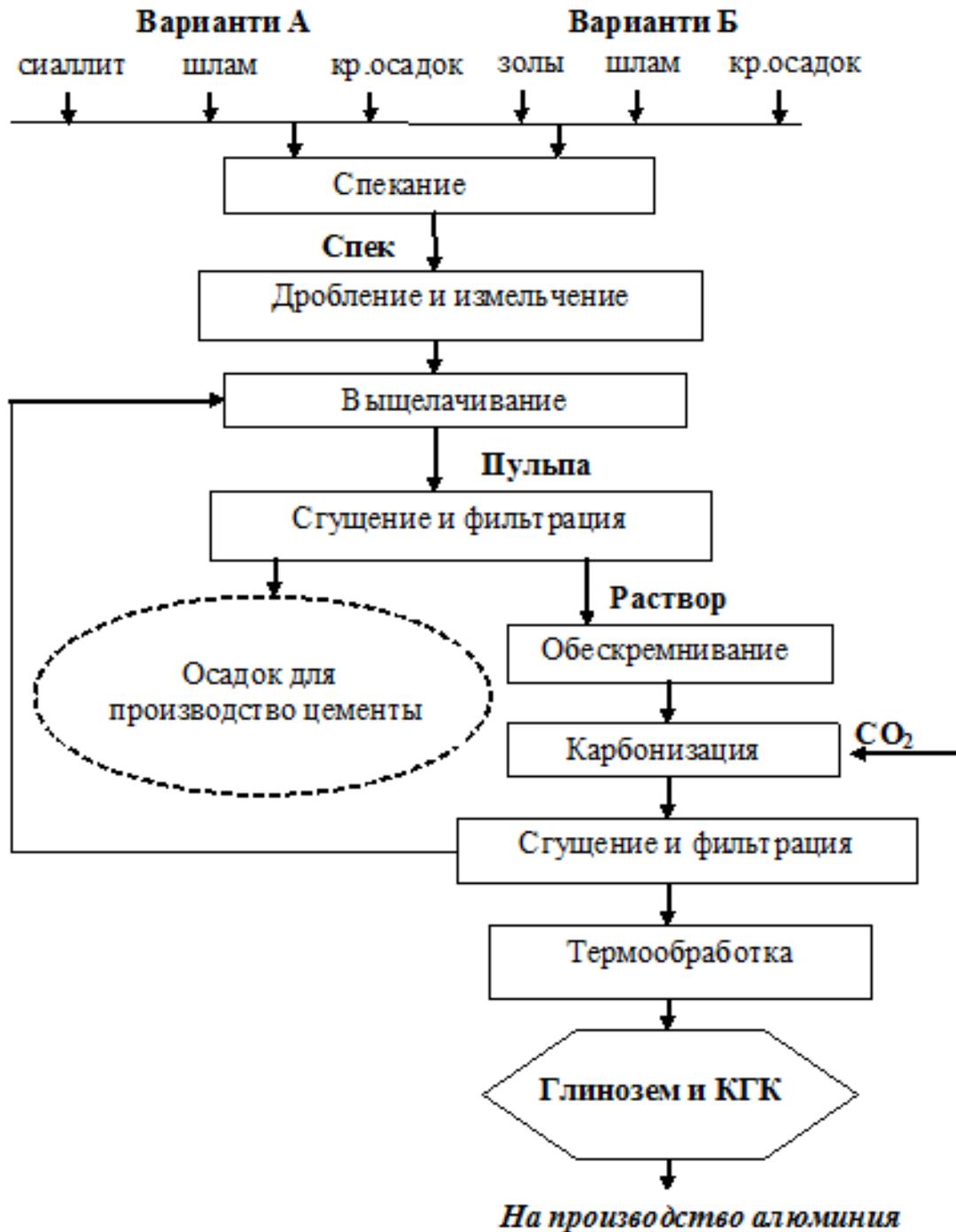


Рисунок 4.3 – Комплексная принципиальная технологическая схема совместной переработки исиллитов и золы углей с компонентами отходов шламовых полей алюминиевого производства спекательным способом

Более высокая выход глинозема из состава данной шихты достигается при следующих оптимальных режимах:

- соотношение масс исходных материалов в шихте:

$$m_{\text{зола}} : m_{\text{шлам}} : m_{\text{шайверит, буркеит}} = 1,1 : 4,0 : 2,5$$

- температура спекания шихты – 900-950°C;
- продолжительность процесса спекания – 120мин.;
- температура выщелачивания спека – 90-95°C;
- продолжительность процесса выщелачивания – 100-120мин.;
- соотношение Т:Ж=1:4;
- оптимальная концентрация раствора NaOH – 90-100г/л.

При данном разработанном технологическом режиме выход глинозёма составляет 80-85%.

Получившийся алюминатно-фторидный спёк подвергался измельчению до размера фракций менее 1,0 мм и направлялся на процесс выщелачивания. Выщелачивание проводилось аналогично варианту А.

Далее пульпу после выщелачивания направляют на сгущение, затем на фильтрацию. Полученный алюминатно-фторидный раствор обескремнивали химическим или физическим способом. Для процесса обескремнивания алюминатно-фторидного раствора характерно образование осадка, представляющего собой гидроалюмосиликат натрия, его разделяют от раствора фильтрацией, а полученный раствор далее направляют на карбонизацию с углекислым газом.

Карбонизацию алюминатно-фторидного растворов подводят с применением углекислого газа с целью выделения в осадка, содержащего криолит и гидраргиллит. Образующийся осадок отделивают с помощью сгущения и фильтрации. Содовый раствор каустифицируют обработкой гашённой известью и возвращают в процесс выщелачивания. Образовавшейся криолит-глиноземный концентрат можно использовать в качестве дополнительного исходного сырья в производстве алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная диссертационная работа посвящена изучению совместной переработки сиаллитов и золы углей с отходами шламовых полей ГУП «ТАЛКО».

Необходимость такого рода исследований вызвана тем, что в Республике Таджикистан имеются огромные запасы высококремнистого глинозёмсодержащего сырья, а на ГУП «ТАЛКО» возникала необходимость утилизации значительных объёмов отходов шламовых полей. Поэтому был осуществлён цикл исследований по разработке технологии их совместной переработки с целью получения сырья для производства алюминия.

Для этого в качестве исходного сырья были использованы каолиновые сиаллиты месторождения Зидды, шлам и кристаллический осадок солей шламовых полей ГУП «ТАЛКО».

В соответствии с технологической схемой, получение криолита и глинозёма включает следующие основные циклы:

- спекание шихты при оптимальных её составах;
- выщелачивание полученного алюминатно-фторидного спёка;
- обескремнивание и карбонизация алюминатно-фторидного раствора;
- сушка и прокалка полученной смеси.

Выявление оптимальных технологических режимов осуществляемых процессов проводили на каждой из стадий технологической схемы.

В результате исследований сульфаты и фториды шлама и кристаллического осадка оказывают минерализирующее действие на спекание шихты, являются катализаторами для разложения компонентов сырья, снижают температуру спекания и ускоряют процессы кристаллизации расплавов.

При изучении зависимости выхода глинозёма от температуры и длительности циклов спекания шихты выяснилось, что наибольший выход

глинозёма (82.3%) отмечается при следующих технологических режимах: $t=950^{\circ}\text{C}$ и $\tau=2$ часа [139-144].

Изучение зависимости выхода глинозёма от состава минералов показало, что наилучшим вариантом является следующее соотношение масс компонентов в шихте:

$$m_{\text{сиаллит}} : m_{\text{шлам}} : m_{\text{кр.осадок}} = 3,0 : 5,0 : 2,0.$$

При данном соотношении масс компонентов в шихте, оптимальных значениях температуры и длительности циклов выход глинозёма составляет 82,5%. При дальнейшем увеличении соотношения компонентов в шихте, из-за несоответствия масс реагирующих веществ стехиометрическим соотношениям, полнота протекания этих реакций и выход глинозёма снижаются.

Для выявления фазовых изменений в составе сиаллитосодержащей шихты и образуемого при спекании алюминатно-фторидного спёка, использовали метод рентгенофазового анализа. Исследования проводились при оптимальных составах шихты и оптимальных режимах выщелачивания алюминатно-фторидного спёка. Отсутствие на штрих-диаграмме спёка линий каолина, криолита, глинозёма, буркеита, шайрерита и появление линий алюмината натрия и виллиомита свидетельствует о полноте протекания твёрдофазных реакций и образовании алюминатно-фторидного спёка.

Изучена связь между степенью извлечения глинозёма от ряда факторов, таких, как температура спекания, продолжительность и др. Пользуясь методом наименьших квадратов, выведены ряд уравнений связи между искомым показателем (α) и рассматриваемыми факторами.

Исследованы механизмы кинетических процессов спекания шихты состава $(m_{\text{сиаллит}} : m_{\text{шлам}} : m_{\text{шайрерит буркеит}} = 3,0 : 5,0 : 2,0)$ при следующих технологических режимах: температура спекания шихты от 700 до 950°C, длительность спекания от 45 до 120 мин.

Отмечается, что кинетические кривые процесса спекания шихты при температурах 650, 700 и 750°C имеют прямолинейный характер, а при температурах от 800 до 900°C – вначале прямолинейный характер, а затем параболический. Полученные кинетические кривые удовлетворительно соответствуют уравнению первого порядка. Энергия активации данного процесса составила 66,5 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в кинетической области.

С целью получения полезных веществ из состава алюминатно-фторидного спека, он подвергался дроблению и измельчению до размера фракций менее 0,1 мм. Измельчённое сырьё выщелачивали гидроксидом натрия различных концентраций при температурах от 25 до 95°C и различных продолжительностях процесса.

В результате проведённых исследований выявлено, что максимальное извлечение оксида алюминия из алюминатно-фторидного спека (83.4%) осуществляется при следующих параметрах процесса: температура – 90°C, концентрация NaOH – 100 г/л, соотношение Т:Ж = 1:4, длительность выщелачивания - 120 минут.

Кинетика механизмов процесса выщелачивания алюминатно-фторидного спека, полученного из сиаллитосодержащей шихты, изучалась после измельчения пробы до размера частиц менее 2 мм, нагревании в термостатическом реакторе с мешалкой в течение 30-150 мин в интервале температур 40-90°C. В растворе определялось содержание глинозёма по стандартной методике.

Вычисленная энергия активации процесса выщелачивания составила 50,85 кДж/моль, таким образом, выщелачивание происходит в области кинетических значений.

Для установления химизма протекающих в процессе выщелачивания алюминатно-фторидного спека реакций были проведены РФА-исследования алюминатно-фторидного спека и твёрдого остатка, полученного при

оптимальных режимах выщелачивания с раствором гидроксида натрия. На штрих-диаграммах твёрдого остатка после выщелачивания не отмечены линии алюмината натрия и виллиомита, таким образом, можно констатировать, что при выщелачивании алюминатно-фторидного спекта раствором NaOH реакции протекают полностью.

При разработке технологических схем переработки низкосортных глинозёмных ресурсов спекательным способом, особое внимание уделяется содержанию кремнезёма в составе алюминатных растворов с целью получения глинозёма, соответствующего имеющимся стандартам.

В зависимости от содержания кремнезёма в составе алюминатного раствора, технологических циклов обескремнивания алюминатного раствора, проводятся следующие операции:

- обескремнивание алюминатного раствора химическим способом с применением раствора гидроксида кальция определённой концентрации;
- обескремнивание алюминатного раствора физическим способом при нагревании раствора в определённом технологическом режиме до появления белого кремнийсодержащего осадка.

Затем проводился процесс обескремнивания полученного алюминатно-фторидного раствора, в котором содержание оксида кремния составляло 0,4-0,6 г/л, в процесс также вводился $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Для разложения алюминатно-фторидного раствора и образования криолит-гидраргиллитового осадка, раствор подвергался карбонизации при 25°C в течение 30 минут, барботированию через него CO_2 при расходе 15 л/мин. Затем полученный осадок подвергался прокалке при 550-600°C в течение 90 минут. Полученная смесь содержит от 20 до 40 мас% глинозёма, от 30 до 50 мас% криолита и от 10 до 15 мас% фторида натрия.

В настоящее время проблемы, связанные с накоплением золы и золошлаковых отходов, становятся актуальными для республики, поскольку

с 2012 г. на территории Таджикистана функционируют 6 газогенераторных станций и ТЭЦ-2 г. Душанбе, работающих на угле. При этом практически отсутствуют эффективные и экономически приемлемые способы переработки золы и золошлаков углей Таджикистана, что вызывает потребность в проведении исследовательских работ в этой области.

Химическими методами анализа показано, что отходы золы и золошлаков примерно на 95% состоят из таких минералов, как гётит, кварц и глинозём, кроме того присутствуют в качестве минеральных примесей различные оксиды микроэлементов. Высокое содержание глинозёма, кварца, минералов с содержанием редких и редкоземельных элементов в золе позволяет рассматривать её в качестве перспективного техногенного сырья для вторичной переработки. Рентгенофазовый анализ золы углей и шламового поля алюминиевого производства ГУП «ГАЛКО» показывает в ней наличие следующей основных фаз: аморфный диоксид кремния, кварц, муллит, гематит и магнетит. Наличие муллита в составе золы делает неэффективным применение традиционных способов переработки алюмосиликатных материалов из-за их высокой стойкости к химическому воздействию. Исходя из химического состава золы и золошлаков, можно предположить, что применение фторидной технологии позволит избежать этих трудностей, что, по-видимому, связано с высокой реакционной способностью фторсодержащих агентов и возможностью получить ряд ценных продуктов.

В связи с этим, определение термодинамических параметров процесса совместного спекания золы и золошлаков с фторсодержащими отходами шламовых полей газоочистки производства алюминия алюминиевого производства является актуальным для промышленности Таджикистана, так как в процессе производства возможно параллельное получение ряда фторидных солей, глинозёма и криолита.

Таким образом, показано, что происходящие при спекании шихты химические реакции при температуре выше 1048 К осуществляются со значительными энергетическими эффектами [145-151].

Поскольку в золе углей Таджикистана присутствуют значительные количества глинозёма, возможна их комплексная переработка с фтор-глинозёмсодержащими отходами алюминиевого производства с использованием традиционной схемы, в которой конечными продуктами являются криолит-глинозёмный концентрат и другие ценные продукты.

Согласно традиционной схеме получения глинозёма спекательным способом, влияющими факторами на выход глинозёма в процессе спекания являются: содержание материалов в шихте, температура спекания, длительность циклов спекания и выщелачивания, полученного спёка. Поэтому для данного процесса была исследована зависимость выхода глинозёма от массового соотношения материалов шихты.

В результате проведённых исследований найдено оптимальное соотношение масс исходных материалов в шихте, составляющее:

$$m_{\text{зола}} : m_{\text{шлак}} : m_{\substack{\text{шайперит} \\ \text{буркеит}}} = 1,1 : 4,0 : 2,5$$

при котором выход глинозёма составляет 84,6%.

Для выявления оптимальных условий спекания шихты проводилось изучение влияние температуры и длительности процесса на выход глинозёма. Показано, что максимальная степень извлечения глинозёма (84,8%) достигается при 900°C и продолжительности спекания 120 мин.

Образовавшийся алюминатно-фторидный спёк из золосодержащей шихты, подвергался процессам дробления и измельчения до размера фракций менее 0.1 мм и растворялся раствором гидроксида натрия.

Для процесса выщелачивания спёка изучена температурная зависимость процесса в температурном интервале 60-95°C и времени выщелачивания от 60 до 120 мин. Показано, что при увеличении

температуры процесса до 95°C в течение 120 минут извлечение глинозёма возросло с 46.8 до 84.2%, при дальнейшем увеличении длительности выщелачивания выход глинозёма начинает снижаться вследствие взаимодействия силиката натрия с другими компонентами, труднорастворимыми в щёлочи.

Максимальный выход глинозёма составляет 84.7% при применении гидроксида натрия (100 г/л) и соотношения твёрдой и жидкой фаз – 1:4.

Таким образом, оптимальными условиями технологического процесса выщелачивания алюминатно-фторидного спека являются: $C_{\text{NaOH}}=100$ г/л; $T=90^{\circ}\text{C}$; $T:Ж = 1:4$ и $\tau=2$ часа. При этом выход глинозёма составляет 84,3%.

В результате проведённых исследований была разработана комплексная принципиальная технологическая схема получения фтористых солей, алюминатно-фторидного натрия, глинозёма и криолит-глинозёмного концентрата из сиаллитов и золы углей с отходами шламовых полей алюминиевого производства способом спекания.

Комплексная схема переработки представлена в двух вариантах (А и Б). В варианте А использовали шихту, состоящую из сиаллитов месторождения Зидды, а также компонентов шламы газоочистки, шайрерита и буркеита, образующихся в растворах шламовых полей газоочистки ГУП «ТАЛКО». Основными стадиями процесса являлись: дробление сырья, измельчение до размера фракций менее 0,5 мм, спекание в печи при температуре до 950°C в течение двух часов. Образовавшийся алюминатно-фторидный спек подвергался измельчению и дроблению до размера фракций менее 1,0 мм и направлялся на выщелачивание. Для начального процесса выщелачивания использовался раствор гидроксида натрия с концентрацией 70-100 г/л. Оптимальными условиями процесса выщелачивания являлись: $t = 90-95^{\circ}\text{C}$, τ – два часа, соотношение твёрдой и жидкой фаз ($T:Ж$) = 1:4.

В варианте Б использовали шихту, состоящую из отходов золы углей Таджикистана и фтор-, глинозёмсодержащих компонентов шламовых полей газоочистки производства **алюминия**.

Максимальный выход глинозёма из состава данной шихты достигается при следующих оптимальных режимах:

- соотношение масс исходных материалов в шихте:

$$m_{\text{золы}} : m_{\text{шлам}} : m_{\substack{\text{шайрерит} \\ \text{буркеит}}} = 1,1 : 4,0 : 2,5 ;$$

- температура спекания шихты – 900-950°C;
- продолжительность процесса спекания – 120 мин;
- температура выщелачивания спека – 90-95°C;
- продолжительность процесса выщелачивания – 100-120 мин;
- соотношение Т:Ж=1:4;
- оптимальная концентрация раствора NaOH – 80-100 г/л.

При данном разработанном технологическом режиме выход глинозёма составляет 80-85%.

Результаты проведённых исследований показали, что из золы углей Таджикистана при совместной переработке с отходами шламовых полей производства алюминия методами спекания возможно получение криолит-глинозёмного концентрата, который можно использовать, как основной материала в производстве алюминия, а данный технологический процесс является экологически и экономически целесообразным.

ВЫВОДЫ

1. Физико-химическими способами анализа выявлены химический и минералогический составы сиаллитов Зиддинского месторождения, а также золы и золошлаков углей Таджикистана. Показано, что основными минералами являются каолинит, муллит и кварц.

2. На основе проведённых физико-химических анализов показана возможность образования спёка с содержанием алюмината и фторида натрия с целью получения криолит-глинозёмного концентрата, а также:

а) установлен технологический режим спекания шихты с применением сиаллитов Зиддинского месторождения и отходов, шламовых полей ГУП «ТалКо», содержащих шайрерит и буркеит. Определено, что максимальный выход глинозёма отмечается при следующем соотношении исходных минералов в шихте:

$$m_{\text{сиаллит}} : m_{\text{шлам}} : m_{\text{кр.осадок}} = 3,0 : 5,0 : 2,0$$

При данном соотношении минералов, температуре 950°C и продолжительности спекания 120 мин выход Al_2O_3 составляет 82,5%;

б) при совместной переработке золы и золошлаков с отходами шламовых полей ГУП «ТалКо», содержащих шайрерит и буркеит, оптимальным соотношением компонентов в шихте является:

$$m_{\text{золы}} : m_{\text{шлам}} : m_{\substack{\text{шайрерит} \\ \text{буркеит}}} = 1,1 : 4,0 : 2,5$$

При определенном соотношении минералов в шихте, температуре 900°C и продолжительности спекания 120 мин выход глинозёма составляет 84,6%.

3. Исследована кинетика процесса спекания с использованием сиаллитов Зиддинского месторождения с отходами шламовых полей газоочистки ГУП «ТалКо». Для данного процесса найдена эмпирическая энергия активации (66,5 кДж/моль), свидетельствующая о прохождении спекания в области кинетических значений.

4. Определены оптимальные технологические параметры выщелачивания спёков:

а) полученных на основе сиаллитов Зиддинского месторождения и отходов шламовых полей ГУП «ТалКо» - температура 90°C, длительность процесса - 120 минут, концентрация гидроксида натрия - 100 г/л, соотношение Т:Ж = 1:4. При технологическом режиме выход глинозёма достигает 82,3%;

б) полученных на основе углей Таджикистана и отходов шламовых полей ГУП «ТалКо» - температура 90°C, длительность процесса 120 минут, концентрация NaOH - 100 г/л, соотношение Т:Ж = 1:4. При этом выход глинозёма достигает 84,3%.

5. Разработана комплексная принципиальная технологическая схема получения глинозёма, фтористых солей, криолит-глинозёмного концентрата из сиаллитов и золы углей с отходами шламовых полей ГУП «ТалКо» спекательным способом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арлюк, Б.И. Комплексная переработка щелочного алюминийсодержащего сырья / Б.И. Арлюк, Ю.А. Лайнер, А.И. Пивнев. - М.: Металлургия, 1994. – С.384.
2. Одокий, Б.Н. Минерально-сырьевая база алюминиевой промышленности мира / Б.Н. Одокий, Т.С. Остроумова, А.Ю. Меньшин // Минеральное сырьё. Серия геолого-экономическая. - 2001. - №11. – С.106.
3. Перепелицын В.А. Техногенное минеральное сырьё Урала / В.А. Перепелицын, В.М. Рытвин, В.А. Коротеев [и др.]. - Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. – С.332.
4. Склярова, Г.Ф. Альтернативные виды нетрадиционного огнеупорного сырья на территории Дальнего Востока / Г.Ф. Склярова // Новые огнеупоры. -2014. - №1. - С.6-13.
5. Industrial Minerals 1995-2002. Mineral Commodity Summaries, U.S. Department of the interior, U.S. geological Survey. -2000-2003.
6. Заявка 2012105220/04 РФ, МПК⁷ С 01 С 1/00. Способ производства гидросульфата аммония / Д. Кашеев, К.Г. Земляной, А.В. Доронин, Е.Ю. Козловских; заявл. 14.02.2012; опубл. 20.08.2013. Получено 28.02.2014. И., 2014 г.
7. Восстановление оксидов железа при пирометаллургической переработке красных шламов / Н.А. Распопов, В.П. Корнеев, В.В. Аверин [и др.] // Металлы. - 2013. - №1. - С.41-45.
8. Подготовка бокситов для изучения возможности переработки красных шламов для использования в чёрной металлургии / В.М. Сизяков, О.А. Дубовиков, Н.В. Николаева [и др.] // Цветные металлы. - 2013. - №2(842). - С. 57-62.
9. Утков, В.А. Теория и практика переработки красных шламов / В.А. Утков // Техника и технология. - 2012. - №3. - С. 56-57.

10. Утилизация красных шламов алюминиевой промышленности процессом Ромелт / В.А. Роменец, В.С. Валавин, Ю.В. Похвиснев [и др.] // Цветные металлы. - 2011. - №7. - С. 39-44.
11. Совместное водное выщелачивание красного шлама и замасленной окалины / И.Н. Тантуров, М.Н. Свиридова, В.В. Кашин, А.Н. Савеня // Известия вузов. Цветная металлургия. - 2012. - №3. - С.20-25.
12. Сальникова, Е.В. Извлечение суммы редкоземельных элементов методом комплексной обработки отходов глинозёмных производств Уральского алюминиевого завода / Е.В. Сальникова, Т.М. Достова // Вестник Оренбургского государственного университета. - 2011. - №12(131). - С. 390-392.
13. Влияние вещественного состава красных шламов на технологические показатели их обогащения / Г.И. Газалеев, С.Л. Орлов, Н.А. Сопина [и др.] // Цветные металлы-2012: Сборник научных статей. - Красногорск: Версо, 2012. - С. 267-271.
14. Состояние и перспективы развития кислотных способов получения глинозёма / А.А. Панов, А.С. Сенюта, А.Г. Сусс, Ю.А. Лайнер // Цветные металлы - 2012: Сборник научных статей. - Красногорск: Версо, 2012. - С. 272-277.
15. Пирометаллургическая схема комплексной переработки красных шламов с получением сырья для чёрной металлургии / Л.И. Леонтьев, О.Ю. Шешуков, Г.Н. Кожевников [и др.] // Чёрная металлургия. - 2013. - №7. - С.71-73.
16. Кулявцев, И.Ю. Разработка составов строительных композитов различного функционального назначения с использованием абразивных и полимерных отходов: дис. канд. техн. наук / И.Ю. Кулявцев. - Волгоград, 2007.
17. Бутовский, М.Э. Отходы абразивного производства и их утилизация / М.Э. Бутовский // Станки и инструменты. - 2009. - №12. - С.29-33.

18. Ушеров, А.И. Брикетты из активизированных отходов производства вторичного алюминия для металлургического использования / А.И. Ушеров, В.И. Шишкин, И.В. Шишкин // Международная конференция «Энерго- и ресурсосбережение в производстве цемента и других вяжущих материалов»: Сборник докладов. - Белгород: БелГТАСМ, 1997. - Ч.1. - С.162-163.
19. Пат. 2092589 РФ, МПК⁶ С 22 В 1/243. Способ производства брикетов из алюмосодержащего материала / А.И. Ушеров, Е.Н. Ишметьев, В.И. Шишкин, И.В. Шишкин, А.В. Глызин, Н.Г. Головатин, А.А. Мальцев, Ю.С. Никитин. - № 94017328/02; заявл. 11.05.1994; опубл. 10.10.1997, Бюл. №28.
20. Саркисов, П.Д. Отходы различных производств - сырьё для получения строительных материалов / П.Д. Саркисов // Экология и промышленность России. - 2001. - №3. - С.4-7.
21. Абдрахимова, Е.С. Использование отходов цветной металлургии в производстве керамических материалов / Е. С.Абдрахимова, В.З. Абдрахимов // Огнеупоры и техническая керамика. - 2005. - №12. - С.35-42.
22. Отходы металлургической промышленности – сырьё для производства огнеупоров / Т.В. Чусовитина, И.И. Овчинников, Н.А. Сизова [и др.] // Огнеупоры. - 1992. - №2. - С.23-25.
23. Пат. 2163227 РФ, МПК⁷ С 04 В 35/64, С 04 В 35/10, Е 21 В 43/267. Способ изготовления керамических изделий из алюминиевых шлаков / С.Ю. Плинер, С.Ф. Шмотьев. -№ 2000117955/03; заявл. 11.07.2000; опубл. 20.02.2001. Бюл. №7.
24. Минеральный состав и применение высокоглинозёмистого техногенного сырья / В.А. Перепелицын, В.А. Коротеев, В.М. Рытвин, В. Г. Григорьев // Труды Института геологии и геохимии им. акад. А. Н. Заварицкого. - 2011. - №158. - С.173-178.

25. Сажин, В.С. Новые гидрохимические способы комплексной переработки алюмосиликатов высококремнистых бокситов / В.С. Сажин. -М.: Металлургия, 1988. -213 с.
26. Комплексное использование сырья и отходов / Б.М. Равич, В.П. Окладников, В.Н. Лыгач [и др.]. – М.: Химия, 1988. – 288 с.
27. Китлер, И.И. Нефелины – комплексное сырьё алюминиевой промышленности / И.И. Китлер, Ю.А. Лайнер. – М., 1962. – 237 с.
28. Ни, Л.П. Комбинированные способы переработки низкокачественного алюминиевого сырья / Л.П. Ни, В.Л. Райзман. -Алма-Ата: Наука, 1988. – 256 с.
29. Мирсаидов, У. Комплексная переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья / У. Мирсаидов, Х.С. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 1998. – 236 с.
30. Лайнер, А.И. Производство глинозёма / А.И. Лайнер. – М.: Металлургиздат, 1961. - 619 с.
31. Ни, Л.П. Производство глинозёма: Справочное издание / Л.П. Ни, В.Л. Райзман, О.Б. Халяпина. - Алма-Ата, Институт металлургии и обогащения НАН Республики Казахстан, 1998. - 356 с.
32. Беляев, А.И. Металлургия лёгких металлов / А.И. Беляев. – М: Металлургия, 1970. – 368 с.
33. Пути утилизации отходов производства алюминия / Х.А. Мирпочаев, Х.С. Сафиев, Р.Ф. Гатина [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1994. – Т.37. - №7-8. – С.68-73.
34. Азизов, Б.С. Физико-химические и технологические основы комплексной переработки жидких и твёрдых отходов производства алюминия: автореф. дис. д-ра техн. наук / Б.С. Азизов. – Душанбе, 2003. – 50 с.

35. Мирсаидов, У.М. Проблемы экологии и комплексная переработка минерального сырья и отходов производства / У.М. Мирсаидов, М.Э. Исмайтинов, Х.С. Сафиев. - Душанбе: Дониш, 1999. – 53 с.
36. Шелудяков, Л.Н. Комплексная переработка силикатных отходов / Л.Н. Шелудяков, Э.А. Косьянов, Ю.А. Маркнренков. – Алма-Ата: Наука, 1985. – 123 с.
37. Комплексное использование низкокачественных бокситов / В.А. Деревянкин, С.И. Кузнецов, В.Я. Чупраков [и др.]. – М.: Металлургия, 1972. – 230 с.
38. Рузиев, Д.Р. Физико-химические основы комплексной переработки отходов алюминиевого производства: автореф. дис. канд. техн. наук / Д.Р. Рузиев. – Душанбе, 1998. – 21 с.
39. Отчёт экспериментального завода Института химии АН РТ по теме: «Разработка технологии утилизации отходов производства алюминия» / У. Мирсаидов, Р.Ф. Гатина, Л. Башилова [и др.]. – Душанбе, 1994. –15 с.
40. Баевский, В.А. Содоалюминатный способ производства очистки газов при электролитическом производстве алюминия / В.А. Баевский, Л.Л. Корабельникова // Цветные металлы. - 1977. - №3. - С.29-34.
41. Абдуллоев, М.М. Физико-химические исследования отходов алюминиевого производства и разработка технологии их переработки: автореф. дис. канд. техн. наук / М.М. Абдуллоев. – Душанбе, 2000. - 22с.
42. Чижевский, А.Е. «Я познаю мир»: Детская энциклопедия, серия Экология / А.Е. Чижевский. - М., 2001.
43. А.с. 1129270 (СССР). Способ переработки отходов алюминиевого производства // В.В. Бурнакин, В.И. Заливной [и др.]. - Б.И. - 1984. - №46.

44. А.с. 1414881 (СССР). Способ переработки отходов алюминиевого производства // В.В. Бурнакин, В.И. Заливной [и др.]. - Б.И. - 1988. - №29.
45. Экологическая химия / Ф. Кортэ, М. Баходир, В. Клайн [и др.]. -М.: Мир, 1997. - 45 с.
46. Государственная экологическая программа Республики Таджикистан на период 1998-2008 гг. – Душанбе, Министерство охраны природы, 1998. –159 с.
47. Кондрашов, А. Справочник необходимых знаний. От альфы до омеги / А. Кондрашов. - М., 2000.
48. Пустильник, Г.Л. Кислотные способы переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья / Г.Л. Пустильник, И.З. Певзнер. -М.: Минцветмет СССР, 1978. – 55 с.
49. Ни, Л.П. К вопросу о комплексной переработке высококремнистых глинозёмсодержащих материалов кислотными способами / Л.П. Ни, М.М. Гольдман, В.Л. Бесман: - В кн.: Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов. - Алма-Ата: Наука, 1975. – С.91-93.
50. Лайнер, Ю.А. Комплексная переработка некоторых видов алюминийсодержащего сырья кислотными способами / Ю.А. Лайнер: -В кн.: Цветная металлургия. Научные поиски, перспективы. -М., 1976. – С.259-277.
51. Исмаатов, Х.Р. Алюминийсодержащее сырьё Узбекистана и пути его переработки / Х.Р. Исмаатов: – В кн.: Кислотная переработка алюминийсодержащего сырья на глинозём. - Ташкент, ФАН, 1974. – С.3-10.
52. Ганиев, И.Н. Опыт внедрения научных разработок в производство в условиях рынка / И.Н. Ганиев // Экономика Таджикистана: стратегия развития. - 2001. - №1. – С.41.

53. Мирсаидов, У.М. О науке, об академии, об учителе / У.М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 1999. – 87 с.
54. Фелинберг, Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию / Г. Фелинберг. - М.: Мир, 1997.
55. Мирсаидов, У.М. Наука и научно-техническая политика Республики Таджикистан в условиях рынка / У.М. Мирсаидов // Экономика Таджикистана: стратегия развития. - 2001. - №3. – С.88-93.
56. Сафиев, Х. Промышленные отходы – эффективные реагенты при комплексной переработке местного сырья Таджикистана / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, У.М. Мирсаидов // I Международная научно-техническая конференция «Технические системы и социально-правовые принципы экологической безопасности»: Сборник докладов. – Ленинград, 1991. – С.125-128.
57. Маракушев, А.А. Необходимо ли заменить хладагенты / А.А. Маракушев // Вестник РАН. -1998. - Т.68. - №9. – С.813-816.
58. Трубецкой, К.Н. Охрана окружающей среды при освоении земных недр / К.Н. Трубецкой, Ю.П. Толченко, Л.И. Бурцев // Вестник РАН. -1998. - Т.68. - №7. – С.629-635.
59. Трубецкой, К.Н. Стратегия совместного развития природы и общества / К.Н. Трубецкой, Ю.П. Толченко, Л.И. Бурцев // Вестник РАН. -1998. - Т.68. - №11. - С.995-998.
60. Кондратьев, К.Я. Итоги специальной сессии Генеральной ассамблеи ООН / К.Я. Кондратьев // Вестник РАН. - 1998. - Т.68. - №1. - С.30-35.
61. Соколов, В.Е. Становление технической экологии / В.Е. Соколов, В.Д. Ильичев // Вестник РАН. - 1996. - Т.66. - №1. - С.33-37.
62. Гояков, С.М. Экологическое планирование при добыче и переработке руд цветных металлов / С.М. Гояков. -М.: Минцветмет СССР, 1989. - 68с.

63. Снакин, В.В. Свинец в биосфере / В.В. Снакин // Вестник РАН. -1998. - Т.68. - №3. – С.214-217.
64. Кузнецов, С.И. Физическая химия производства глинозёма по способу Байера / С.И. Кузнецов, В.А. Деревянкин. – М.: Metallurgizdat, 1964. – 352 с.
65. Производство глинозёма / А.И. Лайнер, Н.Н. Еремин, Ю.А. Лайнер, И. Певзнер. – М.: Metallurgiya, 1978. – 344 с.
66. Ни, Л.Н. Физико-химические свойства сырья и продуктов глинозёмного производства / Л.Н. Ни, О.Б. Халяпина. - Алма-Ата: Наука, 1978. - 249 с.
67. Нефелиновые породы – комплексное алюминиевое сырьё / С.Я. Данциг, Е.Д. Андреева, В.В. Пивоваров [и др.]. – М.: Недра, 1988. – 190 с.
68. Абрамов, В.Я. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья (щелочные способы) / В.Я. Абрамов, Г.Д. Стельмаков, И.В. Николаев. – М.: Metallurgiya, 1985. – 288 с.
69. Особенности процесса спекания шламовой шихты при производстве глинозёма последовательным способом Байера – спеканием / Н.С. Малоц, А.А. Майер, И.В. Проконов, Г.Г. Поднебесный // Цветные металлы. - 1980. - №11. – С.57-59.
70. Троицкий, И.А. Metallurgiya алюминия / И.А. Троицкий, В.А. Железнов. – М.: Metallurgiya, 1984. – 400 с.
71. Основы химической технологии / И.Н. Мухленов, А.Е. Борштейн, Е.С. Тумарина, В.Д. Тамбовцева. – М.: Высшая школа, 1983. – 335 с.
72. Абрамов, В.Д. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья / В.Д. Абрамов, Г.Д. Стельмаков, И.В. Николаев. – М.: Metallurgiya, 1986. – 186 с.
73. Абрамов, В.Я. Выщелачивание алюминиевых спёков / В.Я. Абрамов, Н.А. Еремин. – М.: Metallurgiya, 1976. – 207 с.

74. Производство и применение алюмината натрия / В.Л. Райзиян, Ю.К. Власенко, Л.С. Ниссе, Н.В. Синельникова. – М.: ЦНИИ Цветметэкономки и информации, 1987. – 47 с.
75. Пат. РК № 16642. Способ получения концентрированного алюмината натрия / О.Б. Халяпина, С.Т. Акочушкова, Л.Г. Ни. - 15.12.1994.
76. Смирнов, М.Н., Цимбал, Ф.И. // Цветные металлы. -1962. -№1. – С.59-66.
77. Пономарев, В.Д. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов / В.Д. Пономарев, В.С. Сажин, Л.Г. Ни. – М.: Металлургия, 1964. – 104 с.
78. Ни, Л.Г. Физикохимия гидрощелочных способов производства глинозёма / Л.Г. Ни, Л.Г. Романов. – Алма-Ата: Наука, 1975. – 351 с.
79. Пономарев, В.Д., Садаков, Ж., Сажин, В.С. // Известия АН КазССР. Серия металлургии, обогащения огнеупоров. -1960. -Вып.1. – С.35-46.
80. Отходы производства – сырьё для получения коагулянтов / Ш. Назаров, А.К. Запольский, Х. Сафиев, У. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1992. - Т.35. -№9. – С.448-450.
81. Новый способ получения глинозёма / Ш.Б. Назаров, О.Х. Амиров, Д.Д. Рузиева [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1998. Т.12. - №1-2. – С.67.
82. Азизов, Б.С. Получение щелочного коагулянта из отходов производства алюминия / Б.С. Азизов, У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев // Международная научно-практическая конференция «Градоформирующие технологии XXI века»: Тезисы докладов. - Москва, 2001. – С.155-156.
83. Использование промышленных отходов при переработке алюминиевого сырья / Ш.Б. Назаров, А.К. Запольский, Х. Сафиев, У.М. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья. – 1992. - №5. – С.72-75.

84. Мирсаидов, У.М. Научно-практические основы производства алюминия / У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов // Фонус. – Душанбе. - 2001. - №3. - С.19-24.
85. Технологические основы производства криолитоглинозёмного концентрата из местных сырьевых материалов и отходов производства / М.М. Абдуллоев, Б.С. Азизов, Д.Р. Рузиев [и др.] // Юбилейная научно-практическая конференция, посвященная 40-летию химического факультета ТГНУ и 65-летию д.х.н., профессора Х.М. Якубова, проблеме современной химической науки и образования. - Душанбе, 1999. - С.24.
86. Физико-химические и технологические основы получения криолит-глинозёмного концентрата из местных сырьевых материалов и отходов алюминиевого производства / Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов, Д.Р. Рузиев [и др.]. - Деп. В НИИ Центре 09.11.2000 г., №56 (1364), Душанбе.
87. Технологические основы получения криолит-глинозёмного концентрата из местных сырьевых материалов и отходов производства алюминия / У. Мирсаидов, Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов [и др.] // Международная научно-практическая конференция «Производство. Технология. Экология»: Сборник трудов. - М., 2001. - С.760.
88. Кинетика процесса спекания производства криолит-глинозёмной смеси из отходов ТадАЗа и местного минерального сырья / Мирсаидов, Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов [и др.] // Международная научно-практическая конференция «Производство. Технология. Экология»: Сборник трудов. - М., 2001. - С.764.
89. Физико-химическое исследование термопрокалки криолит-гидраргиллитовой смеси / У. Мирсаидов, Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов [и др.] // Научно-практическая конференция, посвящённая 10-летию Независимости Республики Таджикистан. – Душанбе, 2001. - С.6.

90. Использование сульфатсодержащих отходов в производстве криолит-, глинозёмсодержащей смеси / Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов, Д.Р. Рузиев, Д. Лангариева // Научно-практическая конференция, посвящённая 10-летию Независимости Республики Таджикистан. – Душанбе, 2001. - С.12.
91. Утилизация техногенных минеральных ресурсов отдельных промышленных предприятий Таджикистана / Б.С. Азизов, Д. Лангариева, У.М. Мирсаидов [и др.] // Международная конференция «Горные регионы Центральной Азии. Проблемы устойчивого развития»: Тезисы докладов. - Душанбе, 1999. - С.201.
92. Кинетика выщелачивания слёка / У. Мирсаидов, Б.С. Азизов, Д.Р. Рузиев, Д. Лангариева // Научно-практическая конференция. - Душанбе, Институт химии. - 2001.
93. Физико-химические и технологические основы получения криолит-глинозёмного концентрата из местных сырьевых материалов и отходов алюминиевого производства / У. Мирсаидов, Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов, Д.Р. Рузиев // Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических и геологических наук. – 2001. -№1. - С.133-141.
94. Получение криолит-глинозёмной смеси из отходов производства алюминия и местного минерального сырья / Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов, Д.Р. Рузиев, Д. Лангариева // Научно-практический семинар «Внедрение разработок учёных Таджикистана в промышленность»: Сборник трудов. - Душанбе, 2001. - С.91.
95. Кинетика процесса термопрокалки производства криолит-глинозёмной смеси из отходов ТадАЗа и местного минерального сырья / У. Мирсаидов, Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов [и др.] // Международная научно-практическая конференция «Производство. Технология. Экология»: Сборник трудов. – М., 2001. - С.764-766.

96. Термодинамические расчёты спекательного способа получения криолит-глинозёмного концентрата из местного алюмофторсодержащего сырья и отходов алюминиевого производства / И.Б. Шаймурадов, Д.Р. Рузиев, Ф.И. Шаймурадов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. - Т.48. - №8. – С.76-81.
97. Рузиев, Д.Р. Пути снижения влияния отходов шламового поля Таджикского алюминиевого завода на химический состав подземных вод / Д.Р. Рузиев, Ф.И. Шаймурадов // Региональный научно-практический журнал «Водные ресурсы Центральной Азии». -2005. - Т.2. - №2. – С.105-110.
98. Шерматов, Н. О математическом моделировании технологического процесса получения криолит-глинозёмного концентрата / Н. Шерматов, Д.Р. Рузиев, Ф.И. Шаймурадов // Доклады АН Республики Таджикистан. –2005. - Т.48. - №2. – С.58-64.
99. Кинетика процесса получения криолит-глинозёмного концентрата из местного минерального сырья и отходов алюминиевого производства спекательным способом / Д.Р. Рузиев, Ф.И. Шаймурадов, И.Б. Шаймурадов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. - Т.48. - №2. – С.65-68.
100. Новоселова, О.А. Образование и накопление золошлаковых отходов на тепловых угольных электростанциях в Российской Федерации / О.А. Новоселова, Ю.К. Целыковский // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. - 2013. - №1(28). - С.68-79.
101. Владимирова, Е.А. Перспективы использования зол и шлаков ТЭС Свердловской области / Е.А. Владимирова, В.М. Уфимцев // Проблемы экологии и охраны окружающей среды. - Екатеринбург: УПИ, 1996. - С.15-16.
102. Эффективные направления крупномасштабного использования золошлаковых отходов / В.В. Бирюков, С.Е. Метелев, В.В. Сиротюк,

- В.Р. Шевцов // Сибирский торгово-экономический журнал. - 2008. - №7. - С.66-70.
103. Сайбулатов, С.Ж. Ресурсосберегающая технология керамического кирпича на основе зол ТЭС / С.Ж. Сайбулатов. - М.: Стройиздат, 1990. - 248 с.
104. Пирометаллургическая технология, как эффективный способ утилизации золошлаковых отходов и безотходного сжигания различных типов твёрдого топлива / А.А. Комков, А.В. Баласанов, Л.И. Дитятковский [и др.] // Уголь. - 2013. - №9(1050). - С.65-70.
105. Колмогорцев, Б.В. К вопросу переработки и утилизации золошлаковых отходов / Б.В. Колмогорцев // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. - 2013. - №3. - С.2-16.
106. Технология получения минеральных волокон путём утилизации золошлаковых отходов и отходов горючих сланцев / Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, О.Г. Волокитин, С. Волланд // Стекло и керамика. - 2011. - №8. - С.3-5.
107. Денисов, В.В. Использование золошлаковых отходов в мелиоративном и водохозяйственном строительстве / В.В. Денисов, А.М. Васильев // Мелиорация и водное хозяйство. - 2013. - №3. - С.44-46.
108. Целыковский, Ю.К. Организация при угольных ТЭС производства безобжигового зольного песка - эффективное направление расширения использования золошлаковых отходов ТЭС России / Ю.К. Целыковский, Л.Ю. Ерихемзон // Энергетик. - 2013. - №8. - С.26-28.
109. Васильев, А.М. Перспективные направления утилизации крупнотоннажных отходов энергетических предприятий и углеобогачительных фабрик / А.М. Васильев, В.В. Денисов // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия технические науки. - 2012. - №2. - С.105-108.

110. Седых, В.И. Выплавка чугуна из золошлаковых отходов ТЭС и отходов алюминиевого производства / В.И. Седых, С.А. Соболев, В.В. Власова // Вестник Иркутского государственного технического университета. - 2007. - Т.29. - №1. - С.6-9.
111. Пат. 2225475 РФ. Способ улавливания с поверхности водоема плавающих полых зольных микросфер и устройство для его осуществления / А.С. Струков, К.В. Еремин. - Оpubл. 10.03.2004.
112. Самороков, В.Э. Использование микросфер в композиционных материалах / В.Э. Самороков, Е.В. Зелинская // Вестник Иркутского государственного технического университета. - 2012. - Т.68. - №9. - С.201-205.
113. Деева, А.С. Исследование применимости отходов топливно-энергетического комплекса при производстве цемента // А.С. Деева, Е.С. Чиканова // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия технические науки. - 2013. - №2(171). - С.86-89.
114. Жуков, С.В. Зола в дорожном строительстве / Ориентированные фундаментальные исследования – основа модернизации и инновационного развития архитектурно-строительного и дорожно-транспортного комплексов России / С.В. Жуков, М.А. Ращупкина // 66-я Международная научно-практическая конференция ФГБОУ ВПО СибАДИ. -Омск: Сибирская государственная автомобильно-дорожная академия, 2012. - С.214-216.
115. Борисенко, Л.Ф. Перспективы использования золы угольных тепловых электростанций / Л.Ф. Борисенко, Л.М. Делицын, А.С. Власов. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2001. - 68 с.
116. Пат. 2200708 РФ, МПК⁷ С 01 F 7/38. Способ получения глинозема / В.В. Лупин, Б.В. Козлов. - № 2000117701/12; Заявл. 04.07.2000; Оpubл. 20.03.2003.

117. Пат. 2389682 РФ. Способ восстановления кремнезёма и глинозёма из летучей угольной золы /Ц. Квин, С. Гу. - № 2007144573/15; Заявл. 16.08.2007; Оpubл. 27.07.2009.
118. Пат. 2261841 РФ, МПК⁷ С 01 В 33/18. Способ гидрохимического получения высокодисперсного диоксида кремния из техногенного кремнийсодержащего сырья / В.Б. Борбат, Л.Н. Адеева, Ю.Л. Михайлов, Э.О. Чариков, Г.Л. Пашков, А.Г. Аншиц. - № 2004109475/15; Заявл. 29.03.2004; Оpubл. 10.10.2005.
119. Пат. 98113521 РФ, МПК⁷ С 01 F 7/38. Способ выделения глинозёма и кремнезёма / Ш. Нехари, Ч. Горин, И. Лин, А. Беркович. - № 98113521/12; Заявл. 15.07.1998; Оpubл. 20.06.2000.
120. Ноу-хау: угольная зола навсегда решит проблему источников глинозёма для Китая [Электронный ресурс]. Ukrbascompany: 10.02.2011/ Режим доступа: http://ukrbascompany.at.ua/news/10_02_2011_nou_khau_ugolnaja_zola_navsegda_reshit_problemu
121. Китай добился успеха в производстве глинозёма из угольной золы [Электронный ресурс]. Информационно-аналитический центр «МИНЕРАЛ», 2014: режим доступа: <http://www.mineral.ru/News/35022.html>
122. Целиковский, Ю.К. Опыт промышленного использования золошлаковых отходов ТЭС / Ю.К. Целиковский // Новое в российской энергетике. - Энергоиздат, 2000. - №2. - С.22-31.
123. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна / С.И. Арбузов, В.В. Ершов, А.Л. Поцелуев [и др.]. - Кемерово, 1999. - 248 с.
124. Бакулин, Ю.И. Золото и платина в золошлаковых отходах ТЭЦ г. Хабаровска / Ю.И. Бакулин, А.Л. Черепанов / Руды и металлы. - 2002. - №3. - С.60-67.
125. Леонов, С.Б. Промышленная добыча золота из золошлаковых отвалов тепловых электростанций / С.Б. Леонов, К.В. Федотов, А.Е. Сенченко // Горный журнал. - 1998. - №5. - С.67-68.

126. Сорбция тяжелых металлов зольными уносами от сжигания угля на ТЭС// Химия твердого топлива. - 1990. - №5. - С.23-27.
127. Угольная база России. Основные закономерности углеобразования и размещения угленосности на территории России. - М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2004. - Т.6. - 439 с.
128. Юдович, Я.Э. Элементы-примеси в ископаемых углях / Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис, В.Л. Мерц. – Л.: Наука, 1985. - 230 с.
129. Юдович, Я.Э. Золото в углях / Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис // Литогенез и геохимия осадочных формаций Тимано-Уральского региона. - Сыктывкар, 2003. - №5. - С.80-109.
130. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России: Справочник. - М.: Недра, 1996. - 238 с.
131. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР / Геохимия элементов / В.Р. Клер, Г.Л. Волкова, Е.М. Гурвич [и др.]. -М.: Наука, 1987. - 239 с.
132. Крапивенцева, В.В. Металлоносность углей Приамурья / В.В. Крапивенцева // Тихоокеанская геология. -2005. -Т.24. -№1. - С.73-84.
133. Середин, В.В. Au-PGE- минерализация на территории Павловского буро-угольного месторождения, Приморье / В.В. Середин // Геология рудных месторождений. - 2004. - Т.46. - №1. - С.43-73.
134. Середин, В.В. Редкоземельные элементы в гуминовом веществе металлоносных углей / В.В. Середин, М.Я. Шпирт // Литология и полезные ископаемые. - 1999. - №3. - С.281-286.
135. Степанов, В.Л. Благородные металлы в угольных месторождениях Сибири и Дальнего Востока / В.Л. Степанов // Руды и металлы. - 2005. - №3. - С.67-74.
136. Целиковский, Ю.К. Некоторые проблемы использования золошлаковых отходов ТЭС в России / Ю.К. Целиковский //Энергетик. - 1998. - №7. - С.29-34.

137. Шпирт, М.Я. Безотходная технология. Утилизация отходов добычи и переработки твёрдых горючих ископаемых / М.Я. Шпирт. -М.: Недра, 1986. - 254 с.
138. Компоненты зол и шлаков ТЭС / Л.Я. Кизильштейн, И.В. Дубов, А.П. Шпицгауз, С.Г. Парада. - М.: Энергоатомиздат, 1995. - 176 с.
139. Способ совместной переработки каолиновых сиаллитов месторождения Зидды и отходов шламовых полей ГУП «ТАЛКо» / Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов, Дж.Р. Рузиев [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2015. – Т.58. - №11. – С.1024-1028.
140. Совместная переработка глинозёмсодержащего сырья с отходами шламового поля алюминиевого производства / Х. Курбонова, П.Т. Салимова, А.Х. Сафиев [и др.] // Научная конференция «Современные проблемы естественных и социально-гуманитарных наук», посвященная 10-летию Научно-исследовательского института Таджикского национального университета (ТНУ). – Душанбе, 2014. - С.181-183.
141. Курбонова, Х. Физико-химические основы совместной переработки каолиновых сиаллитов с отходами производства алюминия / Х. Курбонова, А.Х. Сафиев, Дж.Р. Рузиев // Научно-теоритическая конференция профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященная «700-летию Мир Саида Али Хамадони», «Году семьи» и Международному десятилетию действия «Вода для жизни» 2005-2015 г. - Душанбе, 2015. - С.527-528.
142. Курбонова, Х. Совместная переработка каолиновых сиаллитов месторождения Зидды и отходов шламовых полей алюминиевого производства / Х. Курбонова, А.Х. Сафиев, Дж.Р. Рузиев // Республиканская конференция «Состояние химической науки и её преподавание в образовательных учреждениях Республики Таджикистан». – Душанбе, 2015. – С.75-78.

143. Математическое моделирование спекательного способа получения глинозёма и криолита из каолиновых сиаллитов месторождения Зидды и отходов шламовых полей алюминиевого производства / Н. Шерматов, Х. Курбонова, А.Х. Сафиев, Дж.Р. РузиевР. // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. - 2015. - №1/5(188). – С.150-153.
144. Курбонова, Х. Получение криолит-глинозёмной смеси из каолиновых сиаллитов месторождения Зидды и глинозём-фторсодержащих отходов производства алюминия / Х. Курбонова, А.Х. Сафиев, Дж.Р. Рузиев // Республиканская научно-теоритическая конференция профессорского-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященная 25-летию Государственной независимости Республики Таджикистан. – Душанбе, 2016. - С.568-569.
145. Термодинамика процесса совместной переработки золы, золошлаков и фторсодержащих отходов шламового поля алюминиевого производства / Х.Р. Курбонова, А.Х. Сафиев, Дж.Р. Рузиев, К.Дж. Суяров // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. – 2018. - №2. – С.141-147.
146. Курбонова, Х.Р. Совместная переработка золей углей Таджикистана с отходами производства алюминия / Х.Р. Курбонова, А.Х. Сафиев, Дж.Р. Рузиев // II Международная научная конференция «Химия алифатических и циклических производных глицерина и аспекты их применения», посвященная 75-летию памяти д.х.н., профессора, члена-корреспондента АН РТ Бури Хакимовича Кимсанова. – Душанбе, 2016. - С.96-98.
147. Курбонова, Х.Р. Технологические аспекты переработки золы отходов производства алюминия / Х.Р. Курбонова, А.Х. Сафиев, Дж.Р. Рузиев // Республиканская научно-теоретическая конференция профессорского-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященная «20-

летию годовщины Дня национального единства» и «Году молодёжи». – Душанбе, 2017. - С.73.

148. Курбонова, Х. Выщелачивание алюминатно-фторидсодержащего спекса / Х. Курбонова, А.Х. Сафиев, П.Т. Салимова // Республиканская научно-теоритическая конференция профессорского-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященная «20-летию годовщины Дня национального единства» и «Году молодёжи». – Душанбе, 2017. – С.74.
149. Курбонова, Х.Р. Комплексная принципиальная технологическая схема совместной переработки каолиновых силлитов и золы углей с отходами шламовых полей алюминиевого производства спекательным способом / Х.Р. Курбонова, А.Х. Сафиев, П.Т. Салимова // Научно-практическая конференция «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». – Душанбе, 2017. - С.13-15.
150. Курбонова, Х.Р. Физико-химические основы совместной переработки золы углей с углерод-фторсодержащими отходами производства / Х.Р. Курбонова, А.Х. Сафиев, Дж.Р. Рузиев // Научно-практическая конференция «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». –Душанбе, 2017. - С.15-17.
151. Физико-химические и технологические основы переработки золы углей Таджикистана с отходами производства алюминия / Х.Р. Курбонова, А.Х. Сафиев, Дж.Р. Рузиев, Р.С.Рафиев// Доклады Академии наук Республики Таджикистан. - 2018. – Т.61. - №1. - С. 59-64.

ПРИЛОЖЕНИЕ

фторидный раствор подвергали карбонизации углекислым газом в течении 12 минут при 25-30 °С.

Полученную криолит-гидраргиллитовую смесь после отделения от маточного содового раствора фильтрованием, прокаливали при 550-600 °С в течение 90 минут.

В результате проведенных испытаний, из 10 кг шихты состава: 3 кг сиаллит месторождения «Зидды», 5кг шлама газоочистки и 2 кг минералов шайрерита, буркеита образующиеся при упаривании и охлаждении растворов шламовых полей ГУП «ТалКо» по предложенному способу, было получено 3,5 кг криолит-глиноземного концентрата содержащего: 35 % глинозема, 50 % криолита и 15% фторида натрия.

От Государственного учреждения «Научно-Исследовательский Институт Metallургии» Государственного унитарного предприятие «Таджикская алюминиевая компания»:

заместитель директора
ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо»
по научной работе, к.х.н.

Бобоев Х.Э.

старший научный сотрудник лаборатории
экологических исследований и
комплексной переработки отходов
ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо», к.т.н.

Айматов У.А.

инженер–технолог лаборатории
переработки и использования
местного глинозем и углеродсодержащего
сырья ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо»

Каримов Н.

От Научно-Исследовательского Института Таджикского Национального Университета

главный научный сотрудник
лаборатории «Минерально-сырьевые
ресурсы и экологические проблемы»
НИИ ТНУ, д.т.н, доцент

Рузиев Д.Р.

ведущий научный сотрудник
лаборатории « Минерально-сырьевые
ресурсы и экологические проблемы»
НИИ ТНУ, к.т.н

Сафиев А.Х.

соискатель в лаборатории
«Минерально-сырьевые
ресурсы и экологические проблемы»
НИИ ТНУ

Курбонова Х.Р.