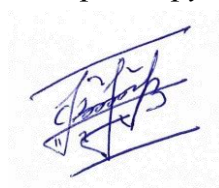


**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ИНСТИТУТ ВОДНЫХ ПРОБЛЕМ, ГИДРОЭНЕРГЕТИКИ И ЭКОЛОГИИ**

УДК 546.621:504.001

На правах рукописи



МИРЗОЗОДА Фарход Баходур

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПУТЁМ
ПЕРЕРАБОТКИ ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И
ШЛАМОВЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата технических наук
по специальности 05.17.00 – Химическая технология
(05.17.01 – технология неорганических веществ)

Научный руководитель:

к.т.н., академик Инженерной академии
Таджикистана, академик Международной
академии минеральных ресурсов
Российской Федерации
Азим Иброхим

Душанбе – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Перечень сокращений и (или) условных обозначений.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	8
ГЛАВА 1. СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И ШЛАМОВЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ (Обзор литературы).....	13
1.1. Общая характеристика алюмосодержащих руд и шламовых отходов алюминиевой промышленности.....	13
1.2. Кислотное разложение алюможелезистых руд и шламовых отходов производства алюминия.....	24
1.3. Переработка глиноземсодержащих руд сухим щелочным методом.....	36
1.4. Применение шламовых отходов производства алюминия в металлургии, строительстве и в качестве сорбента как способ повышения экологического уровня производства.....	48
1.5. Заключение по первой главе и выбор направления исследований.....	58
ГЛАВА 2. ГЕОЛОГО-ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МУСКОВИТСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ.....	61
2.1. Геолого-экологические характеристики алюминийсодержащего сырья - мусковита месторождения Курговат.....	61
2.2. Основные свойства мусковита и ставролита.....	63
2.3. Фракционирование и химический анализ технологической пробы ставролитовых и мусковитовых минералов.....	65
2.4. Фракционирование, физико-химические исследования объединённой пробы мусковитсодержащих минералов и шламовых отходов производства алюминия.....	72
2.5. Заключение по второй главе	80
ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПУТЁМ ПЕРЕРАБОТКИ КОНЦЕНТРАТА ИЗ ОБОГАЩЁННОГО МОНОМЕНЕРАЛА МУСКОВИТА И ОТХОДОВ	

ШЛАМОВОГО ПОЛЯ ГУП «ТАЛКО»	82
3.1. Методы физико-химического анализа алюмосодержащего сырья - мусковита месторождения Курговат Республики Таджикистан....	82
3.2. Технологический процесс совместной переработки алюмосодержащего мономинерала мусковита и отходов шламового поля ГУП «ТАЛКО» солянокислотным способом.....	83
3.3. Технология получения глинозёма и побочных продуктов из мусковитсодержащих минералов спекательным методом.....	98
3.4. Технология получения смешанного алюможелезного коагулянта из местного алюмосодержащего сырья и отходов шламовых полей ГУП «ТАЛКО» для очистки сточных вод.....	123
3.5. Заключение по третьей главе.....	131
ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	134
4.1. Принципиальная технологическая схема кислотной переработки мусковитсодержащего концентрата и отходов шламового поля ГУП «ТАЛКО».....	134
4.2. Принципиальная технологическая схема получения глинозема из мусковитсодержащего мономинерала спекательным способом.....	135
4.3. Принципиальная технологическая схема получения коагулянта $Al_2(SO_4)_3$ из местного алюмосодержащего сырья и отходов шламового поля ГУП «ТАЛКО».....	137
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	140
Рекомендации по практическому использованию результатов.....	140
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	141
Список научных публикаций соискателя учёной степени по теме диссертации.....	158
ПРИЛОЖЕНИЯ	161

Перечень сокращений и (или) условных обозначений

ГУП «ТАЛКО»	Государственное	Унитарное	Предприятие
	«Таджикская алюминиевая компания»		
РФА	Рентгенофазовый анализ		
КГК	Криолит-глинозёмный концентрат		
СНГ	Содружество Независимых Государств		
ГОК	Горно-обогатительный комбинат		
КГС	Криолит-гидраргиллитовой смесь		
АЖК	Алюмо-железосодержащий коагулянт		

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Устойчивое развитие хозяйственной деятельности Таджикистана вызывает необходимость увеличения потребления материалов и сырья, в частности, глинозёма – исходного сырья для получения чистого алюминия, а также его соединений. В алюминиевом производстве высококачественные бокситы являются основным и базовым сырьём. Для этого сырья разработаны достаточно простые в исполнении и экономичные методы переработки, одним из которых можно назвать метод Байера. Тем не менее, необходимость производственного алюминия и различных соединений, в состав которых входит алюминий, из года в год продолжают увеличиваться, но при этом определённая ограниченность алюмосодержащего сырья – бокситов обусловили необходимость поиска и использования альтернативных источников, среди которых находятся другие виды сырья, содержащие глинозём.

В мировом масштабе усиленное развитие алюминиевой промышленности несомненно, приведёт к истощению имеющихся в месторождениях богатого бокситосодержащего сырья, которое является основной сырьевой базой получения различных глинозёмсодержащих материалов и технического глинозёма. Поэтому усилия исследователей из экономически развитых государств направлены на изучение и разработку новых безотходных технологических решений по извлечению глинозёма из состава глинозёмсодержащего сырья, удовлетворяющих также защите природной среды, также исследователи проводят поисковые исследования для переработки нетрадиционного сырья, включая каолиновые глины, алуниты, нефелины и другие, которые широко представлены в месторождениях Республики Таджикистан в значительных количествах.

Истощение запасов природных минеральных ресурсов вызывает проблемы ресурсосбережения. С экологической точки зрения организация любого производства в идеале предполагает использование отходов и побочных продуктов от одного предприятия к другому или же возврат полупродуктов в цикл производства. Экологические задачи, как и задачи ресурсосбережения, во многом совпадают, и их можно рассматривать в

качестве единой глобальной ресурсно-экологической задачи. Следовательно, утилизация отходов промышленности представляет собой сложную комплексную ресурсно-экологическую проблему [1].

В последнее время в связи с высоким темпом роста народонаселения, строительство городов и развития промышленности значительно возрастает потребность в питьевой и технической воде. При использовании всех видов воды, практически во всех случаях проводится её осветление и обесцвечивание с применением коагулянтов. Наиболее распространённым коагулянтом, используемым в практике водоподготовки, остаётся сернокислый алюминий. Его извлекают из дорогой технической гидроокиси алюминия, идущей для производства металлического алюминия. Выпуск сернокислого алюминия ограничен в связи с дефицитом сырья – гидрата окиси алюминия для его изготовления. Для обеспечения народного хозяйства коагулянтами потребуются расширить их ассортимент.

Степень изученности научной темы. На сегодняшний день одним из перспективных видов сырья для получения глинозёма являются нефелиновые сиениты, метаморфические слюдистые сланцы, в составе которых имеются алюмосодержащие мономинералы ставролита и мусковита, крупные массивы которых разведаны в отдельных районах страны.

В качестве технологически более выгодного сырья для получения глинозёма, по сравнению с нефелиновым сиенитом можно использовать широко распространённые на территории Северного и Западного Памира метаморфические слюдистые сланцы. Показано, что для получения алюминия более привлекательным видом исходного сырья являются кристаллические сланцы с высоким содержанием глинозёма, в составе которых имеются значительные содержания хлоритоидов, ставролитов и мусковитовых слюд, представленные в разрезах месторождений в виде мощных горизонтов. Из этого вида сырья – хлоритоидов, ставролитов и мусковитовых слюд возможно извлечение мономинералов с высокими содержаниями оксида алюминия в пределах от 34.6 до 45.9% [2].

Наличие огромных запасов алюминийсодержащего сырья в нашей стране ставит, в первую очередь, задачи учёным и работникам промышленных

отраслей по решению актуальных научно-технических задач по освоению производства отечественного продукта - глинозёма. Поэтому работа посвящена исследованию технологии получения глинозёма из мусковитсодержащих пород месторождения Курговат Республики Таджикистан.

Проведение исследований по комплексной переработке местных алюминийсодержащих материалов – мусковитов, ставролитов и кристаллических сланцев, а также из шламовых отходов ГУП «ТАЛКО», показали, что выход конечного продукта - глинозёма достаточно высок и составляет 34-50%, и эти материалы являются экономически более выгодным сырьём для получения алюминия и попутных продуктов данного производства – строительных материалов, эмалей, жидкого стекла, коагулянтов и других. Тогда как из нефелиновых сиенитов Таджикистана возможно извлечение глинозёма в количествах не более 21.7% [2].

Учитывая наличие в Таджикистане сырья, содержащего глинозём и карбонат кальция, перед нами была поставлена задача разработать технологию спекательного (агломерационного) метода получения глинозёма из глинозёмсодержащего концентрата, который используется для получения алюминия. В повышении эффективности производства алюминия важными аспектами являются рациональное природопользование и ресурсосбережение, которые должны определяться разработкой комплексных методов утилизации шламов производства алюминия [3]. Поэтому комплексная переработка глинозёмсодержащего сырья спекательным методом представляется целесообразной, поскольку её осуществление не влечёт за собой существенных финансовых затрат.

Связь исследований ТАЛКО с программами, проектами и научными темами. Работа планируется в рамках Программы ускоренной индустриализации Республики Таджикистан на 2020-2025 годы, Программы среднесрочного развития Республики Таджикистан на 2021-2025 годы и др. Реализация этих программ обеспечит реализацию главного документа страны Стратегии развития Республики Таджикистан на период до 2030 года, согласно которой Таджикистан перейдет от аграрно-индустриальной модели к индустриально-аграрной модели развития.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью настоящей работы являлось исследование технологических основ совместной переработки глинозёмсодержащего сырья и шламовых отходов производства алюминия для получения полезных компонентов.

Задачи исследования:

- изучение химического и минералогического составов алюмосодержащего сырья;
- получение из метаморфических слюдистых сланцев, обогащённых мусковитсодержащих минералов;
- поиск оптимальных условий получения глинозёма с применением различных восстановителей, исследование кинетики и фаз при кислотном и спекательном способах разложения мусковитсодержащего минерала;
- изучение свойств и коагулирующей способности полученного алюможелезосодержащего коагулянта, установление области применения этого продукта для природных вод, санитарно-гигиеническая оценка и разработка рекомендации по его использованию;
- разработка принципиальных технологических схем совместной переработки мусковитсодержащего концентрата и шламов кислотным и спекательным способом и получение стройматериалов и глинозёма;
- подготовка технологии разложения алюмосодержащего сырья и шламовых отходов для получения сернокислого алюминия - коагулянта для очистки вод.

Объектом исследования являлось получение полезных компонентов (глинозёма, различных коагулянтов, вяжущих строительных материалов и др.) различными способами переработкой алюмосодержащего сырья и отходов шламового поля ГУП «ТАЛКО».

Предметом исследования является получение полезных компонентов путём переработки глинозёмсодержащего сырья и шламовых отходов производства алюминия.

Методы исследования: физико-химический анализ, кислотный, соляно-кислотный и спекательный способы разложения полезных компонентов из глинозёмсодержащего сырья и отходов шламового поля ГУП «ТАЛКО».

Этапы исследования:

- установление химико-минералогических характеристик рассматриваемого алюмосодержащего сырья методом РФА, вычисление кинетических параметров для каждой из химических реакций, протекающих при кислотном разложении и спекании рассматриваемого алюмосодержащего сырья;

- установление оптимальных параметров переработки исходного сырья, для обеспечения более высокого извлечения компонентов в зависимости от различных химических и технологических факторов;

- разработка технологических схем с целью оптимизации получения востребованных конечных продуктов (глинозёма, вяжущих строительных материалов, коагулянтов и других) из отходов шламовых полей ГУП «ТАЛКО» и глинозёмсодержащих материалов с использованием различных методов переработки (кислотного, спекательного, солянокислотного методов).

Информационная база исследования включает поиск научных статей в научных журналах через информационные международные системы. Особое внимание уделено использованию сети Интернет и поиску электронных научных материалов. Диссертационное исследование в основном было выполнено в Институте водных проблем, гидроэнергетики и экологии Национальной академии наук Таджикистана. Институт располагает всеми необходимыми приборами и оборудованием, которые были использованы нами при проведении исследований.

Научная новизна исследования:

- исследованы кинетические процессы, происходящие при солянокислотном разложении и спекании мусковитсодержащих минералов;

- изучен химизм получения криолит-глинозёмного концентрата (КГК) спеканием и кислотным разложением с использованием шламовых отходов и мусковитсодержащих минералов;

- изучено получение комплексного алюможелезного коагулянта, показывающего эффективность при очистке вод из шламовых отходов и мусковитсодержащих минералов;

- разработаны технологии получения КГК, комплексного алюможелезного коагулянта и глинозёма методами спекания и кислотного разложения из алюмосодержащего сырья и мусковитовых минералов.

Теоретические основы и научно-практическая значимость исследования базируются на основных законах физической химии; достоверность сделанных выводов и представленных рекомендаций подтверждена публикациями в рецензируемых журналах и многочисленными обсуждениями на конференциях различного уровня.

Практическая значимость исследования заключается в том, что разработанные впервые спекательные и кислотные методы для разложения местных обогащённых мусковитсодержащих минералов и отходов шламовых полей ГУП «ТАЛКО» позволяют получить широкий спектр продуктов помимо основного продукта – глинозёма, среди которых нужно назвать КГК, строительные материалы, коагулянты и др.

Положения, выносимые на защиту:

- итоги работ по кинетике солянокислотного разложения и спеканию мусковитсодержащего минерала;

- итоги работ по разложению мусковитового сырья с получением глинозёма;

- итоги работ по выяснению физико-химических свойств и состава мусковитового сырья и продуктов его разложения;

- итоги работ по разложению шламовых отходов и алюмосодержащих руд с получением смешанного алюможелезного коагулянта, применяемого в очистке вод;

- итоги работ по разработке усреднённой технологии совместного разложения шламовых отходов и мусковитового сырья спеканием и кислотным разложением для получения ценных продуктов – стройматериалов и глинозёма;

- итоги работ по разработке технологии получения сульфата алюминия – классического коагулянта из шламовых отходов и алюмосодержащего сырья.

Степень достоверности результатов. Результаты исследования, основные выводы и положения диссертации подтверждаются необходимым количеством полученных автором экспериментальных данных, а также тождественностью и сопоставимостью результатов теоретических и экспериментальных исследований, которые были получены на сертифицированном лабораторном оборудовании с использованием различных современных физико-химических методов.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 05.17.01. В частности,

- исследование влияния химико-технологических процессов и продуктов химической промышленности на окружающую среду в естественных условиях;

- исследования в области экологической безопасности химической отрасли, принципы и механизмы системного экологического мониторинга, аналитического контроля в химических отраслях промышленности;

- химико-технологические процессы производства продуктов и способы управления этими процессами;

- научное обоснование и разработка технологических схем малоотходного и безотходного производства химических продуктов и веществ.

Диссертационная работа по главам 2-4, параграфам 2.1-2.5, 3.1-3.5 и 4.1-4.4 – соответствует паспорту специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Личный вклад соискателя. Автор диссертационного исследования персонально сформулировал цели, задачи, методы исследования и пути их решения. Весь спектр экспериментальных данных в диссертации, анализ и обобщение

ние результатов экспериментов, формулирование основных выводов и положений диссертации получены и сделаны лично автором или при его непосредственном участии.

Апробация результатов диссертации. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на: Международной научно-практической конференции «Science and practice implementation to modern society» (Манчестер, Англия, 2021), научно-практической конференции XVII Нумановские чтения «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI века» (Душанбе, 2022), республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы и перспективы развития естественных и точных наук» (Душанбе, Филиал МГУ им. М. В. Ломоносова в г. Душанбе, 2023), XXVI Всероссийской научно-практической конференции «Стратегии развития и совершенствования науки и образования в новой реальности» (Россия, 2023).

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации опубликованы 10 статей, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан, 5 статей в материалах международных и республиканских конференций. Получен 1 Малый патент Республики Таджикистан.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики исследования, 4-х глав, заключения и списка использованной литературы, включающего 156 наименований. Диссертация изложена на 161 страницах текста компьютерного набора, иллюстрирована 31 рисунками и 20 таблицами.

ГЛАВА 1. СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И ШЛАМОВЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ (Обзор литературы)

1.1. Общая характеристика алюмосодержащих руд и шламовых отходов алюминиевой промышленности

В последние несколько десятилетий учёные направляют значительные усилия и развивают деятельность, направленную на интенсификацию технологических основ переработки алюмосодержащих материалов с высокими содержаниями силикатов, особенно комплексной их переработки, исследуя нефелиновые материалы, алуниты, каолиновые глины, минеральные составляющие углей и других, для получения целевых продуктов, среди которых важными являются оксиды и соли алюминия, сульфаты калия, сырьё для получения цемента, редких металлов и других продуктов [1-4].

В различных рудах и породах алюминий встречается в значительном количестве различных минералов. В наши дни известны и используются свыше 220-250 алюминийсодержащих минералов, среди которых алюмосиликатными минералами являются свыше 40%. Наиболее известными и распространёнными алюмосиликатами являются полевые шпаты, особенно альбит ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) и ортоклаз ($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$), которые входят в состав большинства магматических пород. Кроме того, алюмосиликаты, такие как кианиты, нефелины, лейциты и другие, имеют промышленное значение.

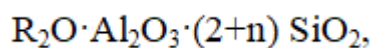
Также алюмосиликаты первичного происхождения (в частности, это относится к полевым шпатам), при разрушении способны образовывать значительные количества так называемых вторичных пород, в которых имеются значительные количества алюминия, среди этих пород необходимо назвать такие, как каолиновые породы, бокситовые, алунитовые и некоторые другие.

Нефелины. К нефелиновым породам отнесены породы, в которых нефелиновый минерал представлен порообразующим минералом, также минерал нефелин является составной частью различных пород – это

нефелиновые сиениты, уртиты, нефелиновые базальты, то есть щелочных магматических пород с низкими содержаниями кремнезёма. Соответственно, учёными рассматривается переработка нефелиновых сиенитов, как щелочных пород, они считаются перспективным источником сырья для алюминиевой промышленности. Такой вид сырья, как нефелиновые сиениты, широко представлен в месторождении Турпи, расположенном на территории Республики Таджикистана, впервые этот вид сырья был обнаружен в данном месторождении А. Г. Ивановым в 1944 г. основными порообразующими минералами нефелиновых сиенитов являются нефелин, амфибол, лепидомилан, альбит, микроклин, Вторичными минералами нефелиновых сиенитов являются содалиты, либнериты, канкриниты и другие. И если содержание полевых шпатов в нефелиновых сиенитов практически постоянно, то содержания других минералов может колебаться. Так, в руде содержание полевых шпатов (представленных альбитом, микроперитом, микроклином) достигает 51-58%, далее в порядке убывания следуют: нефелины (20-26%), лепидомеланы, представляющие разновидности биотитов (5-18%), кальциты и канкриниты, содержание которых колеблется в пределах 3-7%.

Содержание главного компонента – глинозёма и нефелиновых сиенитов находится в прямой зависимости от содержания фельшпатоидов и полевых шпатов.

Нефелин-сиенит имеет сложную химическую формулу:



в которой: R – это натрий или калий, $n = 0-2$.

Нефелин представлен кристаллической решёткой с гексагональной пространственной структурой. Оптические свойства нефелина: одноосный, отрицательный, погасание прямое, удлинение отрицательное, двупреломление слабое, удельный вес нефелина 2.6 г/см^3 , значения показателей преломления: (ng) в диапазоне 1.532-1.547; (np) в диапазоне 1.529-1.542; достаточно твёрдый, показатель твёрдости равен 5-6.

Согласно данным работ [5, 6], разложение нефелина происходит достаточно быстро в минеральных кислотах, в некоторых органических кислотах, и для разложения нефелина не нужно использовать высокотемпературные режимы разложения, он начинает разлагаться при 25°C. При нагревании распад нефелина значительно ускоряется. Холодная вода отрицательно воздействует на разложение, оно практически не происходит. В процессе кипячения нефелина в воде водородный показатель (рН) раствора переходит в щелочную область, особенно это проявляется при переработке мелкоразмолотого нефелина. Также разложение нефелина возможно в высококонцентрированных щелочных растворах с введением в процесс реагентов, например, СаО. Высокое давление и высокий температурный режим 250-300°C способствуют разложению нефелина.

Нефелин - это сложное комплексное сырьё, имеет сложный химический состав и включает различные минералы, при его разложении получают прежде всего это глинозём, поташ, сода, сернокислый алюминий (коагулянт), сернокислый калий и натрий, вяжущие составы для строительной индустрии и ряд других, которые востребованы в народнохозяйственном комплексе. Реализованы технологии переработки концентратов нефелина в промышленных масштабах, которые получены из хвостов обогащения руд Хибинского массива пород Кольского полуострова, где добываются апатит-нефелиновые руды, а также разрабатываются и перерабатываются руды Тежсарского месторождения, представленные лейцитовыми порфиритами, крупнозернистыми нефелинами, и руды Кия-Шалтырского месторождения, в составе которых находятся уртиты – высококачественные нефелиновые руды.

На территории СНГ месторождения представлены достаточно широко, многие из них представляют перспективность для промышленного использования и переработки, среди месторождений известными и разрабатываемыми являются: месторождения Андрюшкино и Тулузоль (Вост. Сибирь), Медведкино (Пермский край), Кургусуль (Хакасия), Горячегоorsk (Красноярский край). Аналогичные руды представлены в Кубасадырском

месторождении (Центральный Казахстан) и в Республике Таджикистан это Турпинское месторождение [1-9]. В месторождения Турпи в нефелиновых породах преобладающими являются бокситовые породы, с меньшими запасами глинозёмсодержащих минералов, но в них содержится ряд других ценных материалов – оксиды калия и натрия.

Алуниты. Основными минералами алунитовых пород являются алюминиевые квасцы с химической формулой $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$, которые могут одновременно с калием содержать и натрий [10, 11].

Так как в составе алунитов имеются сульфатные группы, то этот вид сырья перспективно перерабатывать на основании сернокислотного способа переработки. В составе минерала алунита находятся основные сульфаты алюминия, а также сульфаты трёхвалентного железа, имеющие тригональные кристаллические решётки, в которых металлы имеют валентность (+1) или (+2). По химическому составу алуниты представлены следующими соединениями: Al_2O_3 – 37.7%, SO_3 – 38.6%, K_2O – 11.4%, H_2O – 13.0%. В алунитах оксид калия часто заменяется оксидом натрия, и в этом случае порода представляет собой натроалунит.

Алунит имеет мелкокристаллическую структуру, её строение в основном толстотаблитчатое, псевдокубическое или ромбоэдрическое, в основном встречается в мелкозернистых, волокнистых или землистых локациях. Алунит – порода белого окраса, имеет множество оттенков – от красноватого, жёлтого до серого. Имеет стеклянный блеск, иногда перламутровый на спайных плоскостях. Имеет следующие показатели преломления: n_g в пределах 1.592 и n_p 1,572, натриевая разновидность имеет показатель преломления, равный 1.585. Плотность алунита в пределах 2.6-2.8 г/см³, спайность ясная (001), твёрдость составляет 3.5-4.0.

Потеря воды в алуните возможна только при высоких температурах в процессе прокаливании. Растворение алунита рекомендовано проводить в концентрированных растворах H_2SO_4 , которое значительно активируется при температурах $>200^\circ C$. После предварительной обработки водой при

температуре $>500^{\circ}\text{C}$ осуществляется переход квасцов в продуктивные растворы. Алуныты хорошо разлагаются щелочными растворами, их разложение возможно слабыми растворами серной кислоты, но только после предварительной высокотемпературной обработки при 500°C и выше. В других минеральных кислотах алуныт не растворяется в значительной степени, а в воде и растворах соляной кислоты растворение отсутствует.

По содержанию природные алунытовые руды встречаются очень разнообразными по минеральным примесям, среди которых основными можно назвать минералы - это диаспор, кварц, барит, дикит, каолинит и др. В алунытовых рудах кремнезём в основном встречается в его аморфных состояниях (как вулканическое стекло, опал, халцедон) или в форме кварца. В месторождениях в основном алунытовые руды имеют различные сопутствующие минералы, поэтому в них содержание основного минерала алуныта обычно невысокое и колеблется в зависимости от месторождения от 5,0 до 91-95% [10, 12].

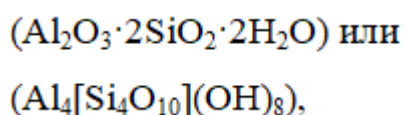
На территории СНГ имеется значительное количество месторождений с алунытовыми рудами, среди которых можно указать такие наиболее крупные месторождения, как Искинское, расположенное в Российской Федерации, на Дальнем Востоке, на территории Западной Украины это Беганьское месторождение, в Республике Узбекистан более значимыми являются месторождения Акташ и Гушсай, в Азербайджане - Загликское месторождение. В Таджикистане значительные количества алунытовых пород обнаружены на Токмакском месторождении, оно территориально находится на севере страны.

Алуныты представляют собой многокомпонентное комплексное сырьё, т.к. их состав достаточно сложный, поэтому алунытовое сырьё является перспективным для использования его в различных отраслях промышленности, в частности, в металлургии и химической промышленности. При переработке алунытовых руд получают достаточной широкий спектр различных химических соединений и материалов, которые широко востребованы в настоящее время, среди них в производстве алюминия широко

используют глинозём, в производстве коагулянтов используют сульфат алюминия, использование в строительной индустрии (кирпичи, цементы), получают серную кислоту и сульфаты калия и много других продуктов [13, 14]. Также в [13, 14] авторами определён химический состав алунитового сырья с содержанием минерала алунита в пределах 50-55%, проводилось определение качественного и количественного состава оксидов, входящих в состав минерала алунит:

Al_2O_3 – 19-21%; Fe_2O_3 – 2-5%; SiO_2 – 34-41%; Na_2O – 1-2%; K_2O – 2-3%; SO_3 – 19-22%; H_2O – 6-7%.

Глинистые и каолиновые породы. В глинистых породах содержание алюминия значительно, а сами указанные породы широко применяются и повсеместно распространены. Глины по минералогическому составу в различных месторождениях значительно различаются, но основными минералами глин являются монтмориллониты, каолиниты и галлуазиты. Часто в глинах присутствуют минералы кварц, полевошпатовые минералы, кальцит, слюды, гематиты и другие. Более известной и изученной разновидностью глины является каолин – рыхлая, мелкозернистая порода белой окраски, жирная на ощупь. Основной минерал каолина – каолинит с химической формулой:



В [15-18] для минерала каолинит авторы определили его качественный состав и содержание оксидов: SiO_2 46%; Al_2O_3 39%; H_2O - 14%.

Образование глин и каолинов в основном происходит при выветривании или разрушении магматических или метаморфных пород – гнейсов, гранитов и других с высокими содержаниями алюмосиликатных составляющих.

Поскольку каолиновые породы формируются при физико-химическом выветривании и разрушении слюдяных пород, полевошпатовых пород, то последние широко представлены в составе каолинов как примесные минералы. Так, авторами [19-22] показано, что в каолинах различных

месторождений содержание слюдяных материалов и колеблется в пределах 25-40%. Также в каолинах кроме алюминийсодержащих и глинистых минералов присутствуют примесные минералы, количество которых в каолине также зависит от месторождения. В широких пределах в составе каолина находится кварц, его содержание может в зависимости от месторождения изменяться в пределах от сотых долей процента до 60% и выше.

Для каолинов также характерно наличие в их составе кроме алюминийсодержащих минералов и глинистых минералов также других минералов, содержание которых в различных месторождениях значительно различается. Например, содержание минерала кварца в каолиновом сырье может колебаться от сотых долей процента до 60-80 процентов. В качестве кремнезёма в каолинах могут присутствовать минералы халцедон и опал. Также имеются незначительные содержания железосодержащих минералов (от 5.0 процентов и более), это сидериты, лимониты, гематиты. Также в составе каолинов представлены титаносодержащие минералы – рутил и ильменит, также в незначительных количествах – от десятых долей процента до 1-3 процентов. Встречаются в составе каолинов диаспор и гиббсит, являющиеся алюминийсодержащими минералами со значительными содержаниями оксида алюминия. Кроме того, примесными минералами каолина являются циркон, гипс, левигит, пирит, алунит, глауконит, карбонаты и другие. Из-за наличия такого большого количества минеральных примесей каолины имеют очень разный химический состав.

На территории СНГ месторождения каолинов и глин широко распространены. Например, имеется более 150 месторождений в Украине (Запорожская, Донецкая, Винницкая, Сумская, Кировоградская области), на территории Узбекистана имеется 77 месторождений каолина, расположенные в основном в Зеравшанской долине, самым крупным из которых является Ангренское месторождение. Месторождения каолина имеются на Южном Урале – это Кыштымское, Еленинское, Нижне-Увельское, Бускульское и др. На

территории Таджикистана также имеются месторождения каолиновых глин – это месторождения Чашма-Санг и Зидды [15-18].

Переработка данного сырья с целью получения глинозёма осуществляется различными методами, в большинстве случаев используется спекательный метод переработки, представленный двумя вариациями выполнения, во-первых, спекательный метод с использованием одновременно известняка и соды, во-вторых, спекательный метод с известняком с получением саморассыпающихся спёков.

Перспективными также представляются кислотные методы для разложения каолинового и глинистого сырья, в которых получают в качестве целевого продукта глинозём, их применение уже на первых стадиях технологического процесса выводится SiO_2 без применения реагентов, только механическим путём, эти методы по сравнению со щелочными в аппаратном исполнении являются более простыми методами переработки высококремнистых руд с получением глинозёма. При кислотных методах нет необходимости предварительно обогащать глины и каолины. Однако при использовании кислотных методов необходима предварительная термообработка каолинов и глин, которая способствует разрушению молекул каолинита, повышает реакционную способность оксида алюминия по отношению к минеральным кислотам.

Кианиты, силлиманиты. К алюмосиликатным рудам относятся кианит-силлиманитовые руды.

На территории СНГ имеются значительные запасы кианит-силлиманитовых руд в месторождении Куль-Юрт-Тау (Башкортостан), кианитовых руд – кианитовых сланцев (Кольский полуостров), сиаллитоманитовых сланцев в Кяхтинском (Бурятия) и Китойском месторождениях (Иркутская область). Месторождение со значительными объёмами кианит-сиаллитоманитовых руд находится на территории Украины, но руды этого месторождения бедные, их необходимо обогащать перед переработкой. Кианит-сиаллитоманитовый концентрат, полученные после

обогащения этих руд, содержит следующие компоненты: оксида железа 1.5%, кремнезёма 37.5%, глинозёма 57%. Содержания других оксидов и соединений в концентрате очень незначительны, например, $\Sigma(\text{CaO}, \text{MgO}) < 0.6\%$, $\Sigma(\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}) < 0.7\%$, $\text{TiO}_2 < 0.5\%$. В Республике Таджикистан месторождения кианит-сиаллитоманитовых руд находятся в основном на Юго-Западном Памире – это месторождения Шохдара и Мургаб [23-28].

Сиаллиты. Сиаллитовые породы были образованы в верхнетриасовый период из континентальных бокситоносных платформенных формаций. Запасы этих полезных ископаемых представлены и в центральном Таджикистане. Месторождения, богатые сиаллитовыми рудами, также находятся на южных склонах Гиссарского хребта, которые располагаются точно по бассейнам рек Оби-Заранг, Каратаг и др. [23-25]. Поиск месторождений сиаллита, как и их исследования, значительно расширился в 1970-х годах, когда было принято решение построить в Таджикской ССР флагман отрасли - алюминиевый завод и было необходимо выявить запасы сырья для его функционирования. Но так как сиаллиты по сравнению с бокситами имели низкий кремниевый модуль, то в основном сиаллиты не рассматривались в качестве исходного сырья для алюминиевого завода, и многие годы сиаллиты считались непригодными для получения алюминия, так как отсутствовали эффективные технологические схемы их переработки. А так как в составе сиаллитов имелось значительное количество железосодержащих минералов, то их также практически не использовали в производстве фарфорово-фаянсовой продукции.

Характеристика отходов шламового поля алюминиевой промышленности. Характеристика месторождения навозной жижи для отходов алюминиевой промышленности. В алюминиевой промышленности жидкие и твердые отходы образуются после переработки отходящих газов в процессе производства. В настоящее время в мире ежегодно производится около 30 миллионов тонн алюминия, а при его переработке в различные продукты образуется до 3 миллионов тонн шлаков, содержащих значительное количество

алюминия [29-32]. На рисунке 1.1 представлена комплексная переработка шламов алюминиевого производства.

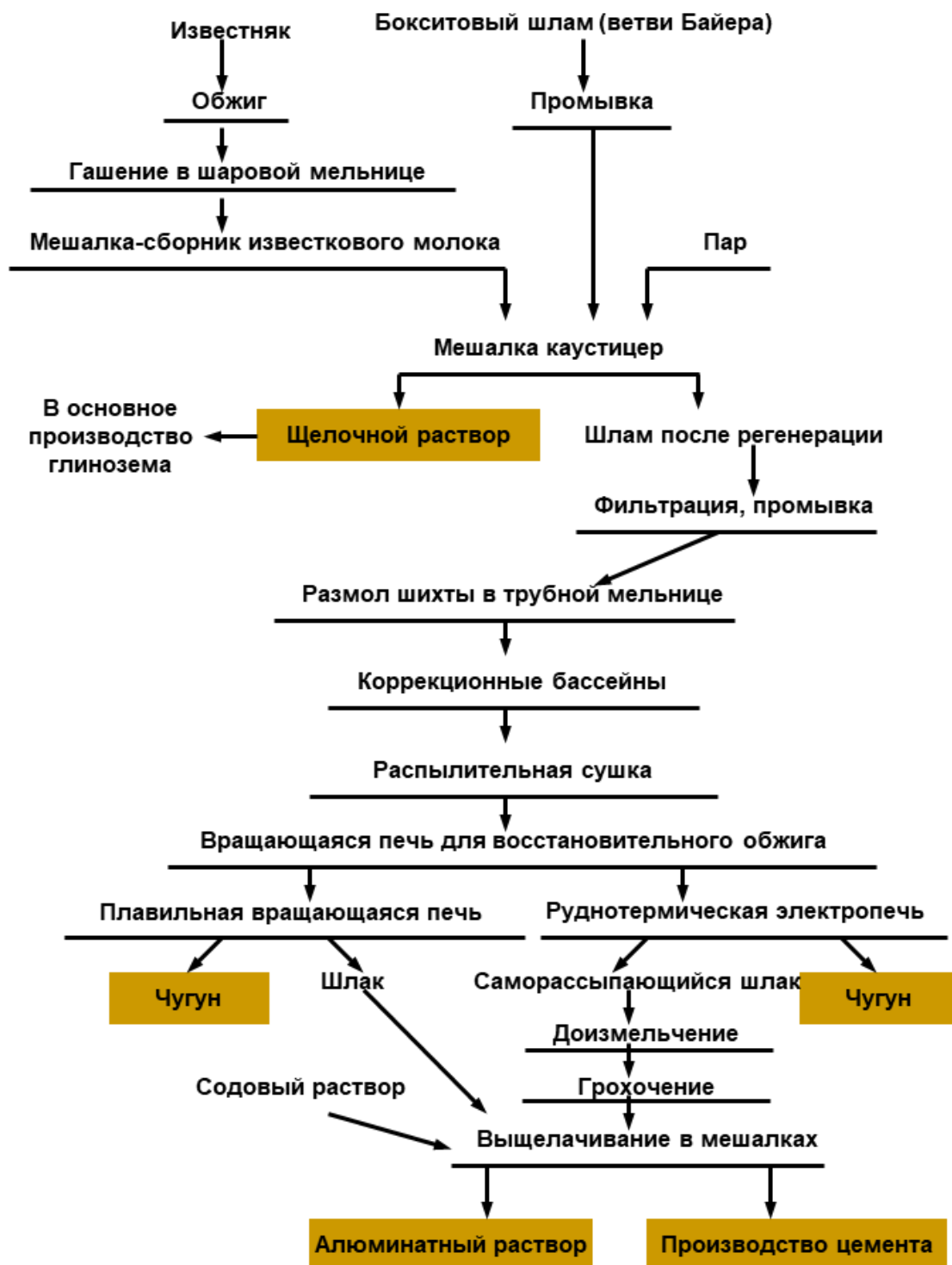


Рисунок 1.1. - Комплексная переработка шламов, образуемых при производстве алюминия

При газоочистке с удалением серы и фтора продуктивные растворы обогащаются, в них переходят фториды и сульфаты щелочных металлов, а

когда содержание фторидов и сульфатов достигает определенных значений, эффективность продуктивных растворов снижается, они затем отправляются в виде отходов производства в шламохранилищах. Растворы газоочистки могут быть использованы повторно, с использованием сульфатов, которые переводятся в карбонаты, или с использованием технологических растворов, предварительно очищенных от сульфатов. Также в настоящее время разработаны и эффективно внедряются проекты, направленные на переработку твёрдых отходов, образующихся в алюминиевых производствах [33-36].

В технологических процессах получения первичного алюминия происходит образование значительных количеств твёрдых отходов, которые представлены угольными теплоизоляционными отработанными электролизными футеровками, огарками анодов после использования, угольной пеной, шлаковыми материалами. Помимо металлического алюминия, такие шлаки содержат Al_2O_3 ; SiO_2 ; $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; AlN ; Al_4C_3 ; NaCl ; KCl ; MgCl и др.

В производственных отходах ГУП «ТАЛКО» имеются значительные содержания ценных продуктов – это глинозём, алюминий, фториды натрия, криолит и других. Однако эти жидкие и твёрдые отходы практически не используются, хотя их можно вовлекать в повторное использование, однако для этого отсутствуют соответствующие технологические процессы, а также не разработаны методы их эффективной переработки. Соответственно, на территории ГУП «ТАЛКО» скапливаются огромные количества отходов, ежегодно увеличиваясь примерно на 100 000 тонн [31-34].

В ГУП «ТАЛКО» по окончанию процесса очистки газов (пыль, диоксид серы, фтороводород) образуются оборотные растворы газоочистки с высокими содержаниями сульфатов натрия, их концентрации превышают 70 грамм на литр, и эти растворы не используются в дальнейшем, они направляются в шламовые поля как отходы производства (рисунок 1.2).



Рисунок 1.2. - Отходы шламового поля ГУП «ТАЛКО»

1.2. Кислотное разложение алюможелезистых руд и шламовых отходов производства алюминия

Имеется много научных разработок, направленных на переработку алюмосодержащих руд с низкими содержаниями глинозёма, которые являются эффективными и достаточно перспективными, в частности, это кислотные методы, при их применении на начальных стадиях технологического процесса происходит селективное разложение исходного сырья и извлечение глинозёма и кремнезёма [37-43]. Данное технологическое решение значительно облегчает в целом протекание технологического процесса и существенно снижает удельные грузовые потоки. Таким образом, переработка бедных алюмосиликатных руд кислотными методами является перспективной и не представляет экологической опасности для окружающей среды.

Для переработки бедных алюмосодержащих руд совместно со шламами алюминиевых производств, в принципе все известные минеральные кислоты можно применять. Имеются разработанные азотнокислотные способы переработки [44-52], несколько солянокислотных способов [53-67] и несколько сернокислотных способов переработки бедных алюмосодержащих руд [68-81]. Из всех известных минеральных кислот в основном используется только две

кислоты - соляная и серная, они менее агрессивны, имеют низкое давление паров, и дешевле остальных кислот.

Страны дальнего зарубежья и страны СНГ в последние десятилетия используют эффективную технологию с применением для водоочистки сульфат алюминия, обладающий коагулирующими свойствами, его получение основана на прямом синтезе из гидроксида алюминия [82]. Но гидроксид алюминия является дефицитным и дорогостоящим продуктом, так как он применяется в производстве алюминия и его требуются большие количества. Широкое повсеместное использование данного метода получения сульфата алюминия вызвано простотой аппаратного исполнения, достаточно простой технологической схемой, кроме того, на выходе получают высококачественный продукт. Кроме того, наличие значительных запасов бедных алюминийсодержащих материалов – нефелинов, каолинов, алунитов, бокситов, низкосортных бокситов, способствует тому, что разрабатываются перспективные методы их переработки с получением из них коагулянтов.

Для получения нефелиновых неочищенных коагулянтов разработаны различные технологические решения, для его получения необходим нефелиновый концентрат, который является продукцией Кировского филиала АО “Апатит” (Россия, Мурманская область).

Во многих странах мира учёные исследуют возможности разложения каолинового сырья и глин, например, в [85-90] представлены эффективные разработанные способы разложения этого сырья с получением сульфата алюминия. Для большинства способов необходим предварительный термообжиг исходного сырья, для его проведения рекомендованы температуры 750-850°C, затем получают термообработанный полупродукт, который дополнительно выщелачивают при температурах кипения пульпы сернокислыми растворами с различными концентрациями. Следующим этапом способа является разбавление растворов и их фильтрация. Далее производят упаривание продуктивных растворов, из которых одновременно кристаллизуют сульфат алюминия в качестве конечного целевого продукта. Однако данный

метод не лишён некоторых недостатков, в частности, перед предварительной термообработкой глины и каолина необходимо дробить в измельчителе, усложняя технологию, т.к. после термообработки их необходимо дробить, при этом происходит их значительное пыление, пылевые частицы уносятся с дымовыми газами и загрязняют их. Высокие температуры термической обработки способствуют также образованию муллита – двойного алюмо-кремниевое соединения ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), плохо разлагающегося в серной кислоте, что приводит к потерям оксида алюминия, который частично осаждается в осадок [91].

В Институте общей и неорганической химии (ИОНХ) АН Украины коллективом учёных разработана двухстадийная сульфатизация каолинового сырья. Сущностью этого метода является гранулированное спекание каолинового сырья с серной кислотой, затем выщелачивание. На второй стадии гранулы каолина измельчаются в среде остаточной серной кислоты. Данный метод является перспективным, так как при его использовании в производственных помещениях снижается запылённость, при термообработке снижается пылеунос, и при спекании значительно снижаются расходы серной кислоты. При производстве высокопористых кеков выщелачивание проводят в барабанных аппаратах непрерывного действия проточным методом, в котором достигаются высокие извлечения глинозёма, этот метод направлен на эффективное решение сложной задачи – разделения растворов серной кислоты и шламов из продуктивных растворов.

Известным методом также является разложение алунитового сырья с получением соединений, проявляющих коагулирующие способности. Например, такие исследовательские работы были проведены в ИОНХ АН Украины, которые были направлены на переработку алунитов Беганьского месторождения Украины в условиях Сумского химического комбината, с получением конечного продукта – коагулянтов [17, 18].

Кроме того, решением указанных проблем занимались учёные в таких институтах, как Всесоюзном алюмо-магниевого институте (ВАМИ, в настоящее

время АО «РУСАЛ ВАМИ), Национальном исследовательском технологическом университете МИСиС, Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова (ИМЕТ РАН), Акционерном обществе «Уральский научно-исследовательский химический институт с Опытным заводом» (АО «УНИХИМ с ОЗ»), которые разработали метод получения коагулянтов из алунитового сырья месторождения Заглик (Азербайджан) [13, 14]. По данным исследований на Кировабадском алюминиевом заводе инициирован комплекс опытно-промышленных испытаний, с использованием алунитовой пыли, по полученным результатам был создан технический проект цеха для получения коагулянтов на указанном заводе.

Саракуз Н.К. и Савчук С.И. в своих трудах [20, 21] изучили проблемы получения нефелиновых коагулянтов на основе нефелинов, подвергая его сернокислотной обработке. В данном методе для разложения нефелинов рекомендовано использование 70% H_2SO_4 . Извлечение конечного продукта – нефелинового коагулянта составляло 85-90%.

Также известен и широко используется в производственных масштабах метод, разработанный исследователями из компании Pachinay-Sud-Cullman (Франция) в сотрудничестве с учеными из канадской компании Arkan. Этот метод получил название "Н⁺ - процесс", в котором алюмосиликатные руды разлагались под высоким давлением серной кислотой [91]. Следующим этапом изменяли рН среды, в которой разлагали сырьё добавлением соляной кислоты. В результате сульфаты алюминия переходили в хлориды алюминия. Серная кислота после использования регенерировалась, а хлорид алюминия осаждался в виде трёхводного хлорида алюминия ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), потом следует их очистка, кристаллизация и заключительной стадией данного процесса идёт прокалка трёхводного хлорида алюминия с извлечением из него молекул воды и получением глинозёма высокой чистоты, а остаточные количества соляной кислоты возвращают в процесс для повторного использования.

Химизм солянокислотного разложения нефелиновых концентратов подробно описан в [92], также для процесса определены основные параметры,

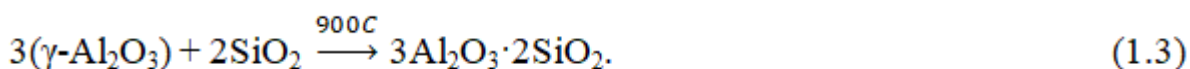
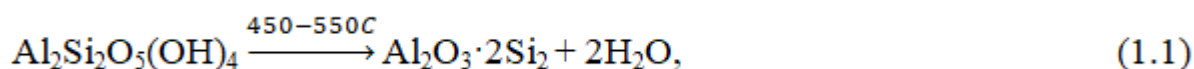
влияющие на состав и экстракцию полезных продуктов в продуктивном растворе соляной кислоты. Нуркеев С. С. и его коллеги [93, 94] исследовали кинетические процессы, характеризующие экстракцию оксида алюминия соляной кислотой, выявили различные его переходные формы. Авторами также исследовано выщелачивание золы соляной кислотой при низкотемпературном сжигании экибастузских углей, процесс авторы проводили в автоклаве, определены оптимальные параметры данного процесса и показано, что при этих условиях возможно высокое извлечение Al_2O_3 , достигающее 95-96%.

Широко применяется сернокислотное разложение высококремнистого алюминиевого сырья, когда предварительно сырьё подвергается термическому обжигу (метод «варки») или спекается в присутствии растворов H_2SO_4 различных концентраций или сернокислых солей. Для разложения предварительно термически обработанного каолинсодержащего сырья используют сернокислотные растворы различных концентраций. Так, различные авторы предлагают различные подходы к разложению и широкий диапазон концентраций сернокислых растворов, например, в [95], Бунич Г. М. и Хазанова Е. И. предлагают разложение осуществлять с использованием 70% H_2SO_4 , в [96] Кузнецов В. М. получил хорошие результаты разложения, используя 48% H_2SO_4 . Однако согласно проведённым далее исследованиям этими авторами было показано, что концентрация H_2SO_4 незначительно влияет на разложение сырья с получением глинозёма. Андауровым И. Е. в [97] показаны результаты сернокислотного разложения глинистого сырья из месторождений Украины и была выявлена закономерность, что 10-50% продуктивные растворы H_2SO_4 увеличивают извлечение оксида алюминия из исследуемых глин соответственно на 80-100%.

Авторы [98-100] алюмосиликатное сырьё подвергали автоклавной обработке при температуре от 200 до 300°C, в указанном процессе в качестве реагента использованы сернокислые соли железа. В своих исследованиях указанные авторы не включали в технологический процесс стадию дегидратирующего обжига, алюмосиликатное сырьё спекали с серной кислотой

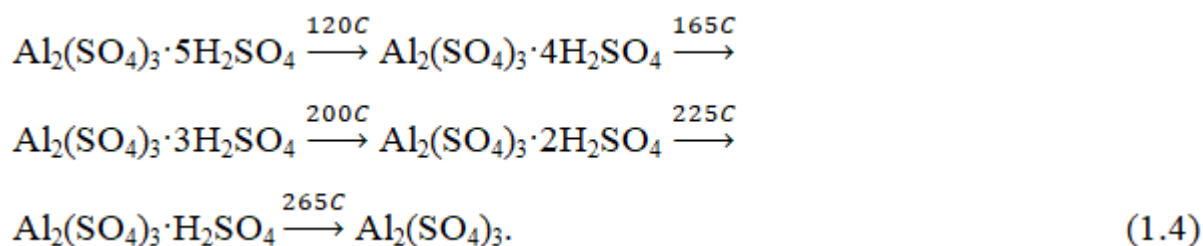
с получением сернокислотных спёков, которые далее выщелачивали сернокислыми растворами слабых концентраций или водной обработкой. По мнению авторов, температура данного метода не должна превышать 100-400°C.

Согласно методам РФА (рентгенофазового) и ИК-спектроскопического анализов, минерал каолин под воздействием температуры претерпевает ряд изменений, которые выражаются следующими формулами:



Молекулы каолинита трудно разлагаются под воздействием температур, для их разложения необходима температура свыше 450°C, поэтому без предварительного обжига извлечение глинозёма при сернокислотном разложении исходного сырья очень низкое, не выше 2-3%.

На основании реакции (1.1), каолинит при 450-550°C теряет кристаллизационную воду, что способствует значительному увеличению глинозёма до 89.6 процентов. Соответственно, на основании реакций (1.2) и (1.3) был сделан вывод об образовании минерала муллинита, труднорастворимого в серной кислоте, при температуре более 850°C. Авторы [55, 92] изучили химическое взаимодействие между каолином и серной кислотой показали возможность образование сульфата алюминия, а также выявили закономерность образования последнего от концентрации H_2SO_4 , вводимой в технологический процесс. Следующим этапом образовавшийся сульфат алюминия взаимодействует с остаточными содержаниями H_2SO_4 , с образованием сульфата алюминия по следующей химической реакции:



Протекание указанной реакции (1.4) при спекании каолина между каолином и H_2SO_4 подтверждено проведением различных физико-химических исследований, среди которых рентгенографические, термогравиметрические и термографические, которые подтверждают протекание реакции (1.4).

Разработаны технологии переработки аргиллитов солянокислотными методами [6], являющиеся перспективными, так как переработка осуществляется комплексно. Основными этапами данной технологии являются: предварительное высокотемпературное разложение аргиллитовой руды, выщелачивание огарков растворами серной кислоты, извлечение железосодержащих соединений из солянокислых растворов путём осаждения их на ионообменную смолу, образование хлористого алюминия и сопутствующих хлоридов, термическое разложение хлористого алюминия с получением глинозёма.

В [101, 102] были исследованы кинетические процессы, характеризующие разложение серной кислотой каолинов с экстракцией оксида алюминия при использовании предварительно подвергнутых термической обработке каолинов. Для процесса разложения минерала метакаолина и извлечения из него оксида алюминия определяют скорость извлечения оксидов. Изучение кинетики этого процесса проводилось путем изменения температуры разложения и концентрации кислоты в широких пределах. Показано, что реакция разложения метакаолина является реакцией первого порядка или мономолекулярной реакцией, для этого процесса вычислены кинетические величины. Величина энергии активации (E) этого процесса составила 67,4 кДж/моль, что хорошо согласуется с данными других авторов.

Метод переработки уплотнённого метакаолина [102], как и однопоточное выщелачивание тонкого каолина с точки зрения проведения технологического

процесса являются схожими друг с другом. Поэтому тонкий каолин и уплотнённый метакаолин исследовались аналогичным методом, сравнивались такие показатели процесса, как гранулирование (дробление проводилось до размера гранул 0.2-0.9 см), температура, концентрация серной кислоты, по которым определялись оптимальные параметры разложения этих типов сырья с извлечением из него глинозёма. Авторами показано, что скорости разложения сырья напрямую зависят от размера гранул, так как реакции, протекающие при разложении, являются контролируемыми реакциями, эти химические реакции не ограничиваются диффузионными переносами через пористые слои минералов сырья. Кроме того, для переработки гранулированного каолинового сырья проведена разработка технологической модели.

В [7, 51-52] авторы разработали и опробовали в лабораторных условиях метод разложения концентрата нефелинового сырья, в котором осуществляются последовательно следующие технологические стадии: концентрат поступает на поддоны из дискового истирателя, где разлагается предварительно нагретой до 80°C серной кислотой. В продуктивном сернокислом растворе концентрацию H_2SO_4 поддерживают равной 75%, снижая высокую её концентрацию разбавлением водой. Затем в шнеке при протекании химических реакций при 170°C происходит образование продуктивной массы, её затем фильтруют и извлекают оксид алюминия. Выход данного метода составляет 95 процентов и выше.

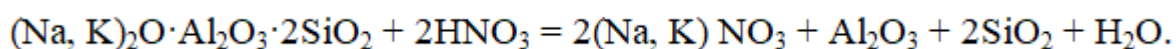
Интересной для нашего исследования является работа [52], где предлагается переработка нефелинов с участием HNO_3 и перемешивании, азотная кислота используется 18-20 процентная, полученную пульпу далее в течение 20-30 мин подвергают термической обработке при $T=300^\circ C$, через указанное время вода из нефелина полностью испаряется. Сухую пульпу обрабатывали водой, а готовые продукты в виде нитратов калия и натрия экстрагировали из водных растворов путем фильтрации. Остаток обрабатывали

50% серной кислотой, в то время как алюминий и железо переходили в раствор. Из полученных сульфатов алюминия далее получали глинозём в виде Al_2O_3 .

Авторы [103, 104] перерабатывали нефелиновые сиениты спекательным методом, вводя в процесс минерализующие добавки (карбонат натрия и др.), температура процесса поддерживалась 900°C , затем полученный спёк дробили и разлагали азотной кислотой (40%). Спёк обрабатывали азотной кислотой в автоклаве в течение 2 ч и температуре 120°C , данный метод позволял извлекать из нефелиновых сиенитов 63.4% Al_2O_3 .

С целью повышения извлечения из нефелиновых сиенитов глинозёма, в [105] авторы предлагают спекание сырья проводить при мольном соотношении минерализующей добавки и кремнезёма, равном 1:5. Данный метод является перспективным, так как позволяет значительно уменьшить материальные потоки и добиться высокого извлечения глинозёма, составляющего 72.0%.

В [52, 106] разработан перспективный метод, основанный на азотнокислотном разложении нефелинового сырья, в котором используется концентрированная 30-40% HNO_3 . Кислоту в процесс предлагается добавлять из расчёта 120% стехиометрии и выше, что обусловлено разложением щелочной составляющей нефелинового сырья. Как показали авторы данного исследования, разложение нефелина данным методом происходит очень быстро в течение 3-5 мин, при протекании следующей реакции:



После протекания указанной реакции образуется осадок, состоящий из оксидов кремния и алюминия, затем осадок разделяют по фракциям, а в продуктивный раствор переходит нитратная смесь (нитрат натрия+нитрат калия).

Представляют определённый интерес для нашего исследования труды [107, 108], в которых авторы приводят результаты сернокислотного разложения нефелинового сырья Турпинского месторождения, а также оптимальные параметры сернокислотной обработки нефелинового сырья и

дальнейшее их спекание: процесс спекания нефелина 110-120 мин при $T=150-200^{\circ}\text{C}$, концентрация $\text{H}_2\text{SO}_4 = 40-50$ процентов, дозировка H_2SO_4 140% стехиометрии.

Также в контексте нашего исследования важно указать работу [109], в которой описывается разложение нефелинового сырья с помощью H_2SO_4 , в которое промежуточными продуктами являются квасцы алюмонатриевые и алюмокалиевые. Далее указанные квасцы или по отдельности или одновременно спекают при $T=1000-1200^{\circ}\text{C}$, вводя в процесс некоторые восстановители, например, уголь и другие. По данному методу перспективно получать оксид алюминия, соду и другие, как конечные соединения.

Интересны результаты авторов [110-112], которые исследовали разложение нефелин-сиенитового сырья с помощью соляной и серной кислот, а также приводится соляно- и сернокислотное разложение минералов указанного сырья. В данном технологическом решении определены оптимальные параметры. Исходный нефелиновый сиенит предварительно активировали механическим методом, когда исходный нефелин-сиенит перешёл из активированного состояния в рентгеноаморфное. Затем рентгеноаморфный нефелин-сиенит разлагали соляной кислотой. Исследования показали эффективность данного способа, так как при его использовании и оптимальных условиях разложения нефелинового сиенита можно добиться 90-100-процентного извлечения различных соединений (оксиды алюминия, оксиды натрия, оксиды калия), кремнийсодержащие соединения при использовании этого способа образуют гидросиликагель, выпадающий в осадок. Исходный нефелиновый сиенит исследовали с целью определения его физико-химических характеристик различными методами анализа – рентгеноструктурным, дифференциально-термическим, силикатным, кристаллооптическим, аналогичные исследования проводились для полученных продуктов серно- и солянокислотного разложения нефелинового сиенита.

Научным направлением работ [113-115] является изучение физико-химических характеристик разложения нефелин-сиенитового сырья с участием H_2SO_4 , изучены характеристики образовавшегося в результате солянокислотного разложения нерастворимого осадка. Авторами в этом технологическом решении использован двухстадийный механический метод разложения исходного нефелинового сиенита серной и соляной кислотами, изучены характеристики конечных соединений, полученных при использовании этого метода - полевошпатовых соединений, сульфатов калия, натрия и кальция, хлоридов железа и алюминия. Для сернокислотной переработки нефелинового сиенита и солянокислотной переработки полученного нерастворимого осадка авторами были изучены кинетические характеристики и построены кинетические кривые линии, которые описываются уравнением Ротиняна-Дроздова. По этим кинетическим кривым линиям определены величины энергии активации (E): для разложения исходного нефелинового сиенита $E=35.6$ кДж/моль, для образования свободного кремнезёма и геля кремниевой кислоты $E= 5.1$ кДж/моль, то есть в начале процесса лимитирующим фактором является кинетический фактор, а далее процесс определяется диффузионным фактором. Кроме того, разложение нерастворимого остатка соляной кислотой происходит под диффузионным контролем, так как величина E для этого процесса равна 5.9 кДж/моль. Также для кислотного разложения нефелинового сиенита в целом проведено определение оптимальных условий, учитывая состав конечных соединений:

а) первая стадия – разложение нефелин-сиенитовых материалов с участием H_2SO_4 : непосредственно разложение при $T=95-100^\circ\text{C}$, $\tau=90-120$ мин, концентрация $\text{H}_2\text{SO}_4 = 8-10$ процентов; дозировка $\text{H}_2\text{SO}_4 = 150\%$ стехиометрии;

б) вторая стадия - разложение соляной кислотой нерастворимого остатка, образованного после сернокислотной обработки: $T=100-105^\circ\text{C}$, $\tau=100-120$ минут, концентрация $\text{HCl} = 15-20\%$; дозировка $\text{HCl} = 120-150\%$ стехиометрии образования FeCl_3 и AlCl_3 .

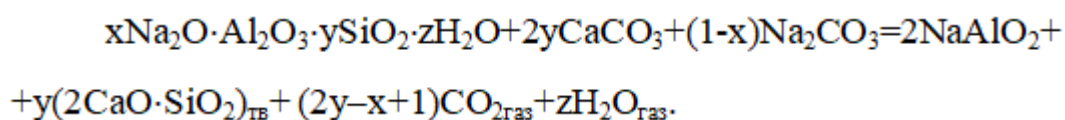
В литературе [116-118] описаны двухэтапные селективные методы разложения нефелинового сиенита, в технологии одновременно используется несколько минеральных кислот, например, смеси: "серная+азотная", "соляная+азотная", "соляная+серная", данные технологии являются перспективными и эффективными, позволяя на выходе получать и при использовании данного метода на выходе получается обширный ассортимент конечных соединений – хлоридные соединения (FeCl_3 и AlCl_3), нитратные соединения (KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca(NO}_3)_2$ и сульфатные соединения (K_2SO_4 , Na_2SO_4 , CaSO_4). Для всех указанных процессов проведено определение оптимальных параметров на протяжении всего технологического процесса – от непосредственно кислотного разложения нефелин-сиенитового сырья, для промежуточных продуктов, получаемых в процессе разложения и, в целом, параметры общей технологии разложения нефелинового сиенита.

В процессе разложения исходного нефелин-сиенитового сырья, получении промежуточных и конечных соединений, разложении серной, соляной и азотной кислотами были исследованы физико-химические характеристики этих процессов с привлечением различных аналитических методов - дифференциально-термического, силикатного, рентгеноструктурного, кристаллооптического. Показано, что первая стадия разложения (при разложении кислотами - HNO_3 , HCl , H_2SO_4) характеризуется разложением минералов нефелин и кальцит, и в зависимости от выбора кислоты конечными продуктами являются сульфаты, хлориды или нитраты K, Na и Ca. Второй этап характеризуется разложением минералов гиббсит и биотит, образуются соответственно или хлориды алюминия или хлориды железа. После завершения технологического цикла образуется твердый остаток, который не разлагается минеральными кислотами, в составе остатка присутствуют неразложившиеся минералы – кремнезем и полевошпатовые (ортоклаз, микроклин, альбит). Твердый остаток может быть успешно использован в качестве сырья при производстве фаянса и фарфора.

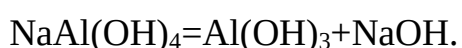
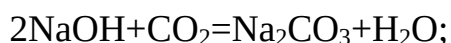
1.3. Переработка глиноземсодержащих руд сухим щелочным методом

Для получения глинозёма в работах [93, 1119, 120] разработан и рекомендуется щелочной сухой метод, когда глиноземсодержащие материалы спекаются с сухой содой при высокотемпературном спекании.

Если в алюмосодержащих материалах имеются значительные содержания оксида кремния, то в процесс спекания добавляют известняк для связывания шихт. В этом случае взаимодействие компонентов описывается уравнением следующего вида:



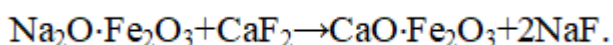
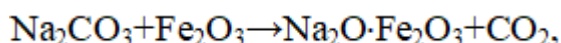
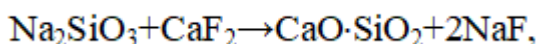
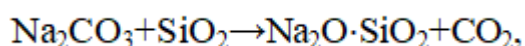
Полученный в процессе спёк измельчают, затем выщелачивают водой или с использованием различных концентраций содовых растворов. Выщелачивание спёка позволяет перейти в продуктивные растворы некоторых количеств кремнезёма и алюмината натрия. Поэтому алюминатные растворы в процессе переработки получают с высокими концентрациями алюмината, затем разбавляют их, затем обескремнивают (нагревание алюминатных растворов с добавлением извести). Известь в данном процессе играет важную роль, она способствует связыванию оксида кремния в кальциевый силикат, а он не растворяется в алюминатном растворе, далее его выводят из алюминатного раствора путём сгущения последнего с дальнейшей фильтрацией. Далее полученный без примесей алюминатный раствор отправляют на стадию карбонизации и извлекают из его состава гидроксид алюминия, карбонизацию проводят следующим образом: пары газов с содержаниями CO , CO_2 и др., пропускают через алюминатный раствор, где происходят следующие взаимодействия:



Гидроксид алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$) после выпадения в осадок выделяют из алюминатного раствора с помощью вакуум-фильтров, далее его кальцинируют.

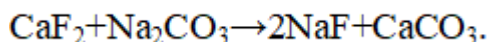
Для производства криолита также в основном используется двухступенчатый щелочной сухой метод: Во-первых, фторидный полевой шпат, сода, оксиды железа и кремния подвергаются спеканию, также на основе двух процессов: 1 - это спекание, 2 - алюминат натрия подвергается спеканию карбонизацией с последующим получением криолита.

При данном процессе происходят следующие химические реакции:



Таким образом, при производстве фторида натрия (NaF) методом спекания фторидных полевых шпатов с диоксидом кремния и содой необходимо поддержание температуры на уровне $<870^\circ\text{C}$, оптимальной является $T=800-850^\circ\text{C}$, при которой не происходит плавления спека. Если в шихте имеются значительные содержания оксида железа, то спекание необходимо проводить при более высоких температурах – при $900-1000^\circ\text{C}$.

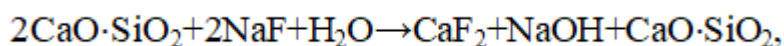
Важным фактором протекания этого процесса является то, что при спекании взаимодействие диоксида кремния с содой происходит довольно легко и полностью, когда используются активные (аморфные) формы диоксида кремния. При этом кварц не взаимодействует с содой, а вступает в химреакцию с фторидом кальция:



Фторид натрия, образующийся по этой химреакции, образует легкоплавкие эвтектики фторида кальция (CaF_2), температура плавления которых составляет 640 и 810°C ; соответственно на этой основе в печи плавление осуществляется при 520°C . Когда в шихту вводятся вместо песка реакционные вещества – кремнезёмистые компоненты, например, аморфная активная кремниевая кислота, то происходит образование труднорастворимых спеков, включающих в своём составе фторид натрия, так как вначале сода вступает в химреакцию с активным кремнезёмом с образованием фторида

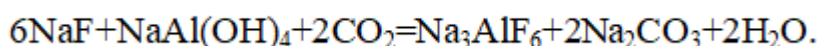
натрия, который, соответственно был образован ранее при взаимодействии фторида кальция с метасиликатом натрия, который являлся реагентом этой реакции.

Выщелачивание спёков для извлечения из них максимальных количеств фторида натрия проводится при оптимальных соотношениях в спёке SiO_2 и CaO . В частности, в данном случае руководствовались оптимальным молярным соотношением – именно это соотношение приводит к образованию $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - метасиликата кальция. Силикат кальция, который образовался в спёке, взаимодействует с фторидом натрия и расщепляется под его взаимодействием при выщелачивании с образованием фторида кальция:



поэтому происходит заметное снижение извлечения фторида натрия из спёка с увеличением времени разложения.

В [140] В. Д. Пономарев и его коллеги разработали метод карбонизации растворов алюмината натрия совместно с фторидом натрия, сущность этого технологического способа заключается в следующем: углекислый газ пропускают через раствор, состоящий из фторида натрия и алюмината натрия, нейтрализуя таким образом образующийся гидроксид натрия, при этом в технологическом процессе натрия алюминат разлагается по классической реакции карбонизации. Происходит выделение осадка, состоящего из гидроксида алюминия, который, вступая в химическую реакцию с фтористым натрием, образует целевые конечные соединения – гидроксид натрия и криолит. В технологический процесс продолжают введение углекислого газа, пока всё количество образующегося в химреакции гидроксида натрия не переходит в карбонат натрия:

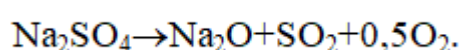


Криолит (Na_3AlF_6), который получают по указанной реакции, выделяют из маточного раствора фильтрацией и высушивают. После высушивания в составе криолита находится около 10-17% глинозёма, который в дальнейшем поступает в технологический электролизный процесс.

Соответственно, одновременное получение глинозёма и криолита осуществляется через использование щелочных способов. Технологически данная задача решается следующим образом: смешивают некоторое количество фторида кальция с обычной боксито-содово-известковой смесью, которая используется в спекательном методе получения глинозёма. Таким образом получают четырёхкомпонентную шихту, спекают её и получают спёк, в составе которого находится смесь, состоящая из алюминатов и фторидов натрия. Далее полученный спёк многократно промывается, и в продуктивный раствор переходят алюминаты и фториды натрия. Далее продуктивный алюминатно-фторидный раствор обескремнивается без извести, и этот процесс повторяют несколько раз до полного обескремнивания. Затем следует несколько этапов раздельной карбонизации. Первый этап карбонизации характеризуется извлечением гидроксида алюминия, в котором имеются незначительные примеси криолита, следующий этап - дополнительная карбонизация исходных растворов, из которых происходит извлечение криолита с малыми содержания гидроксида алюминия в виде примесей.

Таким образом, в сухом щелочном методе получения оксида алюминия и криолита происходят значительные затраты объёмов щёлочи, исходя из чего актуальной задачей данной технологии является замены соды на сульфат натрия в спекательном процессе. Эффективное решение этой проблемы возможно через получение соды в виде побочного продукта технологии, исключив один из начальных этапов технологии – спекание соды.

Безводный сульфат натрия начинает плавиться при $T=883-888^{\circ}\text{C}$, его разложение происходит достаточно затруднённо, так как он представляет собой нелетучую соль. Но при повышении температуры $>880^{\circ}\text{C}$ безводный сульфат натрия начинает разлагаться по следующей химреакции:



Для ускорения разложения сульфата натрия необходима $T=1030^{\circ}\text{C}$ и присутствие оксида кремния, разложение сульфата натрия в смеси $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ требует более высокой температуры - 1045°C , при этом для разложения

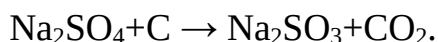
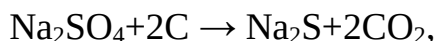
сульфата натрия в присутствии оксида V_2O_5 температура показана значительно ниже, составляющая 740°C .

Сульфат натрия (Na_2SO_4) лучше разлагается в присутствии различных восстановителей, в частности, при добавлении в процесс угля разложение сульфата натрия начинается уже при $T=750-880^\circ\text{C}$. В составе угля присутствует углерод, который хорошо связывает кислород, проявляя действие аналогичное действию оксидов, то есть углерод, как и оксиды, является хорошим поглотителем для оксида натрия (Na_2O). Изучено одновременное введение в процесс разложения сульфата натрия оксидов и углерода и показано, что равновесная реакция диссоциации сульфата значительно смещается в правую сторону реакции, что благоприятно влияет на обжиг смесей и показывает полное разложение сульфата натрия (Na_2SO_4).

Изучение процесса разложения сульфата с введением в процесс восстановителей – каолина и угля позволило сделать вывод, что при недостатке каолина сульфат натрия разлагается частично, даже если уголь (в качестве восстановителя) вводился в избыточном количестве. Если при разложении сульфата натрия в процесс введено достаточное количество каолина, то происходит полное разложение Na_2SO_4 , также процесс достаточно хорошо инициируется, если мольное соотношение в реакции является следующим: $\text{C} : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 1:10$.

Мхитарян Н. К. и Пазухин В. А. [121, 122] для спекания смеси Na_2SO_4 , Al_2O_3 и углерода разработали следующую схему химических превращений.

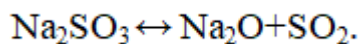
В первую очередь происходит восстановление углеродом сульфата:



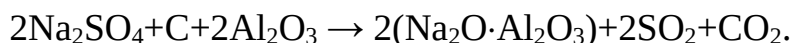
Затем сульфид натрия, образовавшийся в химреакции, реагирует с остальным количеством сульфата и образуется сульфита натрия согласно химреакции:



Если температуру процесса увеличить до 900°C и выше, сульфит натрия начинает активно разлагаться:

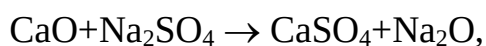
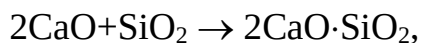


Если оксид алюминия присутствует в составе компонентов реакции, то щёлочь вступает во взаимодействие с ним, а реакция (1.5) сдвигается в правую сторону. Для максимального разложения сульфата натрия в процессе спекания с оксидом алюминия и образования алюмината необходимо нагревание смеси компонентов в присутствии восстановителей. Количество восстановителя должно быть рассчитано таким образом, чтобы получить 1 моль сульфида натрия (Na_2S) из 4 молей сульфата натрия (Na_2SO_4). Шихта с таким соотношением компонентов обеспечивает более полное образование сульфита натрия (Na_2SO_3) по реакции (1.5), затем образовавшийся сульфит натрия при взаимодействии с оксидом алюминия образует алюминат натрия в зависимости от общей химреакции:



В некоторых литературных источниках [82-85] предлагается в шихту вводить только 1/4 часть углерода, необходимого на полное разложение сульфатов. Если углерода в шихту вводится более 1/4 части углерода, происходит образование избыточного количества сульфида натрия (Na_2S), что приводит к неполному превращению глинозёма в алюминат натрия и загрязнению алюминатного раствора. В случае добавления в шихту углерода в недостатке, часть сульфата остаётся в составе спёка, соответственно, это отрицательно сказывается на переходе глинозёма в алюминат натрия.

Согласно [85, 87], авторы осуществили спекание глинозёмсодержащей руды с сульфатом натрия, с добавлением CaCO_3 , исключив из восстановителей водяной пар и уголь, осуществление данного превращения протекает согласно реакциям:



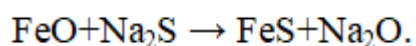


После выщелачивания полученного спёка происходит разложение сульфата кальция по следующей реакции обмена:



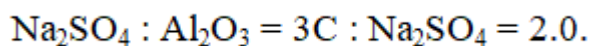
Исходя из того, что протекает реакция обмена, после выщелачивания алюминатные растворы содержат значительные количества сульфата натрия, который образуется по реакции (1.8).

Авторы [123] разработали следующую методику переработки бокситов. В бокситовую руду добавляют уголь, железосодержащую руду и сульфат натрия. Молярное соотношение Na_2SO_4 и Fe_2O_3 должно составлять 2:1, чтобы исключить образование сложного соединения $2\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$, образование которого возможно при разложении избытка сульфида натрия (Na_2S) в соответствии с реакцией:



Аналогичные реакции происходят при замене железосодержащей руды на кальцийсодержащую руду. При взаимодействии CaO с сульфидом натрия происходит образование сульфида кальция (CaS). Однако эти методы, имея значительные преимущества, не лишены некоторых недостатков, в частности, это дополнительные финансовые расходы на известняк и железосодержащую руду, а также значительное увеличение общей массы реагирующих компонентов.

Во избежание образования соединения $2\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$ осуществляют совместное спекание бокситов, известняка, железосодержащей руды, угля и сульфата, что способствует получению нерастворимого двойного сульфида $\text{CaS} \cdot \text{FeS}$, а не соединения $2\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$, которое является хорошо растворимым. При добавлении в шихту состава (боксит + сульфат натрия + уголь) известняка извлечение глинозёма значительно увеличивается. Данные исследования были проведены с участием тихвинских бокситов, угля и сульфата натрия, при температуре спекания 880-920°C, молярное соотношение компонентов было следующим:

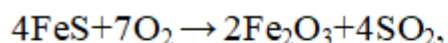


Выход глинозёма при использовании этого метода невысокий, составляет около 48%, однако в продуктивных растворах содержалось значительное количество компонентов, таких, как зола FeS, сульфидная сера, кремнезём. После введения в шихту известняка извлечение глинозёма значительно увеличилось до 90% и выше, а в продуктивных растворах примеси FeS не было обнаружено. Вероятно, при добавлении известняка происходит превращение сульфата в соду, далее по реакции образуется алюминат и феррит, а вместо сульфида серы (FeS) в реакции происходит образование кальцит серы (CaS).

Авторами [123] проведены опытно-полупромышленные испытания спекательного способа переработки бокситов. Согласно данному способу авторы рекомендовали спекать бокситы с дополнительными активаторами и выбрали наиболее эффективные – это уголь и сульфат натрия. Согласно исследованиям этого процесса, он в данном случае являлся восстановительно-окислительным, спекание протекало в присутствии избыточного количества угля. В восстановительной зоне температура поддерживалась в пределах не выше 700-800°C, в окислительной зоне было рекомендовано увеличить температуру процесса до 1000-1100°C. В восстановительной зоне были подтверждены следующие химреакции:

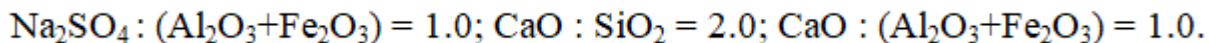


кроме указанных реакций (1.9) и (1.10), в восстановительной зоне также возможно протекание химических реакций (1.6) и (1.9) и дополнительно реакций (1.5), (1.8) и (1.10), приводящих к образованию избыточных количеств сульфида сверх необходимых для образования сульфита натрия (Na_2SO_3). В окислительной зоне происходит повторное окисление избытка Na_2S до сульфата натрия и при этом отмечено протекание реакции (1.10) и следующих реакций:



Использование указанного метода с соблюдением оптимальных условий процесса является эффективным, так как извлечение оксида алюминия достигалось до 80-87%, а увеличение мольных соотношений сульфата натрия к оксиду алюминию и оксиду железа ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) увеличивалось, достигая 90% и выше. После процесса выщелачивания в продуктивных растворах не содержатся сульфиды, а сульфаты содержатся в малых количествах.

В окислительной зоне после взаимодействия сырья с перегретым водяным паром спёки были получены лучшего качества, а извлечение глинозёма составляло 98%. Так, авторы [90] спекали бокситы совместно с известью, в качестве активаторов данного процесса были выбраны уголь и сульфит натрия, спекание компонентов осуществлялось в течение 30 минут при температуре 900-1000°C, и авторы рекомендовали мольное соотношение компонентов, которое рассчитано экспериментально:



С увеличением времени спекательного процесса до 60 минут отмечено снижение извлечения глинозёма, которое снижается до 81-82%, данный факт объясняется увеличением содержания угля в шихте, а также превращением сульфата натрия в его сульфид.

Имеется значительное количество исследований, посвящённых спекательным методам переработки алюмосодержащих руд [124-127], в которых приводятся результаты изучения физико-химических характеристик шлама, продуктов его переработки, были изучены характеристики исходных материалов, промежуточных соединений и конечных продуктов, образующихся в процессе спекания, проведены исследования химреакций, которые протекают при проведении спекания, разработан метод переработки мусковитсодержащих минералов с получением щелочных коагулянтов и криолит-глинозёмного концентрата [128-131].

Исходя из наличия углеродистых, фторидсодержащих и сульфатсодержащих промышленных отходов, которые накоплены в ГУП " ТАЛКО " и на Такобском ГОК (отходы обогатительной фабрики), а также имеющихся в республике значительных запасов фторидсодержащего и глиноземсодержащего сырья, в работах [76, 132] разработан спекательный метод из указанных видов отходов и местных сырьевых ресурсов, позволяющий эффективно получить алюминатно-фторидные спёки. Авторы показали возможность использования глиноземсодержащих руд (нефелин-сиенитов Турпинского месторождения и метаморфических пород Курговатского месторождения), в качестве фторсодержащего сырья авторы использовали отходы Такобского ГОК и флюоритовое сырьё.

Для получения алюминатно-фторидных соединений была разработана базовая технология, включающая ряд технологических этапов: обработка шихты методом спекания; выщелачивание полученных спёков; удаление из алюминатно-фторидных растворов оксидов кремния; кристаллизация чистых бескремниевых растворов; получение из бескремниевых растворов криолит-гидраргиллитовой смеси (КГС); с последним этапом - термическим обжигом КГС.

По результатам указанной технологии выявлены составы шихты оптимального состава, которые в указанном спекательном процессе были достигнуты при массовом соотношении каждого из компонентов в шихте, которые приведены ниже:

$$m_c : m_{\text{шайерит}} : m_{\text{сиаллит}} : m_{\text{флюорит}} = 0,2 : 1,5 : 1,0 : 1,2,$$

$$m_c : m_{\text{шайерит}} : m_{\text{сиенит}} : m_{\text{флюорит}} = 0,2 : 1,0 : 1,0 : 1,5,$$

оптимальные режимы спекания в данном методе были следующие:

каолин – спекание при 980°C в течение 30 минут,

нефелин – спекание при 900°C в течение 30 мин.

При поддержании указанные режимов спекания и массовых соотношений в шихте извлечение глинозёма составляет: при использовании каолинового сырья – 90.4%, при использовании нефелинового сырья – 89.5%.

Авторы [133-136] исследовали состав спёка с привлечением химических и рентгенофазовых методов анализа. Показано присутствие в спёке таких кристаллических соединений, как $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$, NaF , $\text{NaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и аморфного соединения $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$.

Технологические промышленные производства первичного алюминия соответственно формируют значительные количества твёрдых отходов. Они имеют широкий спектр наименований – среди них нужно указать отработанные угольные и теплоизоляционные покрытия электролизёров, огарки использованных анодов, различные шлаковые соединения, угольная пена и некоторые другие отходы производства. Помимо алюминия металлического такие шлаки содержат Al_2O_3 ; SiO_2 ; $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; AlN ; Al_4C_3 ; NaCl ; KCl ; MgCl и др.

Авторами [137-139] исследованы кинетические характеристики процессов получения криолит-глинозёмного концентрата из отходов производства алюминия ГУП «ТАЛКО». Также определены термодинамические характеристики процесса, показано, что разложение алюмофторсодержащего сырья происходит в течение 20-120 минут в температурном диапазоне 25-96°C, энергия активации процесса свидетельствует, что процесс происходит в области кинетической.

В [139] изучили выщелачивание с целью оптимизации данного процесса в целом и оптимизации характеристик выщелачивания, которые оказались следующими: проведение процесса в течение 60 минут при $T=80^\circ\text{C}$, содержание реагента-активатора NaOH в продуктивном растворе 70 г/л, соотношение твёрдой части к жидкой равное 1:5. Эти оптимальные характеристики выщелачивания позволяют извлекать из алюминатно-фторидного спёка 90% и выше глинозёма.

Исследована кинетика выщелачивания криолит-глинозёмного концентрата и показано, что данный процесс является изотермическим, его оптимальные температуры протекания 20-80°C, продолжительность 10-60 минут, одной из кинетических характеристик, которые были определены в

данном диссертационной исследовании для выщелачивания КГК, являлась его энергия активации (E), численное значение которой определено как 43.5 кДж/моль, и, соответственно, этот процесс осуществляется в рамках кинетической области.

Имеется значительное количество исследований, посвящённых спекательным методам переработки алюмосодержащего сырья, в которых приводятся результаты по составам шламов (химическим и минералогическим), по конечным продуктам их переработки, изучены физико-химические характеристики процесса спекания, начиная с исходных продуктов, промежуточных и конечных продуктов, приводятся результаты исследования химреакций, протекающих при проведении спекания, разработан метод переработки мусковитсодержащих минералов с получением щелочных коагулянтов и КГК.

1.4. Применение шламовых отходов производства алюминия в металлургии, строительстве и в качестве сорбента как способ повышения экологического уровня производства

Получение алюминия методом электролиза вызывает образование значительных количеств различных отходов, которые затем открытым способом складировались на огромных площадках, вызывая загрязнение прилегающих территорий и в целом окружающей природной среды. Однако в этих отходах содержится множество полезных компонентов, которые можно подвергнуть вторичной переработке и использовать в качестве сырья как для получения алюминия, так и в других промышленных производствах.

По данным работ [140, 141], шламовые отходы после получения алюминия широко применяются в различных производствах – это чёрная металлургия, где указанный шлам можно применять как добавки к литью, в доменной плавке железосодержащих руд, как сырьё для получения железа, шлакообразующие реагенты для аффинажа стали и чугуна, заменитель глины в литейных формах, как наполнители в строительных материалах, цементах,

бетонах, в составе керамических изделий, при производстве удобрений лакокрасочных изделий, сорбентов, катализаторов, коагулянтов и т.д.

Отходы алюминиевых производств широко используются в различных областях, их применение в основном зависит от того, каким методом осуществлялась переработка исходного сырья – например, спекательный, кислотный или метод Байера. Кроме того, учитываются химико-минералогические характеристики исходного сырья для производства алюминия и спектр конечных продуктов. Основными отличительными особенностями отходов, как полученных после использования метода Байера, так и смешанных или комбинированных методов является высокая дисперсность этих отходов и высокие содержания в них железосодержащих соединений. Так, шлам, полученный после спекания, отличается высокими содержаниями железосодержащих соединений и высокими содержаниями $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. На рисунке 1.3 приводятся основные направления использования отходов производства алюминия.

Применение в металлургии шлама после алюминиевых производств. Чёрная металлургия была и остаётся основной сферой, в которой в крупных масштабах утилизируется красный шлам, являющийся отходами алюминиевого производства. Эта отрасль использует шлам как исходное железосодержащее сырьё с целью получения на его основе чугуна, ещё одна область использования шлама – это применение его при производстве агломератов/окатышей, как связующего компонента. Но отходы – шлам не используется напрямую в отрасли чёрной металлургии, так как в нём содержится большое количество вредных примесей в виде глинозёма, кремнезёма, щелочей. Поэтому шлам предварительно обрабатывают.



Рисунок 1.3. - Основные направления использования шламов (жидких отходов) после алюминиевых производств

В [34, 35] разработан и широко применяется в условиях производства метод гранулирования железной руды, где в технологический процесс добавляют шлам в качестве связующего компонента для упрочения агломератов. В данном методе авторы рекомендуют бентонит, используемый как связующий компонент, заменять красным шламом, введение которого в процесс производства окатышей или агломератов способствует значительному ускорению данного процесса. При этом основное преимущество красного шлама – это меньшее разбавление получаемых технологических концентратов, т.к. в шламе содержится больше железосодержащих соединений, чем в бентоните. При введении в процесс шлама происходит обогащение железом окатышей, при этом производительность доменных печей повышается, сокращается расход исходных ресурсов (кокса). Данная технология основана на влиянии щёлочи, находящейся в составе красного шлама, на металлургические характеристики окатышей. Если содержание щёлочи в шламе не превышает 0,1%, то трудностей в технологическом процессе не возникает. Отрицательно влияет на футеровку доменных печей повышенное содержание оксида натрия.

Применение в строительстве шлама после алюминиевых производств.

Шлам алюминиевых производств используется как связующий компонент в производстве стройматериалов – это цемент, кирпич и др. [36]. Для всех этих способов характерны потери ценных компонентов шламов, а также увеличение массы стройматериалов, щелочные высолы на поверхности зданий и изделий, развитие деформаций и появление трещин. Сегодня потребность в красном шламе при производстве стройматериалов незначительна, главным образом, из-за высокого содержания в нем щёлочи и потерь с готовой продукцией некоторых редкоземельных металлов.

Шлам в основном используется в цементной промышленности – перспективным направлением является получение портландцемента, но в этом производстве используется шлам с содержанием щёлочи ниже 0.5%. Из-за высоких содержаний в составе белитовых шламов основных оксидов CaO и SiO_2 , которые являются компонентами цементов. Для получения различных цементных смесей перспективным сырьём может являться промытый шлам, он нашёл широкое применение как основа в сырьевых смесях для производства портландцемента различных марок, составляя 50-60% от общего количества.

Во многих странах (Российская Федерация, Япония, США) проводились исследования красного шлама с целью использования его как исходного сырья в получении цементных клинкеров. Известны технологии применения шлама как железокорректирующей добавки, где получены цементные клинкеры с заранее спроектированными минералогическими составами, однако в этих технологиях также необходимо решение по снижению содержания в шламе щёлочи.

Разработан метод получения гранулированных доменных шлаков, основанный на применении глинистых компонентов (в частности, шлама) как связующих в производстве портландцемента. Красный шлам успешно применяют для изготовления литейных форм, его добавляют в формовочную глину в связи с его высокими прочностными свойствами, что значительно

снижает расходы жидкого стекла и глины, повышает прочность готовой продукции [36].

Шлам также нашёл применения в производстве специальных цементов, которые богаты железосодержащими соединениями, в частности, Fe_2O_3 . Полученные таким образом цементы имеют высокие прочностные свойства, кроме того, имеют ряд специфических свойств, при их производстве снижаются затраты на обжиг.

Красный шлам широко используется при изготовлении строительных керамических материалов – это глазури, кирпичи, керамическая плитка и др. Его добавляют в глину в качестве добавок. Шламы показывают эффективность во многих строительных изделиях, например, их активно применяют при производстве керамических канализационных труб, керамических плиток (глазурованных и цветных) и др.

При изготовлении кирпича многие методы основаны на получении смеси глины с красным шламом, из которой далее формируют заготовки и затем обжигают их. Содержание красного шлама в кирпичных смесях сильно колеблется, начиная от 10-50%, и достигая до 90%.

Авторы [34, 35] предлагают использовать шламы в строительной отрасли при получении битумов и битуминозных масс, смешивая их с определёнными количествами шламов. Шламы добавляют к маслам, смесям, каменноугольным смолам и др., при этом добавки шламов позволяют получить однородные эмульсии с указанными компонентами, с дальнейшим использованием их в качестве дорожных покрытий или в получении вяжущих компонентов.

Также предлагается получение ячеистого бетона, где вместо вяжущих компонентов используется спекательный шлам в количестве 15%, а также метод производства силикатного кирпича с добавлением шлама в количестве 5-15%.

Рекомендуется использовать красный шлам при производстве огнеупорных материалов для футеровки электролизёров, которые применяют в

алюминиевом производстве. Шлам промывается, фильтруется, формируется в брикеты, которые прокаливают, затем измельчают и в качестве добавок используют для производства алюминия.

Применение шлама от алюминиевых производств в качестве сорбента.

Одной из областей применения шламов от производства алюминия является его использование в качестве сорбентов для проведения сорбционной очистки от различных примесей.

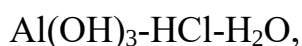
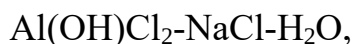
Шламы имеют способность поглощать газы азот и серы и других соединений из газовых потоков металлургических печей и агломерационных заводов, так как в составе шламов имеются некоторые количества щелочей. Однако данная технология не рассматривает вопросы, касающиеся регенерации отработанных сорбционных материалов. Как один из вариантов совершенствования этого метода авторы рассматривают использование красного шлама для нейтрализации щелочей при абсорбции кислых газов, что в свою очередь могло бы устранить проблему нейтрализации отходов алюминиевых производств и расширить область дальнейшего применения шлама [35].

Использование шламов в качестве сорбентов позволяет проводить очистку водных растворов от металлоорганических и органических соединений с высокой степенью очистки, достигающей 90% и выше. С использованием шламов проводится нейтрализация радиоактивных отходов – при смешивании загрязнённых почв и шлама снижается радиоактивность почв за счёт их разбавления, кроме того, введение в почву шламов препятствует попаданию в водные горизонты радионуклидов.

В [142-145] разработаны технологии разложения гидроалюмокарбонатных осадков, определены физико-химические характеристики исходных, промежуточных и конечных продуктов, в качестве конечных продуктов в данном процессе получены различные коагулянты – сульфаты, оксосульфаты и гидрооксохлориды алюминия, а также получены смешанные реагенты – являющиеся коагулянтами нового поколения,

проявляющие более эффективные коагулянтные свойства по сравнению с традиционным сульфатом алюминия.

Для выявления физико-химических основ переработки алюмосодержащих отходов с получением в качестве конечных продуктов различных коагулянтов были исследованы свойства хлоридных и сульфатных растворов и твёрдых фаз в следующих двойных, тройных и поликомпонентных системах:



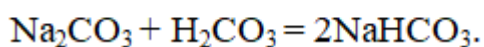
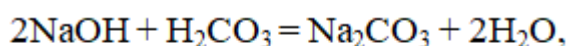
Внедрение указанной технологии позволяет получать из отходов алюминиевого производства ряд сложных высокопористых сорбентов, которые обладают высокими адсорбционными свойствами и хорошо адсорбируют тяжёлые металлы. Данная технология является экологической технологией, позволяющей полностью или частично ликвидировать алюминиевые шламы, снижая их отрицательное воздействие на здоровье населения и окружающую природную среду.

Извлечение ценных компонентов из шламов производства алюминия. В последние десятилетия в зарубежной и отечественной практике уделяется большое внимание комплексной переработке шламов, образующихся после производства алюминия, в частности, развито направление по извлечению из шламов редких металлов [147, 148].

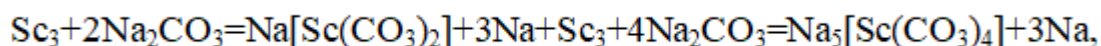
Для комплексной переработки шламов алюминиевого производства в основном используют гидрометаллургические и пирометаллургические методы и их различные сочетания, что приводит к технологическим трудностям реализации этих методов.

Разработан содово-щелочной метод переработки шламовых отходов алюминиевого производства, он реализуется без включения в технологический процесс минеральных кислот, также для этого метода проведена разработка научных основ [149]. Сущностью этого метода является карбонатное

выщелачивание из шлаков циркония и скандия, с применением в технологии печных отходящих газов, с последующим сгущением и разделением металлов осаждающими методами. В настоящее время из шлаков алюминиевого производства получены циркониевые и скандиевые концентраты в опытно-промышленных условиях [150-151]. Новые порции шлаков подвергали карбонатно-гидрокарбонатной обработке реактивным NaHCO_3 в среде углекислого газа с целью выделения из них скандия, а из продуктивных растворов – циркония, титана, урана и тория, побочными продуктами в данном процессе являлись гидроксиды алюминия, железа. Кальция и кремния, выделяемые в виде мелкодисперсной взвеси. Концентрация скандия, полученная путём накопления, достигала 20-50 мг/л³. Авторы [151] разработали обобщённую технологическую схему извлечения скандия, циркония и титана методом содово-щелочной переработки шлаков (рисунок 1.4), где согласно технологии пульпа, полученная после обработки шлаков, направляется в карбонизатор, который заполнен содовым раствором Na_2CO_3 , далее через карбонизатор барботируются газы с содержанием 10% CO_2 , которые являются отходящими газами печей спекания. Образующаяся при карбонизации углекислота нейтрализует щелочные растворы, кроме того, её направляют для синтеза гидрокарбонатов из продуктивных растворов, согласно следующим уравнениям:



При карбонизации происходит также создание благоприятных условий, в которых образуются растворимые карбонатные комплексы скандия, по уравнению:



полученные карбонатные комплексы скандия имеют лучшую растворимость в карбонатных растворах, чем в щелочных растворах [3].

Также показана возможность концентрации скандия через свободное осаждение, что позволяет снизить число операций в технологическом процессе, а также снизить объёмы расходуемых реагентов, что делает перспективным данный технологический процесс.

Имеются разработки, в которых используется серноокислотное разложение твёрдых фтор- и глинозёмсодержащих отходов после производства алюминия и в которых получена плавиковая кислота как целевой продукт, которые также признаны перспективными технологиями [149].

С учётом данного метода переработки, а также необходимости утилизации шламов от алюминиевого производства ГУП «ТАЛКО» методами вторичной переработки, представляют научный и практический интерес работы [145, 147], в которых представлены результаты, касающиеся переработки твёрдых фторсодержащих отходов ГУП «ТАЛКО» комплексным методом. По этому методу твёрдые фторсодержащие отходы перерабатывались серноокислотными растворами различной концентрации, в качестве конечных продуктов были получены глинозём, криолит, фториды алюминия, сырьё для строительной индустрии.

В ГУ «Научно-исследовательский институт металлургии» ГУП «ТАЛКО» (ГУ «НИИМ») авторы [147] разработали двухстадийный метод утилизации отработанных бортовых и катодных блоков, из которых в процессе переработки извлекаются очищенный угольно-графитовый порошок и адсорбированные минеральные соли. По мнению авторов, которые для данной технологии были проведены опытно-полупромышленные испытания, данная технология представляется перспективной, так как позволяет вторично перерабатывать отходы ГУП «ТАЛКО» в виде отработанных бортовых и катодных блоков, что также перспективно в плане экономики и экологии.

Так как на свалке твёрдых отходов и шламовых полях компании "ТАЛКО" складировано значительное количество твёрдых отходов, среди которых в основном фторсодержащие и глинозёмсодержащие отходы, а также то обстоятельство, что в г. Яван построен и начал функционировать

криолитовый завод, перспективным и финансово выгодным для компании "ТАЛКО" является разработка технологических линий по переработке указанных отходов с получением из них алюминийсодержащих соединений (гидроксида и оксида алюминия) и плавиковой кислоты, внедрение указанных технологий также позволит решить экологические проблемы в регионе.

В [147] проведены исследования и разработана обобщённая технологическая схема, согласно которой эффективно перерабатывать твёрдые фторсодержащие отходы после алюминиевого производства, производства фторида алюминия и криолита, которая органично вписывается в традиционную технологию получения указанных солей из флюорита (рисунок 1.5).



Рисунок 1.5. – Обобщённая технологическая схема по переработке фтор- и глинозёмсодержащих отходов ГУП «ТАЛКО» с получением глинозёма, криолита и фторида алюминия

Из схемы, приведённой на рисунке 1.5, можно заключить, что по данной технологии получают широкий ассортимент товарной продукции – это, без учёта плавиковой кислоты, которая является основным целевым продуктом, такие побочные соединения, - гидроксид алюминия, каустическую соду, из которых затем получают глинозём для производства алюминия, фториды алюминия, гексафтороалюминат натрия и др. соединения [147].

1.5. Заключение по первой главе и выбор направления исследований

По теме диссертационного исследования были анализированы имеющиеся литературные источники и сделан вывод о том, что сырьё, содержащее в своём составе низкие количества алюминия (каолины, нефелиновые сиениты, алуниты), используется в различных областях народного хозяйства, например, в производстве, кроме того, они являются перспективным сырьём в производстве глинозёма, а также в производстве фарфора и фаянса. Это сырьё перспективно благодаря тому, что его переработка должна осуществляться комплексными способами.

После изучения литобзора по аналогичным тематикам сделан вывод, что в Республике Таджикистан проводятся систематические исследования, направленные на переработку алюминийсодержащего сырья, и с целью извлечения из этого сырья ценных материалов, в частности, глинозёма, разработаны различные эффективные методы переработки. Сырьём для переработки по разработанным технологиям стали нефелиновые сиениты, каолиновые глины, сиаллиты, алуниты, которые имеют широкое распространение в месторождениях алюминийсодержащих месторождений Таджикистана и перспективны для переработки.

В месторождениях республики также имеются значительные запасы минералов, содержащих мусковит, эти месторождения в основном находятся на Западном Памире, эти виды местных сырьевых ресурсов являются легкодоступными и благоприятными для их промышленного освоения.

Из литобзора можно сделать заключение, что местные мусковитсодержащие руды являются перспективными для их переработки с получением ряда ценных полезных материалов, среди которых необходимо назвать, во-первых, глинозём, а также другие продукты. Этот вид сырья недостаточно изучен с точки зрения переработки минеральными кислотами и получения некоторых ценных металлов.

На основании изучения литературных источников можно заключить, что имеется значительное количество работ и разработок, касающихся комплексной переработки отходов шламовых полей производства алюминия с получением в процессе их переработки полезных компонентов (редкоземельных элементов, вяжущих строительных материалов, жидкого стекла, сорбентов и др.) для различных отраслей промышленности. Однако на сегодняшний день ни на одном предприятии, производящем эти отходы, не реализована их переработка комплексными методами, позволяющими утилизировать их полностью. По нашему мнению, основная причина отсутствия таких технологий заключается в сложности совмещения пирометаллургических и гидрометаллургических процессов извлечения остаточных количеств алюминия и редких и редкоземельных элементов из шлаков.

Соответственно, в настоящее время расширяются исследования по переработке шлаков алюминиевых производств с максимальными извлечениями из них ценных материалов – это остаточные количества алюминия, редких и редкоземельных элементов, а также в качестве вторичного сырья – железосодержащие соединения.

Исходя из вышеизложенного, целесообразно проведение исследований с решением следующих задач:

- изучение кислотного разложения сырья методами химического анализа, ДТА, РФА с установлением механизмов процесса, от первичной его переработки до получения конечных целевых соединений, исследование

комплексного разложения с селективным извлечением соединений из мусковитовых руд;

- изучение производства минералов, обогащенных мусковитом, из метаморфических слюд;

- исследование процесса фракционирования и химический анализ обогащенных технологических проб;

- определение химико-минерального состава шихты и режимов спекания минералов, содержащих мусковит;

- разработка усреднённых блок-схем для совместной переработки мусковитовых минералов и отходов производства;

- переработка алюминиевого сырья и шламовых отходов алюминиевых производств с целью получения смешанного Al-Fe коагулянта для очистки сточных вод;

- изучение свойств и коагулирующей способности полученного алюмо-железосодержащего коагулянта, установление области применения этого продукта для природных вод, санитарно-гигиеническая оценка и разработка рекомендаций по его эффективному и рациональному применению;

- оптимизация характеристик и параметров разложения мусковитовых минералов и производственных отходов, с целью обеспечения извлечения ценных соединений в максимальных количествах;

- выявление оптимальных методов и оптимальных режимов с целью обеспечения извлечения ценных соединений в максимальных количествах из спёков алюмината натрия.

ГЛАВА 2. ГЕОЛОГО-ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МУСКОВИТСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ

2.1. Геолого-экологические характеристики алюминийсодержащего сырья - мусковита месторождения Курговат

Комплексная система, созданная и разработанная на основании геологической точки зрения, управляемая запасами минеральных ресурсов и их качеством, является эффективным направлением, ориентированным на решение задач использования недр и других природных ресурсов с точки зрения комплексности и рациональности, с учётом повышения значения экологических факторов по защите окружающей среды. Решение проблем рационального использования природных материалов, рудных месторождений, различных видов сырья может быть перспективным и эффективным при направлении усилий исследователей на разработку технологических решений для добычи и переработки природных ресурсов, которые также являются экологически чистыми технологиями.

Исходя из этого, необходимо ориентировать геологические и экологические исследования в направлении получения информационных статистических данных, применяемых в моделировании различных пространственных объектов геологической среды, к которым необходимо отнести месторождения полезных ископаемых, техногенные образования, места складирования и захоронения техногенных отходов и др. На основе созданных моделей появится возможность прогнозировать качество природной окружающей среды, управлять этим качеством, предотвращать возможность появления негативных необратимых последствий для природной среды и населения планеты в целом.

Можно сказать, что каждое месторождение полезных ископаемых является уникальным и для переработке его ресурсов необходимо учитывать такой важный фактор, как техногенное воздействие на окружающую природную среду. Таким образом, с одной стороны, при переработке руд

месторождения происходит прямое использование природных комплексов, из которых извлекаются различные не восполняемые природные биологические ресурсы (полезные ископаемые, вода, почвы и т.п.), с другой стороны, разработка месторождений вызывает отрицательные последствия на состояние природных комплексов (например, химическое загрязнение), которое инициируется после введения в строй промышленных производств по переработке минеральных природных ресурсов. Соответственно, месторождения полезных ископаемых, как экосистему, необходимо рассматривать через системный подход, учитывать специфичность горнодобывающего и перерабатывающего производства, которое использует или будет использовать в качестве сырья минеральные природные ресурсы. Такая точка зрения способствует выявлению двух новых направлений в геолого-экологических исследованиях – во-первых, диагностика минерального сырья и ресурсов, во-вторых, его регулирования, включая экологические характеристики при разведке, при его добыче, переработке и утилизации отходов горнодобывающих и перерабатывающих производств.

На основе данного подхода определяется экологичность каждого вида минерального природного сырья, которая является комплексом взаимосвязанных природных характеристик качества этого минерального сырья, определяет негативное воздействие этого сырья на природную окружающую среду при его переработке с применением различных технологий, таким образом, определяет степени относительной опасности различных видов минерального сырья.

Технологическая и минералогическая диагностика имеет целью качественной оценки сырья, представляет собой методическую и научную основу геологического обеспечения с экологической точки зрения. Разработанный метод диагностики представляет собой несколько этапов, взаимосвязанных между собой в виде цепочки:

- технолого-минералогический анализ сырья;
- общая технолого-геологическая оценка сырья;

- технолого-экологическая диагностика и оценка качества сырья;
- определение объёмов и геометрии технолого-экологических сортов сырья;
- основание качества сырья через экологические технологии.

Территориально месторождение Курговат находится в Дарвазском районе Горно-Бадахшанской автономной области (ГБАО) Республики Таджикистан, его со столицей - г. Душанбе соединяет автомобильная трасса, протяжённость которой составляет 330 километров. Абсолютные высоты данной территории составляют 1800-3100 м ад уровнем моря, относительные высоты над речными долинами составляют 1000-1600 м над уровнем моря.

Месторождение по своему геологическому строению складывается породами нижнего протерозойского периода (боршитская серия), гранитоидами курговатского комплекса (P_2-T_1) и ультробазитами позднего палеозойского периода. Указанные образования являются магматическими метаморфогенными, практически вся площадь месторождения сложена этими породами, только юго-восточная часть месторождения сложена карбонатно-терригенными карбонатными отложениями.

Породы боршитской серии представлены в месторождении кристаллическими сланцами и розовато-серыми и светло-серыми полосчатыми гнейсами. Здесь встречаются различные разновидности гнейсов, например, биотитовые, мусковит-биотитовые, гранат-мусковит-биотитовые, которые имеют включения различных минералов – это андалузит, дистен, ставролит, полевои шпат, кварц, роговая обманка, актинолит.

В кристаллических сланцах различных включений минералов значительно меньше, они представлены в основном андалузитом, дистеном, мусковитом, ставролитом, гранатом, светлой и чёрной слюдой.

2.2. Основные свойства мусковита и ставролита

Химическая формула мусковита: $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$.

Размеры элементарной ячейки: $a=5,18 \text{ \AA}$, $b=9,02 \text{ \AA}$.

Мусковит представлен основными компонентами следующего химсостава (в %):

SiO_2 – 43.13-49.04; Al_2O_3 – 27.93-34.44; K_2O – 6.00-10.68; H_2O – 4.13-6.12.

В мусковите в зависимости от его месторождения могут содержаться различные примеси, которые различаются как по качественному составу, так и по количественному составу, варьируя от сотых долей процента до нескольких процентов, среди них можно выделить следующие соединения (в %):

TiO_2 – 0,00-0,91; Fe_2O_3 – 0,22-6,98; FeO - 0,21-2,23%; MnO - 0,00-0,62; MgO - 0,00-3,24; CaO - 0,00-1,54; Na_2O - 0,22-1,61; F - 0,00-0,10; Cl - 0,00-0,30; BaO - 0,00-0,30; CO_2 - 0,00-0,14.

Авторами [152] осуществлена сравнительная оценка химсоставов минерала мусковит из различных месторождений мира, которая приведена в таблице 2.1.

Таблица 2.1. - Содержание основных оксидов в мусковите из различных генетических типов разных регионов мира (в %) [152]

№ п/п	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3
1	45,87	38,69	10,08	-
2	45,24	36,85	10,08	0,11
3	46,01	35,64	8,19	0,13
4	46,77	34,75	10,61	1,48
5	41,37	32,64	6,33	1,84
6	44,4	31,7	10,7	2,3
7	45,97	31,67	9,07	3,09
8	46,30	33,08	10,09	1,20
9	49,16	30,87	10,90	1,43
10	56,00	23,52	7,03	3,81
11	51,22	25,91	6,09	6,29
12	53,3	26,0	8,3	2,5
13	48,42	27,16	11,23	7,38
14	46,17	33,85	9,60	1,98
15	45,49	37,51	8,86	-

Химический состав ставролита из различных месторождений мира [153] приведен в таблице 2.2.

Таблица 2.2. - Содержание основных оксидов металлов в ставролите из различных генетических типов разных регионов мира (в %) [153]

Источник ставролита	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃
1. Ставролит из ставролит-мусковито-биотито-кварцево-полевошпатового сланца, Глен-Клова, Ангус, Шотландия	28,89	52,61	10.78	2.95
2. Ставролит из ставролит-гранатово-биотитового гнейса, Глен-Айсла, Форфаршир, Шотландия	28,33	52,85	10.92	3.41
3. Ставролит из хлоритового сланца, Глен-Аркарт, Шотландия	27,45	53,57	11.38	1.11
4. Ставролит из ставролит-слюдяного сланца, Виндхам, Мейн, США	27,22	54,16	12.31	1.47
5. Ставролит из ставролит-кварц-биотито-мусковитового сланца, округ Ринвил-Чарч, США	27,36	52,12	13.09	1.11
6. Ставролит из гранат-слюдяного сланца, Саарикоски, Соденкила, Финляндия	26,93	53,35	13.90	0.90
7. Люкасит (кобальтовый ставролит) из кварц-магнетит-люсакитовой породы, Люсака	27,23	50,72	3.42	4.96
8. Цинковый ставролит с халькоцитом и кварцем, округ Чероки, Джорджия, США	27,64	50,14	7.18	0.84

2.3. Фракционирование и химический анализ технологической пробы ставролитовых и мусковитовых минералов

Была проведена определённая работа по фракционированию и химическому анализу технологической пробы общей массой 1500 кг в количестве 45 отдельных проб с разных горизонтов кристаллических сланцев и гнейсов месторождения Курговат. Пробы дробились на щековой дробилке до размера 1 мм с трёхкратным просеиванием. Основной задачей обработки проб являлось определение методов переработки мусковита и ставролита с

получением из них обогащённых концентратов, из которых далее в качестве конечного продукта извлекался глинозём.

Согласно исследованиям, было показано, что минерал ставролит накапливается в электромагнитных тяжёлых фракциях, его накопление происходит параллельно с другими минералами, например, ильменитом, гранатом, а минерал мусковит накапливается в тонких фракциях, в основном одновременно со шлами (таблица 2.3). Для сравнения нами приведена таблица химического состава мусковита из других регионов мира (таблица 2.1).

Таблица 2.3. - Содержания основных оксидов в трёх пробах различных фракций (в %)

Характеристика пробы	№ пробы	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Σ
1	2	3	4	5	6	7
<i>Исходное сырьё</i>	M17	7,2	66,1	3,3	17,0	93,7
Грубая фракция	M17-1	6,7	68,0	2,5	15,8	93,0
Немагнитная часть	M17-1a	2,1	79,5	2,0	10,9	94,5
Ставролитовая часть	M17-1б	14,9	49,8	2,6	27,3	94,7
Гранат-биотитовая часть	M17-1в	22,5	39,1	3,87	21,1	86,5
Тонкая фракция	M17-2	5,6	56,1	5,0	28,9	91,4
Мелкая фракция	M17-3	4,8	60,1	4,8	23,7	93,3
Тяжелая фракция	M17-4	17,4	58,6	0,9	19,2	94,1
Немагнитная часть	M17-4a	1,9	88,6	0,6	4,7	95,9
Ставролитовая часть	M17-4б	19,6	38,7	0,9	36,8	95,9
Гранат-биотитовая часть	M17-4в	38,2	33,8	0,5	18,8	91,3
<i>Исходное сырьё</i>	M45	7,3	55,4	5,4	25,8	93,9
Тяжелая фракция	M45-1	17,4	54,9	1,1	20,6	94,0
Немагнитная часть	M45-1a	3,4	77,3	1,6	11,1	93,4
Ставролитовая часть	M45-1б	17,9	39,8	1,1	34,0	92,8
Гранат-биотитовая часть	M45-1в	36,7	29,8	1,0	24,7	92,2
Грубая фракция	M45-2	6,3	62,4	3,6	19,8	92,6
Мелкая фракция	M45-3	5,5	54,4	5,6	26,5	92,6
Тонкая фракция	M45-4	5,4	51,6	6,3	30,8	90,5
<i>Исходное сырьё</i>	M43	6,8	65,3	3,4	18,0	93,4

Нерудная фракция	M43-1	2,5	83,6	1,3	7,5	94,9
Тяжелая фракция	M43-2	13,7	63,6	1,0	16,0	93,3
Ставролитовая часть	M43-2a	21,1	34,3	0,5	35,4	91,3
Гранат-биотитовая часть	M43-2б	29,7	33,2	0,5	29,3	92,7
Средняя фракция	M43-3	4,2	66,6	4,0	18,8	93,6
Немагнитная часть	M43-3a	2,0	70,8	3,6	18,4	94,8
Электромагнит. часть	M43-3б	19,3	38,7	6,6	21,9	86,5
Грубая фракция	M43-4	5,3	73,4	2,6	13,6	94,9
Тонкая фракция	M43-5	4,6	57,1	4,5	23,9	90,1

Из таблицы 2.3 можно сделать заключение, что мономинеральный мусковит не стабилен по своему химическому составу. В его составе содержание основных оксидов варьирует в широком диапазоне (в %): SiO_2 - 41,37-56,00; Al_2O_3 - 23,52-38,69; K_2O - 6,09-11,23; Fe_2O_3 - 00-7,38. Для пегматитового мусковита характерны высокие содержания оксида калия и глинозёма, и низкие содержания оксида железа и кремнезёма. В то же время мусковит из метаморфических пород относительно обеднён глинозёмом и оксидом калия и обогащён оксидами кремния и железа.

В тонких фракциях сепарированных проб мусковита содержания оксида алюминия (глинозёма) значительно ниже по сравнению с содержаниями кремнезёма, так, в пробах M43-5, M45-4, M17-2 содержится глинозёма 23.9, 30.8 и 28.9%, соответственно, а кремнезёма – 57.12, 51.58 и 56.10%, соответственно. Полученные значения находятся пределах допустимых содержаний глинозёма и кремнезёма в составе мономинерального мусковита. При этом, содержание в пробах K_2O является несколько заниженным, а Fe_2O_3 – завышенным сравнительно с табличными данными мусковита (таблица 2.1), данный факт можно объяснить тем, что тонкая фракция засоряется тёмными слюдами (таблица 2.3).

Ставролит по своему химическому составу более стабилен, содержание в нём глинозёма и кремнезёма колеблется в достаточно узких диапазонах

(Al_2O_3 – от 50.14 до 54,14%, SiO_2 – от 26.93 до 28.89%. Имеется более значительная разница по содержанию Fe_2O_3 – 8.38-14.80%. Наличие в ставролите незначительных содержаний оксида железа объясняется присутствием изоморфных примесей (цинка, марганца, кобальта и других).

Ставролит, являющийся железосодержащим минералом, переходит в высоко- электромагнитную часть, а гранит-биотитовая составляющая переходит в умеренно-электромагнитную фракцию. При этом обе фракции взаимно загрязняют друг друга. Данный факт подтверждается при изучении соответствующих фракций методом химического анализа (М43-2а; М43-2б; М45-16; М17-4Б; М17-4б) (таблица 2.3).

В ставролитовой фракции содержание кремнезёма по сравнению с мономинеральным ставролитом выше в 1.3-1.4 раза, глинозёма – ниже в 0,6-0,7 раз, оксида железа – выше в 1,4-2,1 раза (таблица 2.3). Как отмечалось выше, это связано с частичным переходом граната, биотита, ильменита в ставролитовую фракцию.

Обогащение было проведено на концентрационном столе и получены три фракции – тонкая, грубая и тяжёлая. На начальном этапе пробообработки методом химического анализа были исследованы все пробы (таблица 2.3). Как показал анализ полученных, в грубой фракции имеются значительные содержания кремнезёма (SiO_2), но мало оксидов железа и калия, а также глинозёма. При дальнейшей пробообработке были отобраны только тонкая и тяжёлая фракции, при этом соотношение тяжёлой фракции к исходному весу пробы составляло 1:6- 1:25, но преимущественно составляло 1:15-1:20.

Тонкую фракцию в виде мути сливали в 100-литровые ёмкости и давали отстояться в течение часов, затем воду сливали с помощью. Далее полученную тонкую фракцию высушивали на солнце, полученный сухой концентрат взвешивали, и из него отбирали пробы для химического анализа. Вес тонкой фракции по отношению к весу исходной пробы колебался в пределах 30-60%, полученные данные обобщены в таблице 2.4.

Таблица 2.4. - Соотношения ставролит-мусковитсодержащих фракций в исходных пробах

Номер пробы	Начальный вес, кг	Тяжёлая фракция, кг	% тяжёлой фракции от начального веса	Тонкая фракция, кг	% тонкой фракции от начального веса
М43	29,5	2,35	7,97	8,5	28,81
М45	30,4	1,8	5,92	10,0	32,89
М17	36,7	2,4	6,54	11,2	30,52
1-П	29,2	1,8	6,16	8,0	27,40
2-П	29,8	2,0	6,71	9,0	30,20
3-П	30,0	2,0	6,67	10,0	33,33
4-П	28,7	2,0	6,97	9,0	31,36
5-П	30,0	4,8	6,00	12,0	40,00
6-П	32,0	2,3	7,17	13,0	40,62
7-П	30,0	1,5	5,0	15,6	52,0
8-П	30,0	2,0	6,67	13,15	43,83
9-П	26,2	3,0	11,45	9,5	36,26
10-П	27,6	2,0	8,13	14,5	58,94
11-П	32,0	1,8	5,62	15,0	46,87
12-П	30,0	1,8	6,0	10,15	33,83
13-П	29,0	2,0	6,9	15,5	53,45
14-П	30,0	1,6	5,33	9,15	30,5
15-П	31,0	1,4	4,92	11,7	37,74
16-П	31,0	1,4	4,52	10,55	34,03
17-П	29,0	1,7	5,86	9,60	33,10
18-П	30,0	1,3	4,33	12,0	40,00
19-П	32,0	2,0	6,25	12,0	37,5
20-П	32,0	1,3	4,06	14,0	43,75
21-П	32,0	1,4	4,37	11,7	36,56
22-П	31,0	1,3	4,19	15,8	50,97
23-П	27,0	1,75	6,48	10,6	39,26
24-П	29,0	1,5	5,17	15,8	54,48
25-П	30,0	1,6	5,33	14,5	48,33
26-П	28,0	1,65	5,89	10,1	36,07
27-П	29,0	1,7	5,86	12,0	41,38
28-П	31,0	1,8	5,81	13,0	38,71
29-П	32,0	2,5	7,81	14,0	43,75

Все исходные пробы были исследованы методом химического анализа и в каждой пробе определены основные компоненты (SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O и Fe_2O_3). Содержания этих компонентов в проанализированных пробах колеблются в достаточно широких пределах. Полученные данные указывают на неравномерное распределение глинозёмсодержащих минералов в разных горизонтах метаморфических сланцев и гнейсов (таблица 2.5). Следовательно, в случае эксплуатации метаморфических пород в качестве источника глинозёма необходимо выборочно разрабатывать богатые горизонты мусковит-ставролитсодержащих руд, которые относятся к нижнему протерозойскому периоду.

Таблица 2.5. – Основные оксиды в исходных пробах, в процентах (%)

Номер пробы	Химический состав, %				Σ оксидов
	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3	
М-43	65,28	18,0	3,4	6,76	93,44
М-45	55,40	25,8	5,40	7,25	93,85
М-17	66,14	19,0	3,3	7,22	93,66
1-П	63,42	17,8	3,3	8,94	93,46
2-П	63,6	18,4	3,3	7,57	92,86
3-П	61,5	20,0	3,75	8,09	93,34
4-П	62,68	19,0	3,5	8,02	93,20
5-П	59,88	22,9	4,12	8,02	93,92
6-П	61,1	20,9	3,5	9,17	93,77
7-П	63,36	18,4	3,4	8,02	93,18
8-П	70,6	17,7	2,63	5,62	91,55
9-П	75,52	16,7	2,63	4,82	94,67
10-П	67,72	14,4	3,13	6,30	91,55
11-П	61,50	15,6	3,0	9,17	87,27
12-П	62,06	19,89	4,0	5,6	91,55
13-П	63,72	16,3	3,14	6,2	89,36
14-П	62,14	17,3	3,71	5,8	88,95

В таблице 2.6 обобщены содержания оксидов - SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O и Fe_2O_3 исходных пробах глинозёмсодержащих руд месторождения Курговат и тяжёлой, лёгкой и грубой фракциях проб после сепарации.

Таблица 2.6. – Содержания оксидов в анализируемых пробах различных фракций после сепарации

Анализируемый материал	Диапазон содержания компонентов, %			
	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3
Исходная проба	55,4-75,5	15,7-25,8	2,63-6,40	4,60-8,17
Тяжёлая фракция	50,9-63,6	16,03-20,66	0,87-1,1	12,7-16,4
Тонкая фракция (лёгкая фракция)	46,8-57,2	27,9-30,9	4,8-7,25	4,58-5,62
Грубая фракция	62,36-73,42	13,6-19,8	2,5-3,62	5,33-6,71

Содержание SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O и Fe_2O_3 было определено в общей сложности в 63 разновидностях проб глинозёмсодержащих руд месторождения Курговат, включая различные фракции после сепарации. При исследовании их обогащения их изучение проводилось по различным требованиям, которые предъявляются в общем ко всем метаморфическим рудам и сырью:

- применение в промышленности новых минеральных видов, ранее не имеющих практического интереса;
- применение комплексного использования минерального сырья и необходимость разработки схемы безотходной технологии;
- усовершенствование технологических схем извлечения полезных компонентов из минерального сырья, что является важным фактором для полного использования всех полезных компонентов, входящих в состав руд Курговатского месторождения;
- разработка научно-методических положений касательно геолого-экологического диагностирования и оценки полезных ископаемых, анализ и выявление взаимосвязей различных типоморфных минералогических ассоциаций и различных модификаций полезных ископаемых, отражающих

значительную корреляцию характеристик обрабатываемого сырья (природного, экологического и технологического);

- разработка и внедрение эколого-технологической модели для минералов, характеризующей распределение зерен и агрегатов внутри этих минералов и их кристаллохимических модификаций на основании учёта технологических комбинаций минералов и их технологического типоморфизма.

2.4. Фракционирование, физико-химические исследования объединённой пробы мусковитсодержащих минералов и шламовых отходов производства алюминия

Шесть первичных проб, каждая весом по 30-31 кг, подверглись высушиванию и измельчению до размера частиц 1 мм. Было принято решение об отборе единой объединённой пробы из шести измельчённых проб горстьевым способом по 167 г с каждой общим весом 1,0 кг. Из одного килограмма исходной объединённой пробы отобрана навеска весом 20 г для проведения химического анализа и физических методов сепарирования. Оставшаяся часть (980 г) пробы подверглась разделению на концентрационном столе, результаты которого отражены в таблице 2.7.

Потери при промывке составили 1,97%.

После обработки пробы на концентрационном столе и высушивания, фракционированные разности пробы подвергались магнитной сепарации (таблица 2.8). Ферромагнитная составляющая состояла из железных стружек, которые оказались в пробе при механическом дроблении и поэтому они не подверглись химическому анализу.

На долю ферромагнитной фракции приходится около одного процента от массы тяжёлой фракции и поэтому при расчётах она во внимание не бралась. Все остальные фракции с помощью электромагнита УЗДМ-1 подверглись магнитному сепарированию.

Таблица 2.7. - Соотношение разных фракций в объединенной пробе

Наименование материала	№ пробы	Вес пробы, г.	Процентное составляющее в %
Исходное сырьё	1Г-а	20,0	2,0
Тонкая фракция	1Г-б	340,3	34,03
Тяжёлая фракция	1Г-в	68,9	6,89
Грубая фракция	1Г-г	268,3	26,83
Мелкая фракция	1Г-д	282,8	28,28
Всего:		980,3	98,03%

В трёх разностях проб (исходной, грубой, мелкой) на долю немагнитной части приходится более 68% от основной массы соответствующих разностей проб (таблица 2.8).

В тонкой фракции большая часть пробы оказалась в электромагнитной разности (64,41%). На долю тяжёлой фракции от общей массы пробы приходится 6,89%. Данная фракция была разделена на пять подгрупп – сильно-, средне-, слабо электромагнитные разности, немагнитная и ферромагнитная составляющие тяжёлой фракции. Среди них на ведущем месте располагается средне электромагнитная составляющая (50,94%), другие разности находятся в пределах 14-17% (таблица 2.8).

Все 17 видов сепарированных разностей объединённой пробы были подвергнуты химическому анализу на основные компоненты (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O) для глинозёмистого сырья. Сумма этих четырёх оксидов колеблется от 85 до 95%.

Содержание кремнезёма в исходном сырье (1Г-а), тонкой (1Г-б), грубой (1Г-г) и мелкой (1Г-д) фракциях находится в пределах 61-79% (таблица 2.9). Максимальная концентрация кремнекислоты отмечена в грубой и мелкой фракциях. Самое низкое содержание кремнезёма (39,18%) зафиксировано в тяжёлой (1Г-в) фракции.

Таблица 2.8 - Весовые и процентные соотношения разных фракций объединенной пробы

	Наименование фракции	№ пробы	Вес фракции, г	% составляющее
Исходная проба				
	Немагнитная	1Г-а-1	10,93	68,30
	Электромагнитная	1Г-а-2	5,07	31,70
		Σ	16,0	100
Тонкая фракция				
	Немагнитная	1Г-б-1	121,1	35,59
	Электромагнитная	1Г-б-2	219,2	64,41
		Σ	340,3	100
Тяжёлая фракция				
	Сильно электромагнитная	1Г-в-1	11,4	16,57
	Средне электромагнитная	1Г-в-2	35,1	50,94
	Слабо электромагнитная	1Г-в-3	9,8	14,31
	Немагнитная	1Г-в-4	11,8	17,18
	Ферромагнитная	1Г-в-5	0,67	1,00
		Σ	68,9	100
Грубая фракция				
	Немагнитная	1Г-г-1	229,8	85,64
	Электромагнитная	1Г-г-2	38,5	14,36
		Σ	268,3	100
Мелкая фракция				
	Немагнитная	1Г-д-1	246,9	87,30
	Электромагнитная	1Г-д-2	35,9	12,70
		Σ	282,8	100

После электромагнитной сепарации немагнитная часть оказалась обогащена кремнекислотой (68,62-81,92%), а электромагнитная составляющая, напротив, обеднялась этим компонентом (45,44-56,72%). В тяжёлой фракции электромагнитные разности содержат самые низкие концентрации оксида кремния (37,80-39,74%). Несколько большее содержание данного соединения отмечено в немагнитной (1Г-в-4) части (таблица 2.9).

Глинозём имеет также неравномерное распределение среди пяти основных разностей объединённой пробы. Содержание оксида алюминия в этих пяти разностях проб колеблется от 18,57 до 34,7%. Максимальное значение этого компонента характерно для тяжёлой фракции, а минимальное - для мелкой и грубой разностей проб (1Г-д и 1Г-г). В немагнитной и электромагнитной разностях проб распределение глинозёма неравномерное, более низкие содержания характерны для немагнитной части, а более высокие значения для электромагнитной фракции (таблица 2.9). Исключением из этого правила являются электромагнитные разности тяжёлой фракции, где максимальное содержание оксида алюминия характерно для немагнитной составляющей тяжёлой фракции (1Г-в-4).

В немагнитной части грубой и мелкой фракций содержание глинозёма фактически находится в пределах кларка. Следует отметить, что между содержанием кремнезёма и глинозёма обнаруживается явная зависимость. Она проявляется в том, что там, где в проанализированных пробах наблюдается высокое содержание кремнезёма, имеется низкая концентрация глинозёма и наоборот (таблица 2.9).

Содержание оксида железа в проанализированных фракционированных разностях объединённой пробы колеблется в весьма широких пределах - от 2,82 до 27,30%. В тонкой, грубой и мелкой фракциях исходного сырья (1Г-а, 1Г-б, 1Г-г, 1Г-д.) содержание оксида железа низкое и колеблется от 4,68 до 8,78%. Самое высокое содержание оксида железа отмечается в тяжёлой фракции (23,41%).

Таблица 2.9. - Содержание оксидов в различных фракциях общей объединённой пробы, в процентах

№ пробы	Содержание оксидов					Примечание
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Σ	
1Г-а	67,56	19.15	8,78	3,0	93.49	Исходное сырьё
1Г-а-1	72,86	11,70	7,07	2,20	93,83	Немагнитная фракция
1Г-а-2	48,38	19,40	15,61	3,83	87,22	Электромагнитная фракция
1Г-б	61,68	16.80	6,04	4,22	88.74	Тонкая фракция
1Г-б-1	68,62	13,51	3,80	3,50	89,43	Немагнитная фракция
1Г-б-2	56,72	18,60	9,27	4,62	89,21	Электромагнитная фракция
1Г-в	39,18	26,70	23,41	1,30	86,59	Тяжёлая фракция
1Г-в-1	38,20	19,97	27,30	1,33	86,80	Сильно электромагнитная фракция
1Г-в-2	37,80	27,20	20,40	1,33	89,73	Средне электромагнитная фракция
1Г-в-3	39,74	28,69	21,5	1,33	89,17	Слабо электромагнитная фракция
1Г-в-4	44,28	32,85	19,5	1,30	93,48	Немагнитная фракция
1Г-г	79,4	9,86	4,68	1,89	95,83	Грубая фракция
1Г-г-1	81,54	8,61	4,33	1,33	95,81	Немагнитная фракция
1Г-г-2	45,44	17,60	20,00	3,10	86,14	Электромагнитная фракция
1Г-д	77,38	8,57	5,04	2,10	93,09	Мелкая фракция
1Г-д-1	81,92	7,83	2,82	1,89	94,46	Немагнитная фракция
1Г-д-2	45,44	16,00	19,50	4,50	85,44	Электромагнитная фракция

После электромагнитного сепарирования наиболее высокие концентрации железа приходятся на электромагнитные разности проб, в которых содержание оксида железа в 2-6 раз превосходит их немагнитные пары.

Из тяжёлой фракции объединённой пробы в основном извлекаются высокие содержания Fe₂O₃, в этой фракции извлечение составляет от 19,5 до

27,3%, высокие показатели извлечения этого компонента также отмечаются и в немагнитной части объединённой пробы.

Из исходного сырья извлечение K_2O очень незначительно, примерно 3.0, в разных фракциях содержание этого компонента невысокое, в среднем составляет от 1,30 до 4,62%. В тяжёлой фракции содержание оксида калия самое минимальное, как и во всех её разновидностях, что видно из таблицы 2.9. В других фракциях содержание K_2O несколько выше, например, в тонкой фракции – 4.22%, в грубой фракции – 1.89%, в мелкой фракции – 2.10%. Как и в случае с глинозёмом, немагнитная составляющая соответствующих фракций проб содержит меньшее количество оксида калия, чем электромагнитные фракции. Имеется некоторая связь между содержанием глинозёма и оксидом калия: чем больше содержание во фракциях глинозёма, тем содержание в них K_2O выше.

Для исследования из Курговатского месторождения отбирались пробы исходного сырья, представляющего собой кристаллические сланцы и гнейсы. Все пробы дробились в щековой дробилке с последующим истиранием в дисковой мельнице. После дробления и истирания были получены образцы проб в виде порошка с фракциями <0.3-0.5 мм. Далее была получена средняя проба (после смешивания проб) для гравитационного обогащения на лабораторном концентрационном столе марки “СКЛ-2” с целью проведения минералогических и физико-химических анализов и технологических экспериментов. Обогащение среднего образца проводили под тонким потоком воды, который протекал по поверхности стола с небольшим наклоном.

Чистота выделенных из минерала мусковита мономинералов подтверждалась проведением рентгенофазового анализа, и дифрактограмма мусковита в форме мономинерала приведена на рисунке 2.1. Как видно из рисунка 2.1, на дифрактограмме чётко проявляются базальные рефлексы при 10,0; 4,99; 3,33; 2,02 Å, которые характерны для минерала, имеются незначительные рефлексы, характерные для тонкозернистого кварца, рефлексов примесей других минералов не обнаруживается.

Далее пробы мусковитовой руды обогащали и исследовали их химический и минералогический составы. Химический и минералогический анализ исходного сырья на содержание в нём основных оксидов и минералов проводили после процедуры обогащения [154] и показано, что содержание основных глинозёмсодержащих минералов в мусковите находится в пределах 58.6-61.2%, а в ставролите – значительно меньше и составляет 12.4-16,7%.

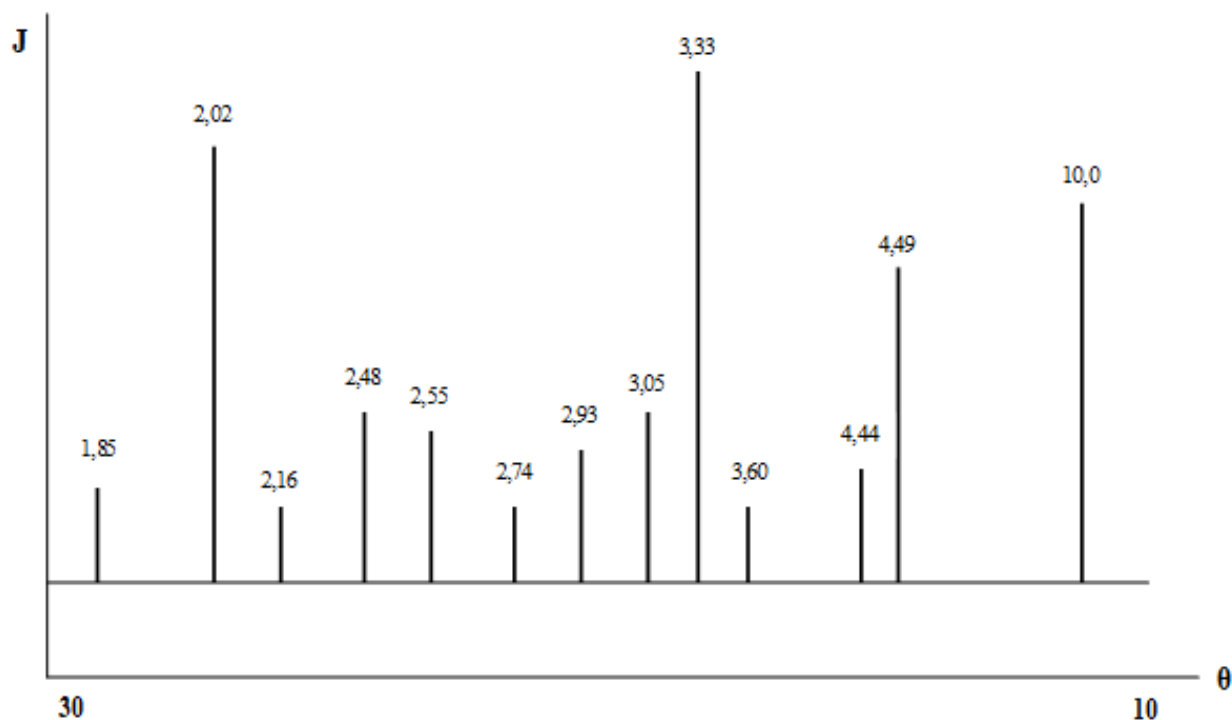


Рисунок 2.1. – Дифрактограмма мусковита в форме мономинерала

После проведения химического анализа минерала мусковита показано наличие в нём следующих оксидов (%): Al_2O_3 - 32,9-34,7; SiO_2 - 47,85-48,2; K_2O - 7,2-8,4; Fe_2O_3 - 5,7-6,0; Na_2O - 0,6-0,7; CaO - 0,8-0,92; MgO - 0,6-0,74; TiO_2 - 0,5-0,62. Другие примеси, имеющие чрезвычайно малые содержания, нами в исследовании не принимались во внимание и не учитывались.

После проведения химического анализа мусковит-ставролитового сырья Курговатского месторождения показано, что полученные нами экспериментальные значения содержаний в сырье основных оксидов (Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O) достаточно точно согласуются с теоретическими данными, которые приведены в литературных источниках [152, 153]. Также определено,

что мусковитовая слюда и минерал ферримусковит по содержанию в них оксида железа (примерно 5.7%) являются близкими друг к другу.

Определено, что основным глинозёмистым минералом мусковитовой руды является минерал мусковит, содержание глинозёма в котором составляет в среднем 58.6-61.2% и более, в минерале ставролите содержится 11.5-12.4% глинозёма, остальные примеси в мусковит-ставролитовых рудах месторождения Курговат составляют от 9.5 до 10.6%, что отражено в таблице (таблица 2.10).

Таблица 2.10. – Фракции минералов после обогащения с процентным содержанием Al_2O_3

Состав	Выход фракций	Содержание	Распределение в поро- образующих минералах содержаний Al_2O_3
Ставролит (с чистотой 98%)	9.8%	50.2%	16.5%
Мусковит (с чистотой 96%)	60%	34.7%	58.9%
Ставролит-кварцево- слюдистый сланец	100%	25.3%	100%
Биотит	10%	16.6%	5.9%
Кварц	18%	0.6%	0.4%
Минералы-примеси: дистен, гранаты амфи- болы и др.	2.3%	42.9%	3.4%

Согласно проведённым исследованиям, мусковитовые и ставролитовые концентраты, которые были извлечены с помощью простого гравитационного метода, извлекаются с высокими выходами, составляющими 93.5-95.3%, и содержание в концентратах глинозёма показало 34.3-48.9%, то есть, по сравнению с нефелин-сиенитами, в которых содержание оксида алюминия находилось в пределах 20 процентов (разница составляла в среднем 1-2%), для получения в промышленных масштабах алюминия мусковитовые и ставролитовые концентраты представляются более перспективным сырьём и экономически более выгодным.

При проведении комплексных исследований мусковит-ставролитовых руд месторождения Курговат сделано заключение, что данное сырьё перспективно и его необходимо более детально исследовать, выявить прогнозируемые запасы минералов ставролита и мусковита в слюдяно-кварцевых сланцах, провести расчеты прогнозируемых запасов глинозема, и при их переработке включать в технологические процессы материал шламовых полей алюминиевой промышленности.

2.5. Заключение по второй главе

Необходимость извлечения из ставролит-мусковитовых руд и шламов алюминиевой промышленности требует от учёных постановки и решения задач, направленных на разработку инновационных технологий с включением в них важных этапов переработки алюмосодержащих материалов, позволяющих на выходе получать целевой продукт - глинозём.

Исследованиями выявлено, что при комплексной переработке алюмосодержащих руд получают параллельно с другими ценными продуктами и алюможелезосодержащих и щелочных коагулянтов, обладающих высокими коагулирующими способностями, во многом не уступающими, а в ряде случаев превосходящими до настоящего время используемому в техники водоочистки сернокислому алюминию. В условиях дефицита сернокислого алюминия и отсутствия других коагулянтов в нашем регионе, сравнимый с разработанными нашими коагулянтами по свойствам и составу, стоимости и применению предлагаемого реагента в качестве коагулянта позволит значительно уменьшить расход дефицитного продукта и снизить стоимость очистки воды.

При проведённом анализе сделан вывод о необходимости проведения более детальных исследований сырья Курговатского месторождения, определении в сырьё месторождения точных запасов мусковит- и ставролитсодержащих минералов, и для их переработки включить в

технологические процессы материал шламовых полей алюминиевой промышленности.

Соответственно, на основании вышеизложенного можно заключить, что для получения глинозёма наибольшее значение имеет тонкая фракция, на долю которой приходится 34% от массы исходной объединённой пробы. В тяжёлой фракции присутствуют самые большие по сравнению с другими фракциями содержания глинозёма (27,2-32,85%), но в усреднённой пробе объём тяжёлой фракции очень мал, всего 7% от общей массы пробы, исходя из чего тяжёлая фракция не представляется интересной для её изучения, кроме того, выделение тяжёлой фракции является трудоёмким – её можно выделить только гравитационным разделением и электромагнитным фракционированием.

ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПУТЁМ ПЕРЕРАБОТКИ КОНЦЕНТРАТА

ИЗ ОБОГАЩЁННОГО МОНОМЕНЕРАЛА МУСКОВИТА И ОТХОДОВ ШЛАМОВОГО ПОЛЯ ГУП «ТАЛКО»

3.1. Методы физико-химического анализа алюмосодержащего сырья - мусковита месторождения Курговат Республики Таджикистан

Методами анализа, которые были привлечены для изучения физико-химических характеристик соединений, выделенных из мономинерального мусковита, являющегося алюминийсодержащим сырьём, были следующие стандартные методы: метод объёмного анализа, пламенная фотометрия, комплексонометрия и гравиметрическая ионометрия.

В частности, определение концентраций соединений, содержащих алюминий и железо, содержание сульфата натрия, карбонатных и бикарбонатных соединений осуществляли использованием метода объёмного анализа.

Комплексонометрическим методом анализа осуществляли определение в исходных материалах и конечных продуктах содержания фтор-, алюминий- и железосодержащих соединений, а также щёлочноземельных металлов. Метод комплексонометрии основывается на способности металлов образовывать комплексы с определёнными органическими соединениями, например, комплексон II (EDTA -этилендиаминтетрауксусная кислота) или некоторыми её производными.

Фотометрия пламени в диссертационном исследовании была использована для определения содержания щелочных металлов в сырье. На основе известных концентраций растворов для каждого из образцов были построены графики, представляющие градуировочные линии в координатах "интенсивность излучения - концентрация щелочного металла".

Методом гравиметрической ионометрии в пробах определялись содержания оксидов кремния, оксидов кальция и других оксидов.

Для идентификации различных фаз в исследуемых соединениях был использован рентгенофазовый анализ. Этот метод позволяет изучить дифракционные картины, даваемые исследуемыми образцами. Благодаря своей простоте, универсальности этот метод повсеместно внедряется в практику работы химических и технических лабораторий. Этот метод позволяет проводить качественный и количественный анализ минералогического состава различных материалов. С помощью метода РФА нами идентифицированы различные кристаллические фазы и определены их относительные концентрации в исследуемых образцах. Для работы нами был использован многофункциональный рентгеновский дифрактометр “Дрон-2” с излучением Cu_α [155].

3.2. Технологический процесс совместной переработки алюмосодержащего мономинерала мусковита и отходов шламового поля ГУП «ТАЛКО» солянокислотным способом

Последние десятилетия расширяется научно-исследовательская деятельность по разработке новых и усовершенствованию ранее разработанных способов разложения глинозёмсодержащих материалов различными кислотами.

Данное внимание объясняется рядом факторов – это, во-первых, соляная кислота на национальном и международном рынках имеет низкую стоимость, во-вторых, это связано с быстротой регенерации соляной кислоты, в-третьих, метод переработки сырья и руд соляной кислотой менее энергозатратный по сравнению с другими методами кислотного разложения.

Для алюминийсодержащего сырья, включая мусковитсодержащие руды также рекомендуется сернокислотное разложение, которое показало эффективность применения для указанного вида сырья.

Конечными продуктами этого разложения являются сульфатированные соединения - сульфаты железа, сульфаты алюминия, выявлено свойство смеси указанных сульфатов ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeSO}_4$) проявлять высокие коагулянтные

свойства, и данная сульфатная смесь в настоящее время широко применяется в системах водоочистки вод. Но при этом выявлено, что большими коагулирующими способностями обладает смесь, состоящая из оксохлоридов и хлоридов железа и алюминия.

В Таджикистане имеются производства абгазной соляной кислоты, соответственно, после которых накапливаются значительные количества отходов, эти отходы можно вовлекать в другие производства и эффективно использовать, и поэтому перспективны исследования по разложению мусковитового сырья солянокислотным методом. При разложении мусковитового сырья соляной кислотой между оксидами состава сырья и соляной кислотой протекают следующие химические реакции:



Разложение мусковитсодержащего сырья соляной кислотой осуществили в реакторе с функцией непрерывного автоматического перемешивания. Солянокислотные растворы готовились в соответствии с реакциями (3.1) - (3.7) по стехиометрическим расчётам.

При изучении переработки и разложения мусковитовых минералов с извлечением в продуктивные растворы вышеприведённых оксидов из реакций (3.1)-(3.7) и их хлоридов варьировали влияние различных внешних физико-химических факторов – температуру разложения, время разложения, дозировку и концентрацию HCl с целью определения оптимальных параметров процесса.

Результаты изучения влияния температуры на извлечение компонентов при солянокислотном разложении мусковитсодержащего сырья обобщены на рисунке 3.1 и в таблице 3.1.

Из рисунка 3.1 видно, что температура разложения сырья имеет важное значение при извлечении компонентов из мономинерала мусковита. Уже при 20°C извлечение компонентов начинает увеличиваться и достигает максимальных величин при 96°C. При этой температуре извлечения оксидов составляют: оксида алюминия – 37.5%, оксида железа – 96.5%, оксида натрия – 43.2% и оксида калия – 22.4%.

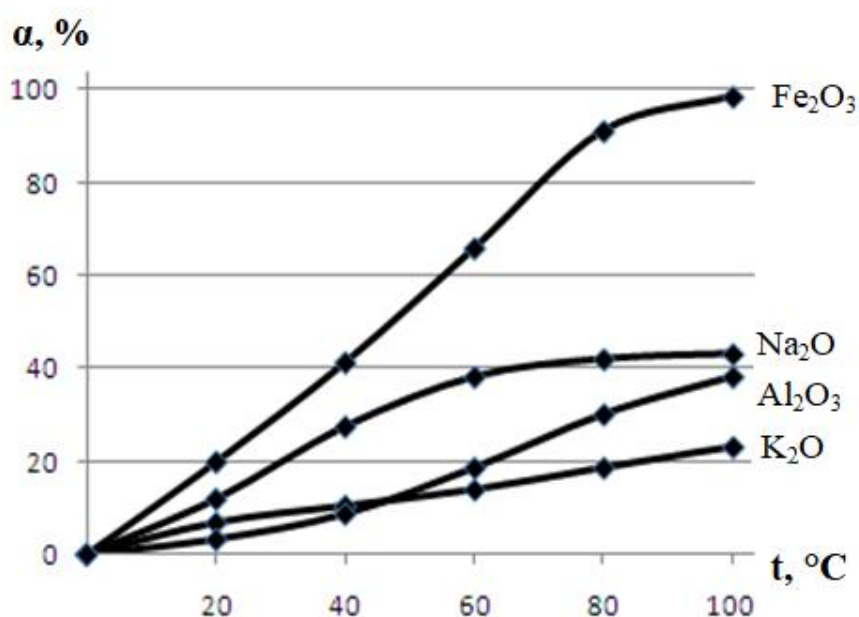


Рисунок 3.1. – Влияние температуры солянокислотного разложения мусковитсодержащего сырья на извлечение компонентов

Следующая серия опытов была проведена с целью определения влияния времени солянокислотного разложения мусковитсодержащего сырья на извлечение компонентов - Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂O и K₂O, результаты данного исследования обобщены в таблице 3.1 и на рисунке 3.2. Данные рисунка 3.2 показывают, что при варьировании времени солянокислотного разложения в диапазоне 30-120 минут происходит максимальное извлечение всех рассматриваемых оксидов, которое показало: по оксиду алюминия (Al₂O₃) – от 11.2 до 37.5 процентов, по оксиду натрия (Na₂O) – от 16.1 до 41.2 процентов, по

оксиду калия (K_2O) – от 10.0 до 21.1 процентов, но максимальное влияние продолжительности разложения мусковитового сырья оказывается на извлечение оксида железа (Fe_2O_3), которое увеличивается от 38.4 до максимального значения 96.7%.

Таблица 3.1. - Влияние температуры и времени солянокислотного разложения мусковитсодержащего сырья на извлечение компонентов

Зависимость извлечения компонентов от температуры, %					
	t, °C	Основные компоненты			
		Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O
	20	3,2	19,9	11,9	6,8
	40	8,7	41,3	27,5	10,4
	60	18,6	65,9	38,2	13,9
	80	30,1	91,1	42	18,6
	100	38,2	98,5	43,1	23,1
Зависимость извлечения компонентов от времени разложения, %					
	τ, мин	Основные компоненты			
		Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O
	30	11,3	35,4	14,1	5,6
	60	20,6	66,3	29,3	10,4
	90	28,1	89,9	38,9	14,8
	120	30,8	97,5	45,4	19,5
	150	31,5	98,2	45,7	22,7

Дальнейшее увеличение времени солянокислотного разложения от 120 до 150 минут не способствовало количественному извлечению оксидов (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O и K_2O) из состава мусковитового сырья. Оптимизацию продолжительности разложения проводили, изменяя время разложения и имея постоянными следующие характеристики процесса – это $T=96^{\circ}C$, концентрация

HCl = 20%; 100% стехиометрии по дозированию соляной кислоты, учитывая образование Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O и K_2O .

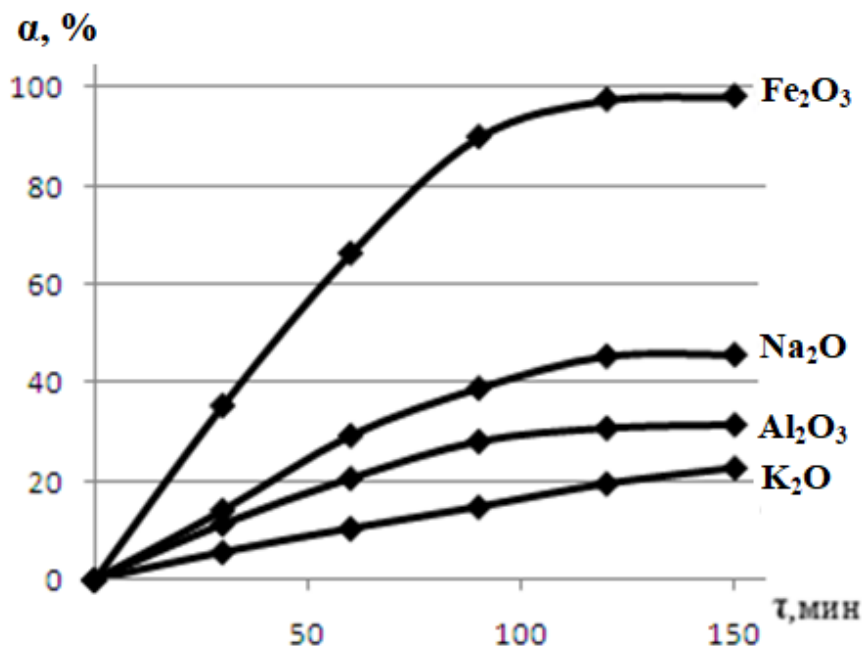


Рисунок 3.2. - Влияние времени солянокислотного разложения мусковитсодержащего сырья на извлечение компонентов

В следующей серии экспериментов задачей являлось выявить влияние концентрации HCl на извлечение вышеуказанных оксидов при солянокислотном разложении мусковитового сырья. Полученные в этой серии результаты обработаны и обобщены в виде рисунка 3.3 и таблицы 3.2. Варьирование концентрации HCl осуществляли в широком диапазоне, от 5 процентов до 25 процентов. Как видно из рисунка 3.3, в диапазоне изменения концентрации соляной кислоты 5-25% извлечение оксидов усиливается значительно, что особенно видно по Fe_2O_3 – здесь достигается увеличение от 25.6 до 96.7%, по извлечению Al_2O_3 также заметно увеличение извлечения, составившее от 2.9 до 32.8%, для оксида натрия – от 7.2 до 32.8%, для оксида калия – от 3.2 до 7.8%, таким образом, из мусковитового сырья более всего в процентном отношении извлекается оксид железа, чем остальные рассматриваемые оксиды.

Таблица 3.2. - Извлечение оксидов в зависимости от концентрации и дозировки соляной кислоты для разложения мусковитового сырья

Влияние концентрации HCl на извлечение оксидов (в %)					
№	C _{HCl} , %	Основные оксиды			
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
1	5	2,9	25,6	7,2	3,2
2	10	12,2	53,3	15,1	5,4
3	15	24	81,2	19,2	8
4	20	32,8	96,7	23,8	9,8
5	25	37,3	98,4	30,4	10,2
Влияние дозировки HCl на извлечение оксидов (в %)					
№	D _{HCl} , %	Основные оксиды			
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
1	25	11,2	25,7	6,2	1,9
2	50	19,4	50	13,7	5,1
3	75	27,8	73,2	21,9	8,4
4	100	35,6	91,4	30,3	10,6
5	125	38,9	97,8	36,4	13,6
6	150	38,1	98,1	40,9	15,1

Опыты были продолжены с увеличением концентрации соляной кислоты свыше 20 процентов и показано, что увеличение концентрации HCl до 25% не оказывает влияния на извлечение, что видно из рисунка 3.3, где линии, характеризующие извлечение оксидов до 20% HCl имеют вертикальное направление, а свыше 20% становятся практически горизонтальными, что свидетельствует о замедлении процесса разложения и извлечения оксидов из сырья.

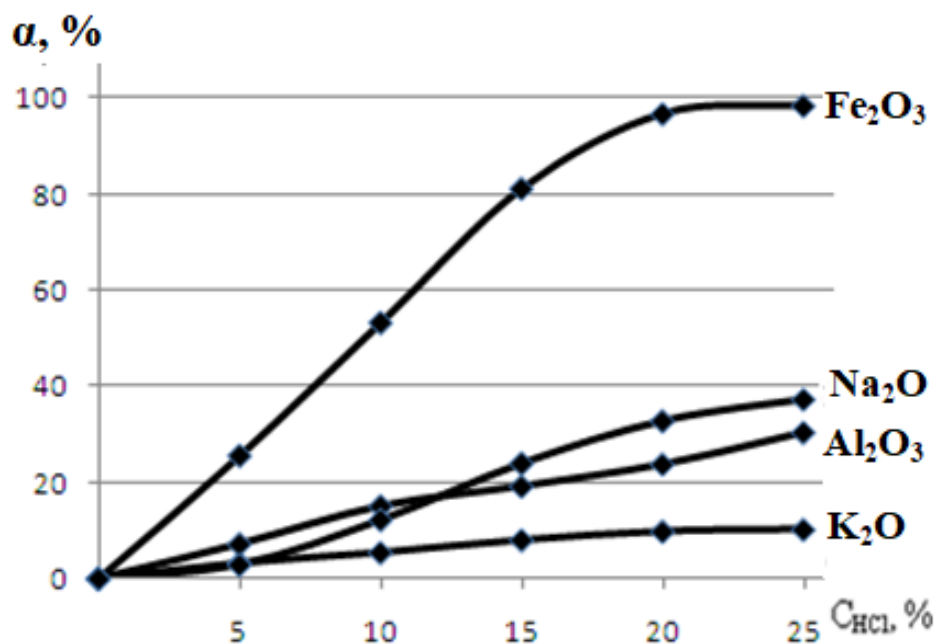


Рисунок 3.3. – Извлечение Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O и K_2O в зависимости от концентрации HCl для разложения мусковитового сырья

Таким образом, полученные и подтверждённые данные свидетельствуют о том, что концентрации кислоты свыше 20 процентов существенно изменяют в мусковитовом сырье соотношение Т:Ж, при котором, как следствие вязкость пульпы повышается, а скорости диффузных переносов H^+ -ионов к неразложившимся частицам мусковита снижаются. Кроме того, увеличение концентрации HCl в зоне реакции, хотя и не оказывает дальнейшего влияния на увеличение извлечения оксидов, но оказывает значительное негативное влияние на качество алюмо-железосодержащего коагулянта ($AlCl_3 + FeCl_3$), увеличивая его кислотность.

Варьирование концентрации HCl для разложения осуществляли при постоянных параметрах: $T=96^\circ C$; продолжительность процесса 120 минут; 100% стехиометрии по дозированию соляной кислоты, учитывая образование Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O и K_2O .

В следующей серии опытов было изучено влияние ещё одного фактора, оказывающего влияние на извлечение компонентов из мусковитсодержащего

сырья при разложении его соляной кислотой – это дозировка HCl. Результаты, полученные в данной серии опытов, обобщены в таблице 3.2 и на рисунке 3.4.

Дозировку HCl рассчитывали на основании содержания Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O и K_2O в составе минерала мусковита. Дозировку HCl варьировали в пределах 25-100% стехиометрии. Из рисунка 3.4 и таблицы 3.2 можно заключить, что в рассматриваемых пределах дозировки кислоты извлечение оксидов увеличивается, составляя максимальные значения при дозировке HCl 100% стехиометрии: для оксида алюминия – от 9.3 до 37.1%; для оксида железа – от 22.8 до 96.8%; для оксида натрия – от 8.3 до 32.4% и для оксида калия – от 3.5 до 15.2%.

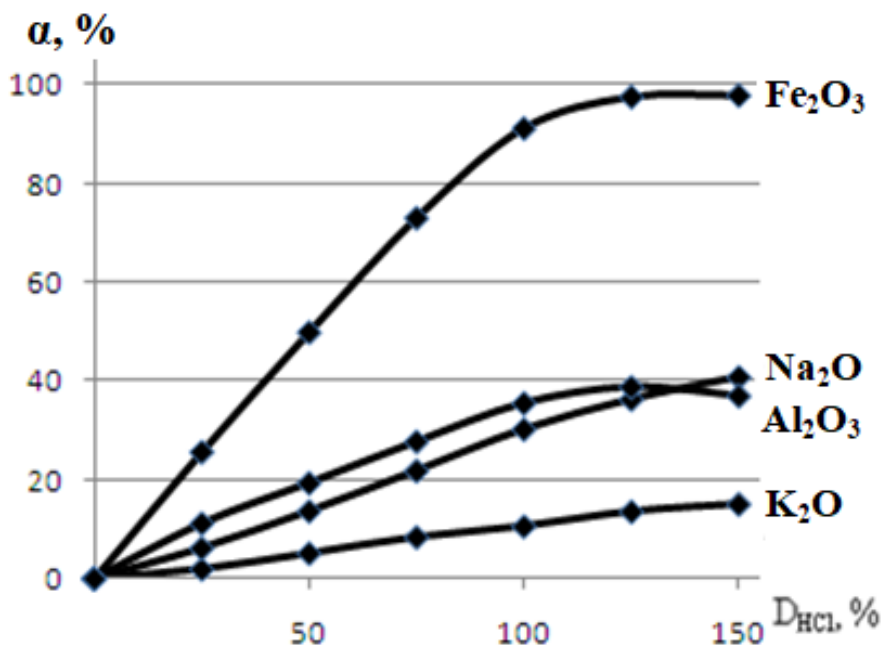


Рисунок 3.4. - Влияние дозировки HCl при солянокислотном разложении мусковитсодержащего сырья на извлечение компонентов

В продуктивном растворе, образовавшемся при солянокислотном разложении мусковитового сырья, находятся хлориды алюминия и хлориды железа в смеси, данная смесь продемонстрировала высокую степень очистки вод питьевого назначения и сточных в связи с высокими коагулирующими свойствами. Из продуктивного раствора после его очистки от примесных соединений (алюминий- и железосодержащих) возможно получение металлургического глинозёма в соответствии с традиционными методами.

Твердый остаток, образующийся в процессе обработки соляной кислотой, который в основном содержит кремнезем, может быть успешно использован в строительной промышленности (производство цемента), а также при производстве фарфоровых и фаянсовых изделий.

Как показали результаты солянокислотного разложения мусковитового сырья, извлечение компонентов при данном разложении происходит на низком уровне, что объясняется трудностями при разложении мусковитовых минералов соляной кислотой, а также тем, что продуктивный раствор при разложении состоит в основном из разложившихся составных частей минерала мусковита, а также находящихся в его составе алюминийсодержащих примесей.

Для исходного мусковитсодержащего сырья и твёрдого остатка после его разложения был проведён их рентгенофазовый анализ (РФА), который осуществлён на многофункциональном рентгеновском дифрактометре “Дрон-2” с излучением Cu_α с целью уточнения их минералогических составов. Результаты рентгенофазового анализа подтвердили состав исходного минерала мусковита, в который входят следующие соединения и оксиды: мусковит – $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, глинозём – Al_2O_3 , кварц – SiO_2 , гематит – Fe_2O_3 (рисунок 3.5а).

На рентгенограмме твёрдого остатка после солянокислотного разложения мусковитсодержащего сырья (рисунок 3.5б) видно, что интенсивность линий, характеризующих наличие $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, значительно снижается, также резко снижается интенсивность линий Fe_2O_3 , при этом интенсивность линий, характеризующих кварц (SiO_2) несколько увеличивается, то есть можно заключить, что не весь глинозём, содержащийся в мусковите, переходит в продуктивный раствор, а оксид железа практически полностью переходит в жидкую фазу.

На основании исследований РФА и химического анализа можно заключить, что при оптимальных условиях проведения солянокислотного разложения мусковитсодержащего сырья извлечения оксидов достаточно на

низком уровне, кроме Fe_2O_3 , извлечение которого достигается почти 100-процентное.

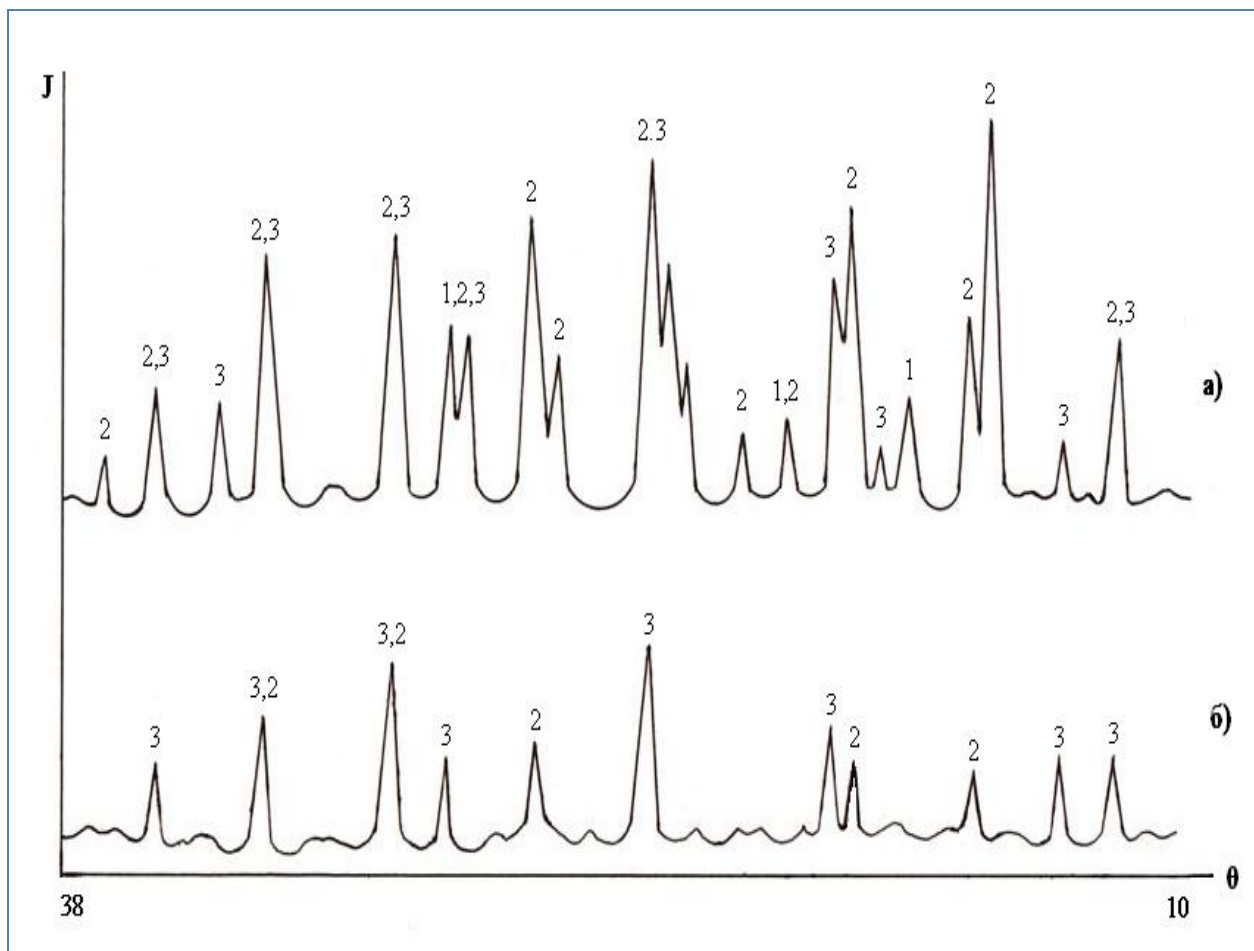


Рисунок 3.5. Рентгенограммы исходного минерала мусковит (а) и твёрдого осадка, полученного после его солянокислотного разложения (б): 1 – Fe_2O_3 (гематит), 2 – Al_2O_3 – глинозём, 3 – SiO_2 – кварц

Кинетика солянокислотного разложения мономинерала мусковита. На механизмы разложения отдельных минералов и извлечения в продуктивные растворы соединений Al, Fe, Na и K в виде их хлоридов значительно влияют различные внешние факторы, среди которых часто исследователями выбираются несколько, которые особенно оказывают влияние на разложение – это температура и длительность разложения, концентрация HCl и её дозировка, иногда в литературе можно встретить такой влияющий фактор, как фракции дробления минералов или руд.

При солянокислотном разложении мусковитового мономинерала исследована кинетика этого процесса, где кинетические параметры варьировались в широких пределах, в частности, температура в диапазоне от 25 до 96°C, время разложения варьировали в пределах 30 – 45 – 60 – 75 – 90 – 105 – 120 минут. Для разложения использовалась HCl (20%), взятая в 100% стехиометрии по дозированию соляной кислоты, учитывая образование хлоридов. По результатам каждого эксперимента строились кинетические кривые линии, согласно которым протекал процесс разложения мусковитового сырья с извлечением из него Al_2O_3 и Fe_2O_3 , которые отражены в таблице 3.3.

Содержание оксидов алюминия и оксидов железа было определено трилонометрическим методом, титрование проводили сульфосалициловой кислотой до изменения цвета раствора. Для определения концентрации оксидов натрия, кальция и калия использовали пламенно-фотометрический метод, представляющий оптический метод элементного количественного анализа. Метод основан на переводе исследуемых образцов в атомарный пар в пламени. В результате исследования получают спектры соединений, которые идентифицируют с помощью эталонных, приведённых в справочной литературе спектров.

Мусковитсодержащее сырьё и соляную кислоту смешивали в стеклянном термостатированном реакторе, постоянно перемешивая, осуществляя контроль температурных параметров и времени реагирования. После окончания процесса разложения полученная пульпа охлаждалась, чтобы избежать дальнейшего взаимодействие остатка и соляной кислоты, затем пульпу промывали дистиллированной водой. Полученные результаты в виде графиков обобщены на рисунке 3.6, где чётко видна прямая зависимость между такими параметрами разложения, как: температура – продолжительность разложения – извлечение оксида железа. Следовательно, данная зависимость является прямой зависимостью, то есть при увеличении температуры и длительности разложения, соответственно из мусковитового сырья происходит большее извлечение Fe_2O_3 .

Таблица 3.3. – Влияние температуры и времени солянокислотного разложения мономинерала мусковита на извлечение Al_2O_3 и Fe_2O_3

Извлечение Al ₂ O ₃ , %								
	t°C	Время разложения (τ), мин						
		20	40	60	80	100		
	25	2,9	4	4,8	5,7	6,3		
	40	3,8	5,8	7,2	8,6	10		
	50	4,9	7,8	10,1	12,2	14,5		
	60	7,2	12,2	16,1	18,4	20		
	70	10	16,2	20,9	23,2	24,2		
	80	12,4	20,2	24,9	26,8	28,3		
	96	16	23,6	27,2	28,8	29,9		
Извлечение Fe ₂ O ₃ , %								
	t°C	Время разложения (τ), мин						
		30	45	60	75	90	105	120
	25	2,4	4,9	7,59	10,1	13,7	17,6	22,1
	40	4,2	9	13,9	20	27	33,4	39,1
	50	8,7	14,8	21,9	29,4	36,6	43,8	52,5
	60	15	23,7	33,6	42,4	51,8	61,6	69,9
	70	26	39	52,4	64,7	73,4	79,8	84,9
	80	35,2	52,1	66,3	76,5	83,9	89	91,6
	96	53,1	69	79,4	86,7	91,5	95,3	97,9

Было показано, что разложение соляной кислотой мусковитсодержащего сырья с повышением температуры с 25 до 96 $^{\circ}C$ и временем разложения до 120 минут также значительно увеличивает извлечение Fe_2O_3 , увеличивая его с 2.4 до 97.9%. На рисунке 3.6 четко показано, что кинетические кривые до 60 $^{\circ}C$ являются прямолинейными, а более 60 $^{\circ}C$ - параболическими. Результирующие кинетические кривые линии подчиняются дифференцированному уравнению 1-го порядка:

$$da/d\tau = k(1-a), \quad (3.8)$$

в котором: α – степень извлечения, %;

τ – время разложения, минут;

k - const скорости извлечения, мин^{-1} .

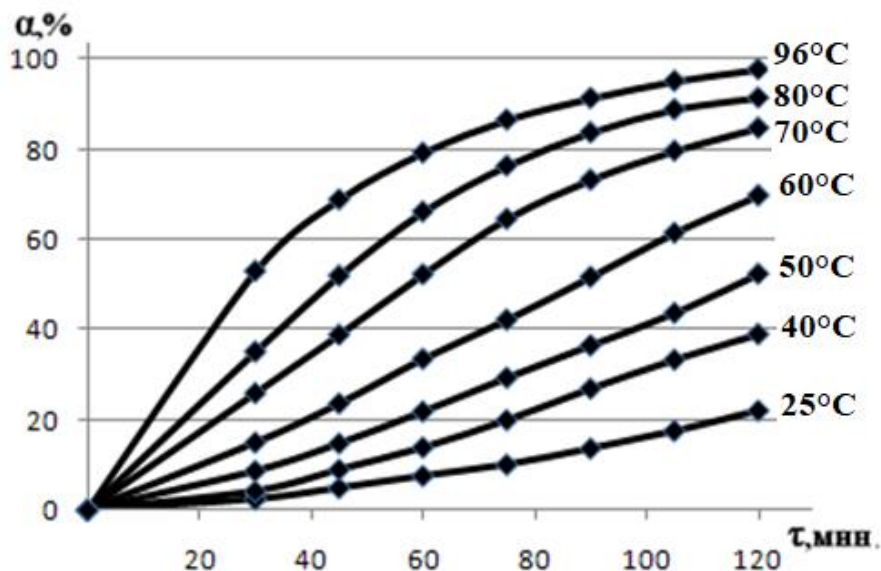


Рисунок 3.6. – Извлечение Fe_2O_3 в зависимости от продолжительности разложения в диапазоне температур 25-96°C

Уравнение (3.8) для построения графика зависимости $\text{Lg}(1-\alpha)$ от времени разложения математически преобразуем в следующее уравнение:

$$\text{Lg}(1-\alpha) = -k\tau/2,303 + \text{const.} \quad (3.9)$$

Дополнительно аналогичные кинетические исследования проведены и для солянокислотного извлечения оксида алюминия из мусковитсодержащего сырья по аналогии с извлечением Fe_2O_3 .

Показано, что солянокислотном разложением мусковитсодержащего сырья при увеличении температуры от 25 до 96°C и времени разложения до 100 минут извлечение Al_2O_3 увеличивается незначительно, всего от 2.9 до 29.9% (рисунок 3.7).

Как видно из рисунка 3.7, кинетические кривые линии, характеризующие протекание данного процесса, до 60°C являются прямолинейными, а свыше 60°C приобретают параболический характер. Для протекания процесса разложения практический интерес представляет температурная область $>80^\circ\text{C}$,

в которой в течение короткого промежутка времени достигается практически полное извлечение оксида алюминия.

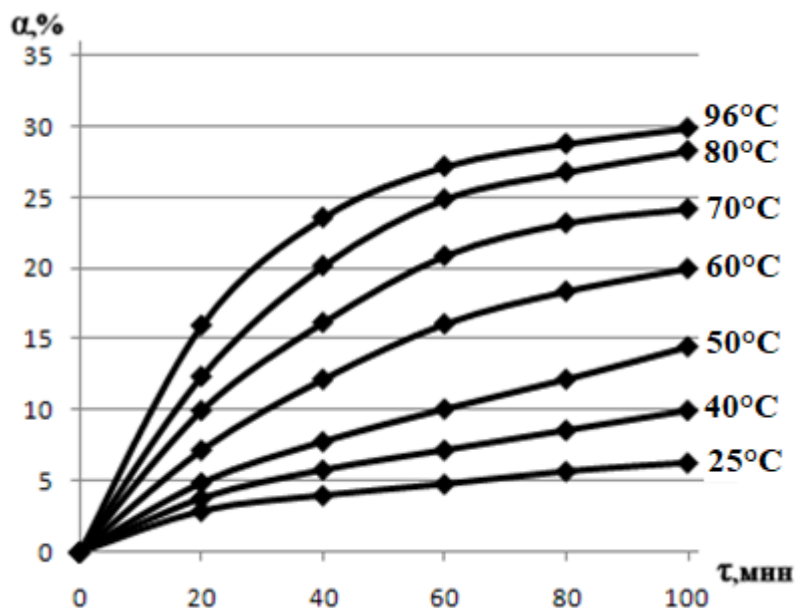


Рисунок 3.7. – Влияние времени разложения на извлечение Al_2O_3 при различных температурах разложения

Дальнейшие кинетические исследования были посвящены определению энергии активации процесса солянокислотного разложения мусковитсодержащей руды. Для этого был построен график в координатах $\text{Lg}1/(1-\alpha)$ и времени (τ) (рисунок 3.8а).

Дальнейшие кинетические исследования были посвящены определению энергии активации процесса солянокислотного разложения мусковитсодержащей руды. Для этого был построен график в координатах $\text{Lg}1/(1-\alpha)$ и времени (τ) (рисунок 3.8а). Линии зависимости имеют наклон отрицательный, составляющий $k/2.303$, а энергия активации (E) и предэкспоненциальный множитель (k_0) рассчитывались согласно уравнению Аррениуса и графика, который строился по нижеприведённым уравнениям:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3.10)$$

или

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E}{2,303RT}, \quad (3.11)$$

в которых: T - абсолютная температура, К,

R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль.

При изучении кинетики процессов было необходимо определить зависимость логарифма константы скорости извлечения $\lg k$ от абсолютной обратной температуры ($1/T \cdot 10^3$), которая в виде графика отражена на рисунке 3.8б. Как можно увидеть на рисунке 3.8б, каждая из рассчитанных точек выстраивается и составляет в целом прямую линию, по наклону этой прямой линии была экспериментально определена энергия активации (E) разложения мусковитового сырья при его разложении соляной кислотой. Соответственно, $E=38.5$ кДж/моль для данного разложения. Согласно вычисленной величине энергии активации можно заключить, что солянокислотное разложение происходит на границе кинетической и диффузионной областей.

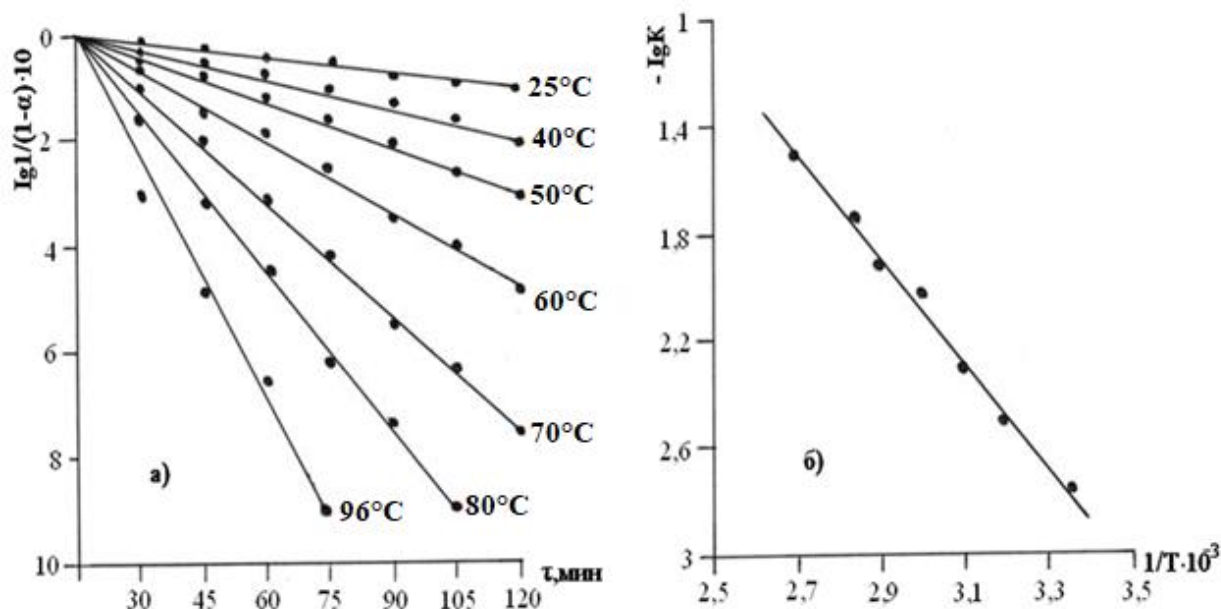


Рисунок 3.8. – Зависимости: а) $\lg(1/(1-\alpha))$ от времени при различных температурах, б) $\lg k$ от абсолютной обратной температуры

Таким образом, проведение данной серии опытов позволяют раскрыть механизмы, согласно которым происходит рассматриваемое разложение, на

основании которых возможно разрабатывать новые технологические решения для переработки мусковитсодержащего сырья и получением из него заранее известных конечных продуктов, в которых Таджикистан испытывает дефицит.

3.3. Технология получения глинозёма и побочных продуктов из мусковитсодержащих минералов спекательным методом

Задача была решена за счет использования технологических разработок, направленных на получение глинозема методом спекания, где в качестве реагентов для активизации процесса использовались сода, минералы, содержащие кальций и фтор, отходы производства алюминия. Для технологии производства криолита и технического оксида алюминия были исследованы физико-химические параметры этой технологии. Были проведены эксперименты, в которых варьировались следующие параметры: влияние температуры, продолжительность спекания, продолжительность разложения, массовое соотношение компонентов в шихте.

Известно, что оксид алюминия получают различными способами – разработаны кислотные, щелочные, хлорные, гидрохимические способы и из различные вариации. Так, щелочной метод выполняется в значительном числе разновидностей, когда из алюмосодержащих материалов извлекается оксид алюминия. Все эти разновидности основой имеют метод Байера, разработанный в 1888 году, который является по настоящее классическим гидрохимическим методом с его различными усовершенствованиями, во-вторых, методы спекания и комбинированные, в которых успешно сочетаются метод Байера и спекательные методы в различных последовательностях. Технология гидрохимического способа получения глинозёма [99, 119] является самой распространённой, не требует значительных материальных затрат, однако этим методом можно перерабатывать только высококачественное алюминийсодержащее сырьё. Что касается спекательного метода извлечения глинозёма, то им можно перерабатывать любое высококремнистое алюминийсодержащее сырьё.

Наши исследования показали целесообразность переработки низкосортного глинозёмсодержащего мусковитового сырья месторождения Курговат (Западный Памир) спекательными методами в случае, когда сырьё перерабатывается комплексно, что является выгодным с экономической и экологической точек зрения, поскольку данные методы не вызывают значительных загрязнений окружающей природной среды. Одними из вариантов данного метода, также являющихся перспективными, являются термические методы содовой переработки сырья [89, 117-119].

Таджикистан располагает огромными запасами низкоглинозёмсодержащего сырья – это отходы алюминиевой промышленности, в составе которых имеются различные содержания соединений фтора, кальциевых карбонатов и других соединений. Поэтому была поставлена задача по разработке двойной технологии, по которой можно эффективно извлекать оксид алюминия: во-первых, из обогащённого мусковитового сырья – по способу спекания и во-вторых, по способу интенсификации с применением фторсодержащих отходов и чистых фторсодержащих солей, которые в настоящее время не перерабатываются промышленными методами ввиду отсутствия технологий их переработки, значительных материальных вложений и дефицитности.

С этой целью для первого способа в качестве исходных минералов нами были использованы мусковитсодержащие минералы, полученные из слюдистых мономорфических сланцев, известняк и кальцинированная сода, были исследованы их химические составы (таблица 3.4).

По способу интенсификации [139] извлечения глинозёма из фтористых солей и фторсодержащих отходов, кроме уже указанных материалов, эффективным явилось использование углей и фтористых солей месторождения Назарайлок Таджикистана, для которых был определён химический состав (таблица 3.5).

Таблица 3.4. – Химический состав исходного сырья для спекания мусковитсодержащих минералов

Химический состав, %	Компоненты		
	Мусковит (обогащённый)	Известняк	Кальцинированная сода
SiO ₂	43,7-44,9	2,9-3,7	-
Al ₂ O ₃	31,9-33,9	0,67	-
Fe ₂ O ₃	5,0-5,6	0,62	0,003
CaO	0,8-1,2	53,5	-
MgO	1,2-1,3	2,65	-
Na ₂ O	0,9-1,4	-	0,05
K ₂ O	8,7-10,2	-	-
TiO ₂	-	-	-
Na ₂ CO ₃	-	-	98,0

Для получения глинозёма с применением фторсодержащих отходов и фтористых солей необходимо проведение расширенных исследований и создание инновационных технологических решений, в которых особое внимание необходимо уделять переработке низкокачественного глинозёмсодержащего сырья с целью комплексного извлечения из него всех имеющихся полезных составляющих.

Для решения поставленной задачи использовали технологические исследования получения глинозёма из обогащенного мусковита с дополнительным добавлением кальцинированной соды (Na₂CO₃) и кальций-фторсодержащих минералов. При этом были изучены физико-химические параметры способа получения криолита и технического глинозёма. В данной работе был проведён ряд экспериментов по следующим параметрам:

- массовое соотношение составляющих компонентов шихты;
- влияние температуры на спекание составляющих компонентов;
- продолжительность спекания и продолжительность разложения.

Таблица 3.5. – Химический состав исходных минералов для способа интенсификации процесса извлечения глинозёма

Химический состав, %	Компоненты			
	Мусковит (обогащённый)	Флюорит (CaF ₂)	Кальцинированная сода	Угли Назарайлок
SiO ₂	43,7-44,9	0,5-0,7	-	0,02-0,15
Al ₂ O ₃	31,9-33,9	-	-	0,9-1,2
Fe ₂ O ₃	5,0-5,6	-	0,009	0,04-0,06
CaO	0,8-1,2	-	-	-
CaCO ₃	-	0,9	1,4	-
K ₂ O	8,7-10,2	0,4-0,6	-	-
Na ₂ O	0,9-1,4	-	0,05	-
MgO	1,2-1,3	0,2-0,4	-	-
CaF ₂	-	85,1-94,3	-	-
Na ₂ CO ₃	-	-	97,6-98,6	-
C	-	-	-	97,0-98,2
П.п.п.	2,4-1,6	-	2,0-1,5	-

Выделение оксида алюминия из предварительно обогащённого мусковитового сырья с введением в процесс активаторов - кальцинированной соды (Na₂CO₃) и кальций-фторсодержащих минералов исследовали в зависимости от температуры и времени спекания, при этом учитывали вклад фтористых солей (CaF₂) (рисунок 3.9).

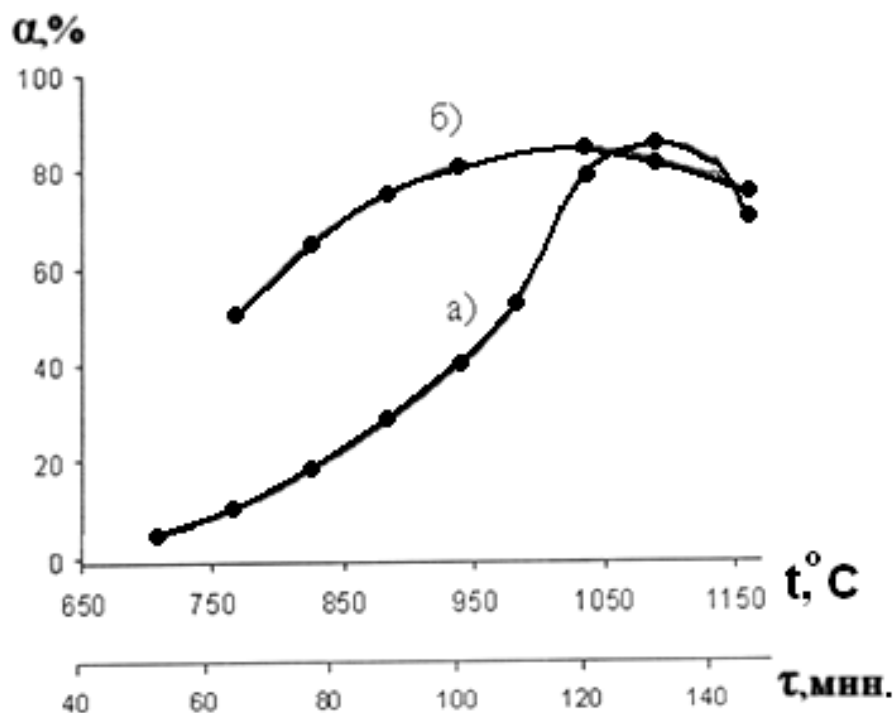


Рисунок 3.9. – Влияние температуры (а) и продолжительности спекания (б) на извлечение Al_2O_3 из предварительно обогащённого мусковитового сырья при введении активатора CaF_2

Рисунок 3.9 показывает разложение предварительно термообработанного мусковитового материала в зависимости от времени спекания (в диапазоне $\tau=60-70$ минут) и температуры (исследованной для этого процесса в диапазоне $T=950-960^\circ\text{C}$), при котором осуществлено максимальное извлечение оксида алюминия (92.5-93.2%). Показано, что в шихте при $T=700^\circ\text{C}$ сода, оксид алюминия и оксид железа активно взаимодействуют друг с другом с образованием в процессе химической реакции натриевых солей – феррита натрия и алюмината натрия, а при более низких температурах в основном происходит образование только феррита натрия. Когда температура спекания повышается до 900°C , образование алюмината натрия быстро увеличивается, что объясняется прямым вытеснением из состава феррита оксида алюминия и оксида железа.

При достижении температуры спекания 1100°C в шихте происходит увеличение скорости реакций между соединениями. Дальнейшее увеличение температуры свыше 1100°C вызывает снижение образования глинозёма в

связи с тем, что увеличение времени спекания способствует переходу алюмосодержащих составляющих шихты в трудноизвлекаемые щелочные соединения. Относительно длительности спекания показано, что при этом извлечение Al_2O_3 в раствор в диапазоне времени 60-120 минут также увеличивается.

На рисунке 3.10 приводятся результаты изучения влияния температуры и времени спекания исходного сырья на извлечение Al_2O_3 , в этой серии опытов не добавляли в качестве реагента фторид кальция, и максимальное извлечение глинозёма в данных опытах составило 93.9-95.4%. Параметры, при которых достигнуто такое извлечение Al_2O_3 , были следующие: температура спекания – $1115^\circ C$ в течение 120-130 минут.

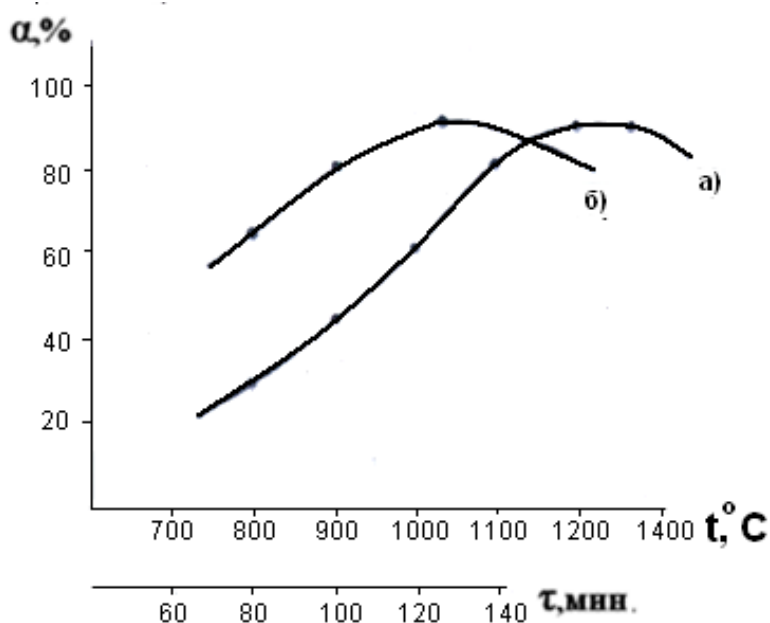


Рисунок 3.10. – Влияние температуры (а) и времени спекания (б) на извлечение Al_2O_3 из исходного сырья без добавления CaF_2

Поэтому наиболее оптимальным условиям извлечения глинозёма без добавления CaF_2 являются: температура спекания $t = 1050-1100^\circ C$, продолжительность процесса спекания $\tau = 100-120$ мин.

Также было изучено влияние состава шихты с добавками CaF_2 и без него на извлечение Al_2O_3 (рисунки 3.11, 3.12, соответственно), при этом использовали следующие соотношения исходных минералов:

$$m_{\text{мусковит}} : m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} : m_{\text{CaF}_2} : m_{\text{C}} = 1 : 2 : 4 : 0,2 \text{ и}$$

$$m_{\text{CaCO}_3} : m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} : m_{\text{мусковит}} = 1,0 : 1,8 : 1,0.$$

Выявлен эффективный вариант извлечения Al_2O_3 от соотношений исходных материалов (рисунок 3.11).

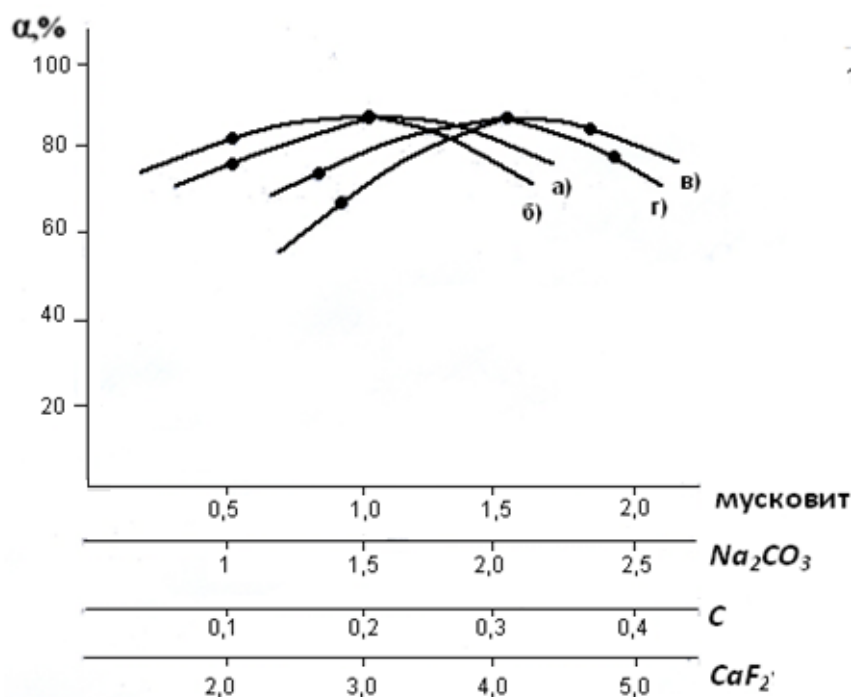


Рисунок 3.11. – Влияние массовой доли добавляемых компонентов в шихту на извлечение Al_2O_3 : а) мусковит, б) Na_2CO_3 , в) C, г) CaF_2

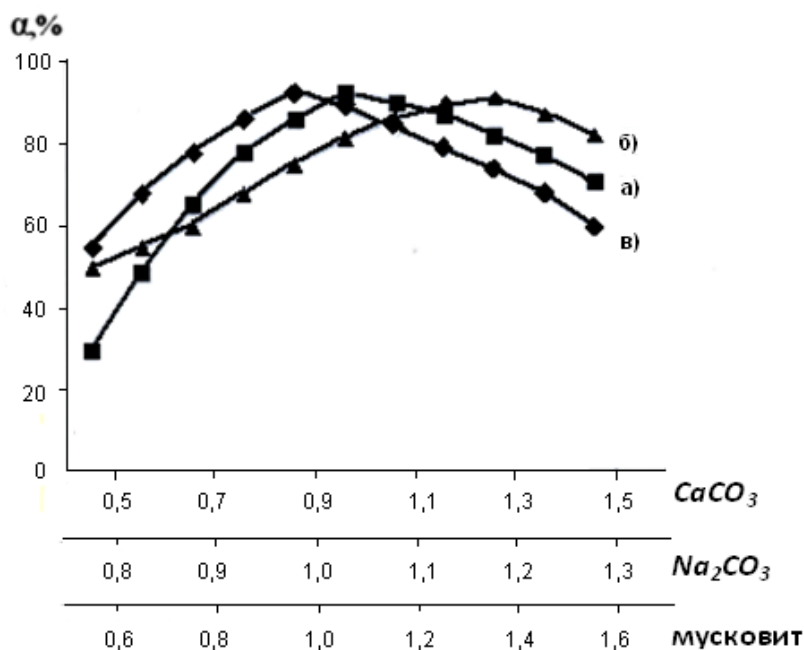


Рисунок 3.12. – Влияние массовой доли добавляемых компонентов в шихту на извлечение Al_2O_3 : а) CaCO_3 , б) Na_2CO_3 и в) мусковит

С целью выявления механизмов, по которым происходит образование алюмината натрия, механизмов извлечения криолита и оксида алюминия, были взяты образцы шихты и сняты их рентгенограммы, представленные на рисунке 3.13а, параллельно снимались рентгенограммы для спёка, полученного путём спекания при оптимальных условиях (рисунок 3.13б).

На рисунке 3.13а представлен состав добавлений шихты. После получения спёка в оптимальных условиях провели его дробление на щековой дробилке и затем на истирателе до размеров частиц 0,1-0,63 мм. Из рентгенограммы, приведённой на рисунке 3.13б, видно, что основным соединением в спёке представлен алюминат натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), в связи с тем, что это соединение образуется с достаточно высокой степенью.

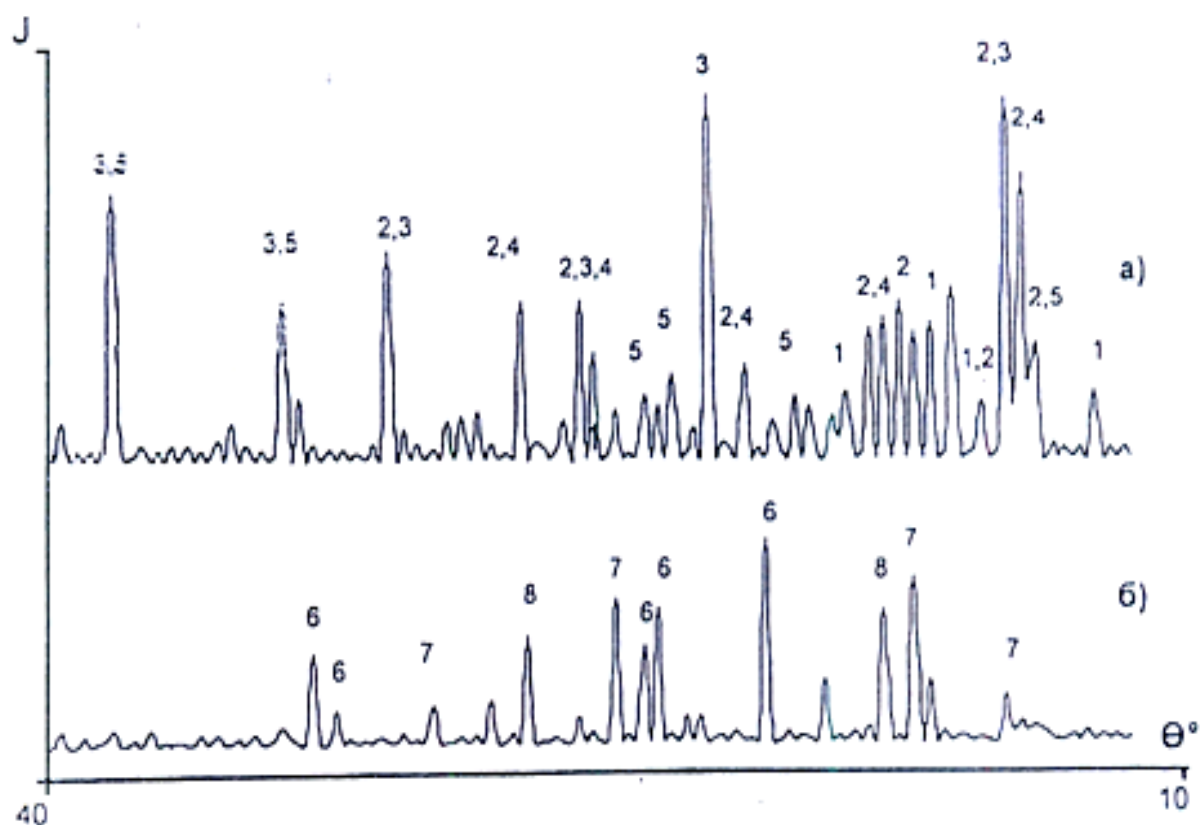
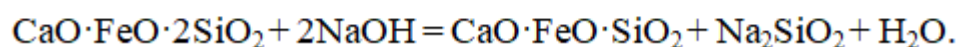
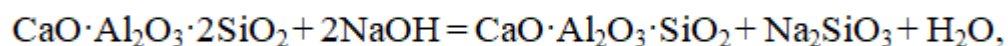
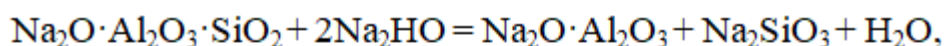


Рисунок 3.13. – Рентгенограммы: а) шихты; б) спека, полученного при оптимальных условиях (1 - карбонат натрия (Na_2CO_3); 2 - исходный материал (мусковит); 3 - CaF_2 ; 4 - кварц (SiO_2); 5 - уголь (C); 6 - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; 7 - $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; 8 - $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$

Влияние температуры, времени спекания, концентрации и дозировки полученного спека на извлечение компонентов. После уточнения оптимального режима процесса получения спёка его подвергали измельчению до нужного предела. После чего исследовали влияние температуры и продолжительности процесса выщелачивания на извлечение Al_2O_3 , которое проводили в условиях термостатирования с 10% раствором NaOH . В результате протекания химических реакций из состава исходного сырья ценные компоненты, включая глинозём, извлекаются в продуктивный раствор.

Извлечение из состава спёка ценных компонентов зависит от большого числа различных факторов – это соотношение между жидкой и твёрдой фазами, физические характеристики спёка и его химические свойства и др. Для процесса выщелачивания с получением спёков характерны следующие химреакции:



При выщелачивании полученного спёка важное значение имеет температура процесса, и её влияние на извлечение Al_2O_3 , температуру варьировали в интервале от 20°C до 120°C , результаты данного исследования обобщены на рисунке 3.14. При этом установлено, что полученный спек из мономинерала мусковита в оптимальных условиях начинает разлагаться уже при температуре 20°C . Спёк обрабатывали в термостатированном аппарате в течение 3-х часов.

На рисунке 3.14 видна характеристическая зависимость между температурой и продолжительностью выщелачивания спека, данная зависимость является прямой, то есть чем выше температура, тем больше процентное извлечение, которое увеличивается от 18,5 до 93,8% (рисунок 3.14а). Соответственно, в связи с протеканием химических реакций в раствор происходит извлечение Al_2O_3 , на которое оказывают влияние различные факторы выщелачивания. Так, при увеличении времени выщелачивания спёка

до 120 минут извлечение Al_2O_3 также соответственно увеличивается, составляя при 120 минутах 94,2%. После увеличения времени выщелачивания свыше 120 минут извлечение Al_2O_3 остаётся практически неизменным, так как уже весь глинозём был извлечён из состава спёка в течение указанного времени.

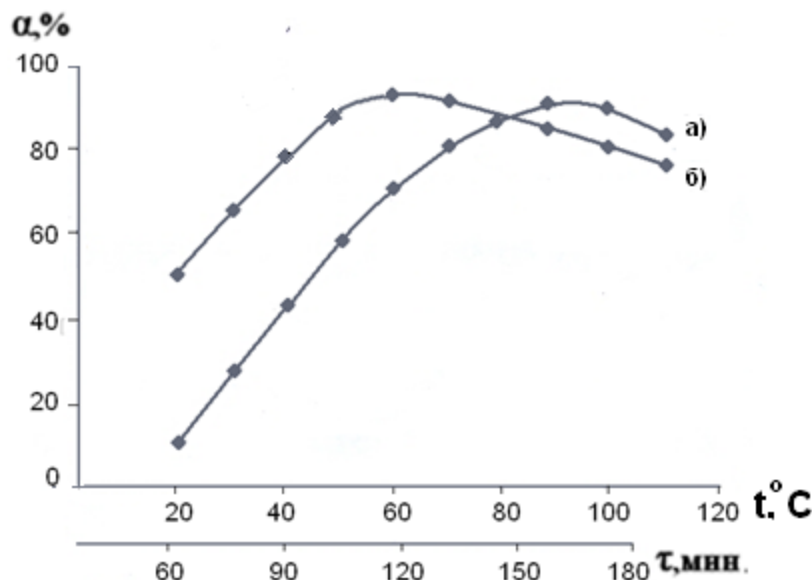


Рисунок 3.14. – Извлечение Al_2O_3 из мусковитового сырья в зависимости от: (а) температуры; (б) продолжительности процесса

Аналогичным образом были исследованы зависимости процентного извлечения Al_2O_3 в процессе выщелачивания твёрдого спёка от соотношения твёрдой фазы к жидкой и от концентрации щёлочи в процессе выщелачивания (рисунок 3.15).

Так, при возрастании концентрации щёлочи от 60 до 120 г/л извлечение Al_2O_3 также соответственно увеличивается, составляя 92,4-95,3%. Дальнейшее увеличение концентрации NaOH , как в предыдущих опытах, не показывает значительного увеличения процентного извлечения Al_2O_3 из спёков, исходя из чего повышение концентрации NaOH более 120 г/л показано не эффективным, так как значительно изменяет соотношение твёрдой фазы к жидкой, при котором, как следствие вязкость пульпы повышается, а скорости диффузных переносов H^+ -ионов к неразложившимся частицам мусковита снижаются.

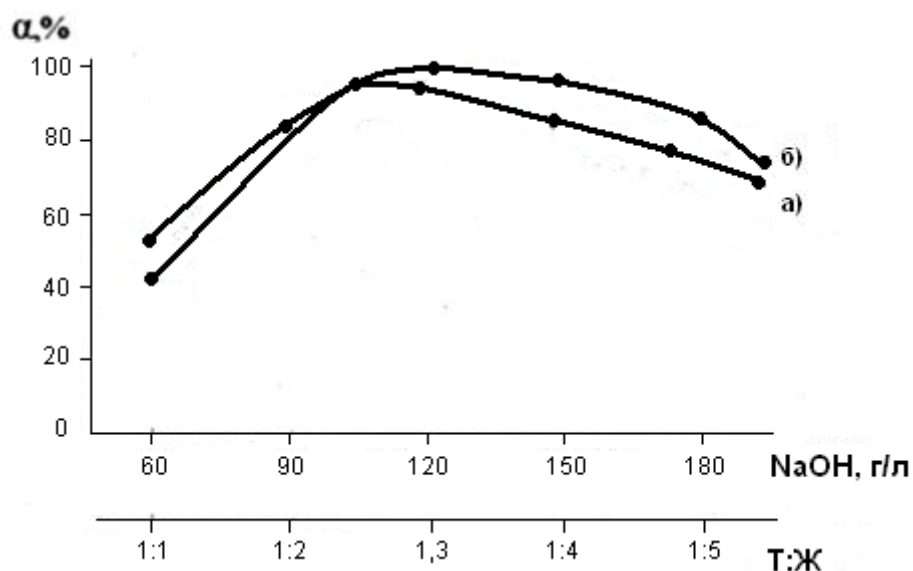


Рисунок 3.15. – Извлечение Al_2O_3 из мусковитового сырья в зависимости от: (а) концентрации NaOH ; (б) соотношения Т:Ж

Проведена серия экспериментов по влиянию соотношения твёрдой фазы к жидкой (соотношение Т:Ж) на процентное извлечение Al_2O_3 из спёков, и найдено оптимальное соотношение Т:Ж, равное 1:2 или 1:3, при этом соотношении твёрдой и жидкой фаз достигается максимальное извлечение глинозёма (93,8%), также показано, что дальнейшее увеличение жидкой фазы в пульпе не приводит к увеличению извлечения глинозёма.

С целью контроля за изменениями, происходящими при выщелачивании спёка, методом РФА исследован сам спёк и твёрдый остаток, который был получен в результате выщелачивания (рисунки 3.16а и 3.16б).

Как видно из рентгенограммы, приведённой на рисунке 3.16б и характеризующей процесс выщелачивания, в твёрдом остатке, полученном после выщелачивания не проявились линии, характерные для алюмината натрия, и поэтому можно предположить, что в продуктивный раствор алюминат натрия переходит полностью. Данные, полученные при выщелачивании спёка согласуются с данными рентгенографического анализа (рентгенограммы) РФА и подтверждают друг друга.

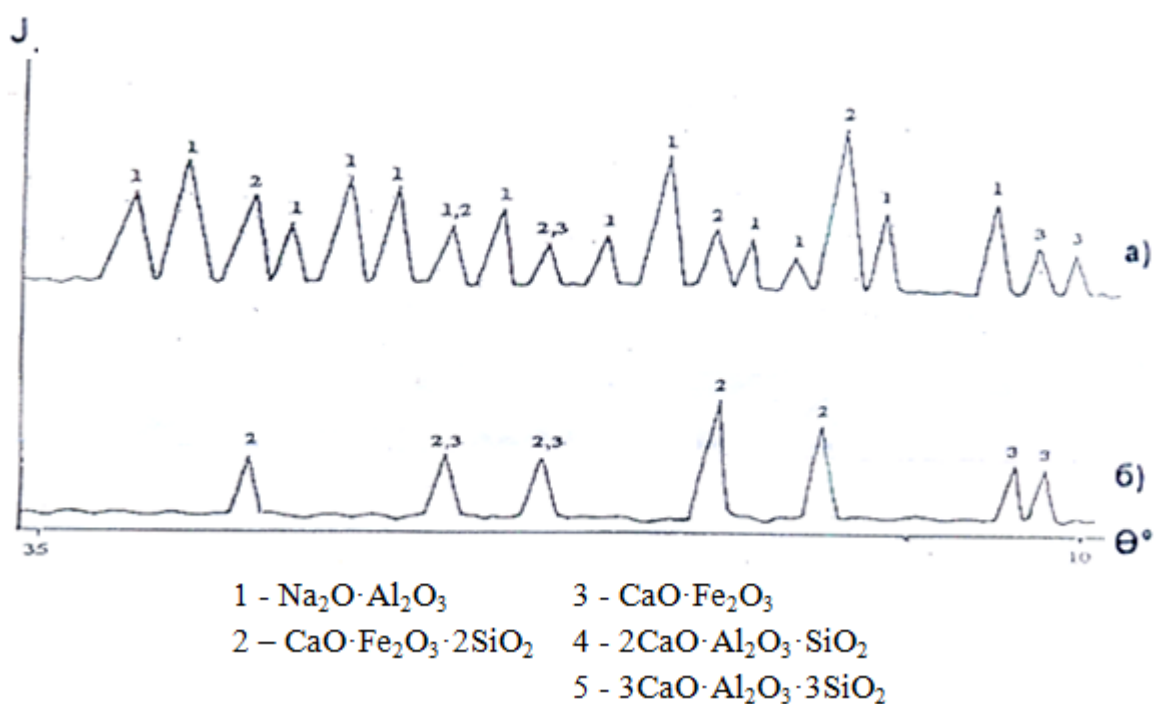


Рисунок 3.16. - Рентгенограммы: (а) спёка, полученного при оптимальных условиях; (б) твёрдого остатка после выщелачивания

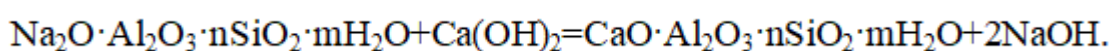
Таким образом, показана возможность переработки местного минерального природного ресурса – мусковита с извлечением из него значительных содержаний глинозёма, таким образом, снизить его себестоимость.

Обескремнивание и карбонизация алюминатных растворов, полученных при переработке мономинерала мусковита. Основная проблема щелочных методов промышленного производства глинозёма, используемых в международных технологических производствах, заключается в разделении глинозёма и кремнезёма. Исходя из этого, поведение кремнезёма в алюминатном растворе является предметом значительного внимания исследователей, так как всегда после выщелачивания в алюминатных растворах в виде загрязняющей примеси присутствует кремнезём (SiO_2).

Таким образом, в спекательном методе была получена шихта, из которой далее инициацией процесса реагентами получили алюминатно-фторидный спёк. Следующим этапом исследовательских работ явилось усовершенствование получения алюминатно-фторидного спёка с

определением оптимальных параметров. Для выщелачивания использован термостатированный реактор, где пульпа перемешивалась.

Далее с помощью вакуумной воронки и бумажного двойного фильтра был и разделены между собой жидкая и твёрдая фазы. Перед процессом карбонизации алюминатных растворов было необходимым предварительно провести их десульфурацию, с целью удалить некоторое количество кремния из глинозёмсодержащего концентрата, который усложняет реакции получения оксида алюминия. Ниже приведена реакция обескремнивания, являющаяся реакцией ионного обмена:



На основании этой обменной реакции можно сделать заключение об осуществлении реакции обескремнивания алюминатного раствора за счёт обмена Na^+ -ионов на Ca^{2+} -ионы. Для подтверждения предполагаемого механизма реакции изучены основные параметры процесса обескремнивания алюминатного раствора (температура, длительность и концентрация щёлочи). Процесс проводился в политермических условиях – в термостатированном реакторе NaOH смешивали с мономинеральным мусковитом, постоянно перемешивая, длительность процесса обескремнивания и концентрация щёлочи значительно варьировались. Процесс обескремнивания инициировали введением гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в алюминатный раствор, концентрацию NaOH доводили до 5-10 г/л. Полученный раствор нагревали до 80-90°C, затем отстаивали его 60-90 мин, снижая температуру раствора до 25-30°C. В осадок при этом выпадал гидроалюмосиликат натрия, который отфильтровывался от пульпы, а алюминатный раствор затем использовался для процесса карбонизации.

Гидроксид алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$) осаждался из раствора, варьируя условия его осаждения, с целью определения оптимальных параметров карбонизации. Нами были выбраны следующие параметры, оказывающие большое влияние на процесс карбонизации. Это: 1) температура, 2) время карбонизации, 3) расход CO_2 – углекислого газа.

Таким образом, после проведения данного исследования определены оптимальные параметры проведения всех стадий обескремнивания алюминатных растворов и их карбонизации, при которых достигаются максимальные извлечения глинозёма. Исследован процесс осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$ – гидроксида алюминия в широком диапазоне варьирования параметров – температуры, времени осаждения и расхода CO_2 . Согласно полученным результатам, сделано заключение, что увеличение концентрации NaOH с 2 до 10 г/л увеличивает обескремнивание, соответственно, которое повышается от 7.6 до 93.8% (рисунок 3.17). Увеличение концентрации щёлочи более 10 г/л не показало дополнительного увеличения обескремнивания алюминатного раствора.

Кроме концентрации NaOH , на обескремнивание алюминатных растворов оказывают значительное влияние температура и время обескремнивания (рисунок 3.18). Из рисунка 3.18 можно увидеть, что при повышении температуры и увеличении времени обескремнивание алюминатных растворов значительно усиливается.

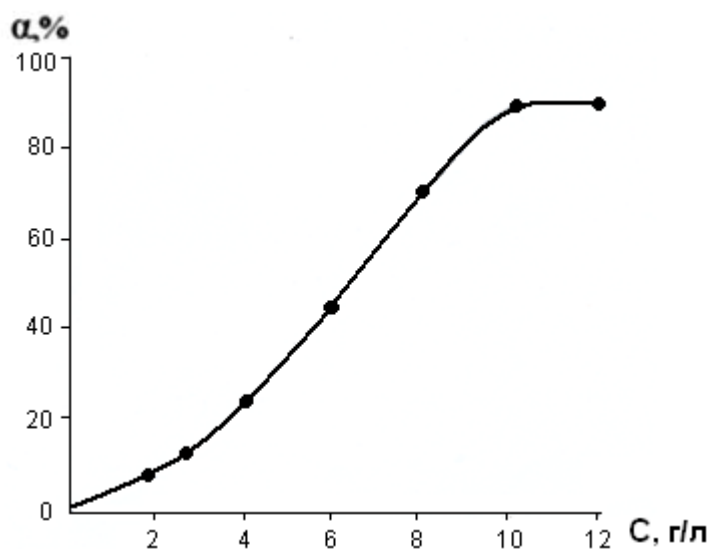


Рисунок 3.17. – Влияние концентрации NaOH на обескремнивание алюминатного раствора

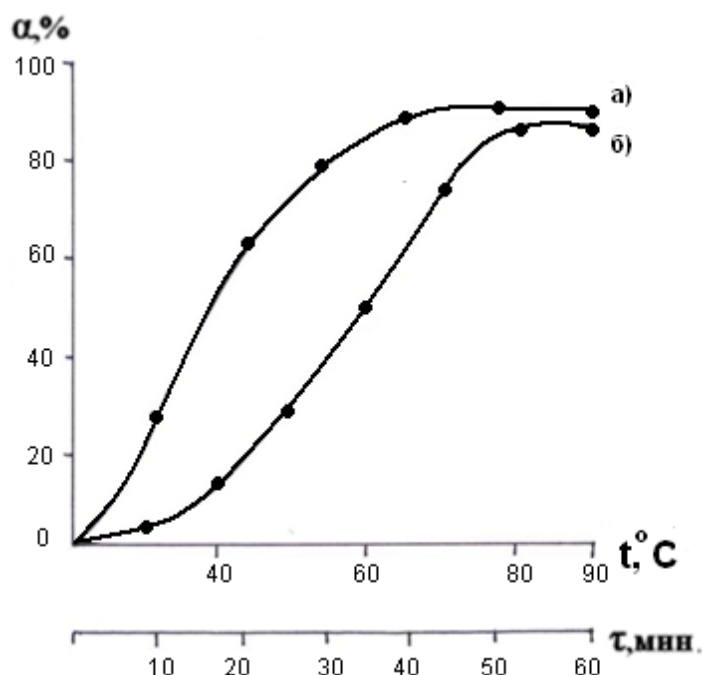


Рисунок 3.18. – Влияние температуры (а) и времени процесса (б) на обескремнивание алюминатного раствора

Соответственно, была проведена серия экспериментов по обескремниванию алюминатных растворов с оптимизацией параметров процесса – обескремнивание 50 мин при $T=80^{\circ}\text{C}$ с достижением максимальных процентных выходов алюминатных растворов (92.3-94.9%). Далее по одному из основных промышленных традиционных методов алюминатный раствор карбонизировался, карбонизация осуществлялась путем пропускания газовой смеси с содержанием углекислого газа через раствор алюмината, с осаждением гидроксида алюминия.

Карбонизация является многоступенчатым гетерофазным способом получения глинозёма. методом. Суть карбонизации заключается в нейтрализации NaOH диоксидом углерода, в то время как щелочь связывается с карбонатом натрия в результате реакции:

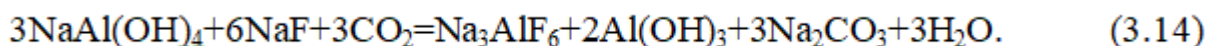


При этом в растворе алюмината снижается содержание Na_2O , соответственно, устойчивость алюминатного раствора снижается, и раствор

разлагается на составляющие – гидроксид натрия и гидроксид алюминия по схеме:



В процессе выщелачивания слёка в продуктивном растворе содержатся такие натрийсодержащие соединения, как натрия фторид (NaF) и натрия тетрагидроксоалюминат ($\text{NaAl}(\text{OH})_4$), а процесс карбонизации алюминатно-фторидного раствора, на основании реакций (3.12) и (3.13), можно представить реакцией:



Для протекания химреакции (3.14) были определены оптимальные параметры с целью оптимизации получения конечных соединений – криолита и гидроксида алюминия. Были оптимизированы такие параметры, как температура, длительность процесса и расход диоксида углерода, которые оказывают основное влияние на протекание реакции. По указанным параметрам были получены результаты, обобщённые в таблице 3.6.

Как видно из таблицы 3.6, при нагревании до 30°C алюминатно-фторидного раствора в процессе карбонизации положительно влияет на осаждение гидроксида алюминия - криолита до 92,6%. Дальнейшее повышение температуры в процессе не оказывает существенного влияния на осаждение растворов криолит-гидроксида алюминия, поскольку растворимость углекислого газа снижается, а растворимость $\text{Al}(\text{OH})_3$ увеличивается.

Таблица 3.6 также показывает, что максимальные степени осаждения криолит-гидроксида алюминия наблюдаются при 30-минутном осаждении и расходе диоксида углерода 25 л/мин (93,7%), дальнейшее увеличение расхода CO_2 не вызывает дальнейшего увеличения осаждения криолит-гидроксида алюминия. Напротив, с увеличением расхода углекислого газа до 25 л/мин осаждение немного уменьшается до 91,9%. Осаждение криолит-гидроксида алюминия значительно увеличивается при расходах диоксида углерода от 10 до 15 л/мин, достигая осаждения 83,5-93,5%, а затем снижается. Таким образом, показано, что карбонизация алюминат-фторидных растворов является

перспективной и в качестве основного конечного продукта возможно получение криолит-гидроксида алюминия.

Таблица 3.6. – Осаждение криолит-гидроксида алюминия в зависимости от отдельных параметров карбонизации алюминат-фторидного раствора

Расход CO ₂ , л/мин	Температура (t), °C	Продолжи- тельность процесса (τ), мин	Степень осаждения гидроксида алюминия - криолита, %
15	15	30	28,9
-«-	20	-«-	52,7
-«-	25	-«-	79,8
-«-	30	-«-	93,5
-«-	35	-«-	90,8
-«-	40	-«-	88,7
-«-	30	35	92,9
-«-	-«-	40	93,4
-«-	-«-	25	83,5
-«-	-«-	20	78,4
20	-«-	30	93,7
25	-«-	-«-	91,9
10	-«-	-«-	85,3
5	-«-	-«-	48,7

Соответственно, в этой серии опытов исследованы обескремнивание и дальнейшая карбонизация растворов алюминатов, которые предварительно получены из обогащённого мономинерала мусковита. Как показали результаты, увеличение в растворе содержания NaOH в пределах 2-10 г/л значительно увеличивает декремнизацию раствора от 7.6 до 93.8%. Экспериментально для

процесса декремнизации были выявлены следующие оптимальные условия - температура 80°C, время обескремнивания 50 минут, при этих условиях обескремнивание алюминатных растворов является максимальным и равным 92.3-94.8%. Повышение до 30°C температуры дальнейшей карбонизации алюминатных растворов позволяет провести осаждение криолит-гидроксида алюминия из растворов, достигающее 92.6%. Этот показатель достигается при 30-минутном обескремнивании растворов.

Термическая обработка криолит-гидроксида алюминия. После глубокой карбонизации алюминат-фторидных растворов происходит выпадение осадка белого цвета, который отделяется от алюминат-фторидных растворов фильтрацией, и были изучены его физико-химические характеристики методами химического и рентгенофазового анализа. На основании этих анализов осадок выявил свой основной состав, который представлен гидроксидом алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$) в виде гидраргиллита и криолитом ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$). Кроме того, осадок - криолит-гидраргиллитовая смесь исследован дериватографическим методом. Показано, что потеря массы криолит-гидраргиллитовой смеси достигает 40-45% в связи с удалением при 110°C гигроскопической влаги. В производственных технологических процессах получения алюминия допускается влажность исходного сырья не выше 1.5%. При увеличении влажности исходного сырья более 1.5% инициируется протекание побочных реакций, в частности, происходит термический гидролиз фтористых солей, что отрицательно влияет на технологический процесс в целом.

Для термообработки криолит-гидраргиллитовой смеси также была проведена оптимизация параметров процесса, которую осуществляли в изотермических условиях. Образцы в течение определённого времени при определённой температуре выдерживали, потом в эксикаторе охлаждали, и процент испарившейся воды определяли по изменению массы образцов до и после проведения анализа. Результаты этих опытов по обезвоживанию КГС в

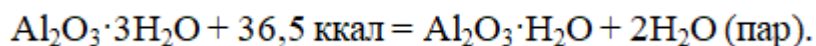
диапазоне температуры (100-600°C) и продолжительности термообработки (15-60 мин) приведены в таблице 3.7.

По данным, представленным в таблице 3.7 можно сделать вывод, что при 45-минутной длительности и $T=600^{\circ}\text{C}$ происходит полная термообработка криолито-гидраргиллитной смеси, а обезвоживание при этих параметрах максимальное и составляет 99,5%.

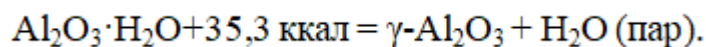
Таблица 3.7. - Влияние температуры и продолжительности термообработки на обезвоживание криолито-гидраргиллитовой смеси (КГС)

Время термической обработки (τ), минут	Температура (t), $^{\circ}\text{C}$	Степень обезвоживания, %
45	100	43,8
-«-	200	61,2
-«-	300	78,2
-«-	400	86,5
-«-	500	94,9
-«-	600	99,5
-«-	700	99,5
15	600	32,7
30	-«-	78,6
60	-«-	99,6

При изучении основных характеристик термической обработки $\text{Al}(\text{OH})_3$ показано, что в процессе кальцинации гидроксида алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$) и гидраргиллита ($\text{Al}_2\text{OH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) влага из процесса удаляется в две стадии: 1 - при увеличении температуры до 250°C и 2 – при дальнейшем увеличении $T \rightarrow 550^{\circ}\text{C}$. На первой стадии, где $T \leq 250^{\circ}\text{C}$, показано удаление двух молекул воды из гидраргиллита, происходит его превращение в бемит (моногидрат гидраргиллит) по схеме:



Вторая стадия – происходит при $T=510^{\circ}\text{C}$, где из гидраргиллита происходит полное удаление молекул воды, и осуществляется переход монгидрата в форму $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:



Соответственно, при повышении температуре более 510°C происходит переход моногидрата в безводный γ -глинозём.

Для доказательства точности выводов, полученные после термической обработки и фильтрации продукты были исследованы с помощью метода РФА (рисунок 3.19).

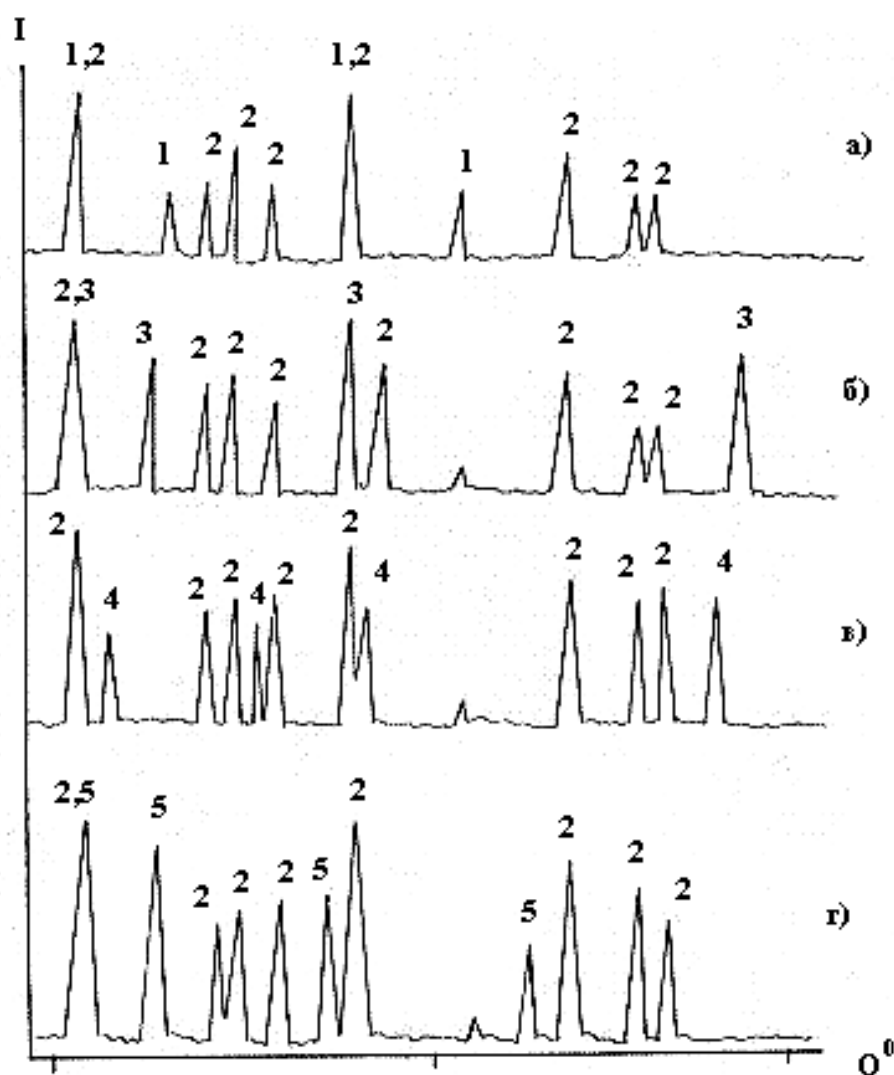


Рисунок 3.19. – Рентгенограммы криолит-гидраргиллитовой смеси после термообработки: а) после фильтрации; б) при $T=250^{\circ}\text{C}$ и $\tau=45$ мин; в) при $T=550^{\circ}\text{C}$ и $\tau=45$ мин; г) при $T=750^{\circ}\text{C}$ и $\tau=45$ мин (1 - гидраргиллит; 2 - криолит; 3 - бемит; 4 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 5 - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Данные теоретические исследования об вышеуказанных процессах подтверждались рентгенографическими исследованиями. На рентгенограмме криолит-гидраргиллитовой смеси после термообработки ($\tau=45$ минут, $T=250^{\circ}\text{C}$) проявились линии, характерные для минерала бемит, а при прокаливании КГС до $T=550^{\circ}\text{C}$ проявляются линии, характерные для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Кинетика спекания мономинерала мусковита. Изучены кинетические характеристики спекания мусковита, исследования проводились в изотермических условиях. Спекание проводили в муфельной печи, заранее выбирали состав шихты, являющийся оптимальным, образцы выдерживали в печи в широком диапазоне температур ($700\text{-}1150^{\circ}\text{C}$) и продолжительности процесса 20-120 минут. Результаты данных опытов обобщены на рисунке 3.20

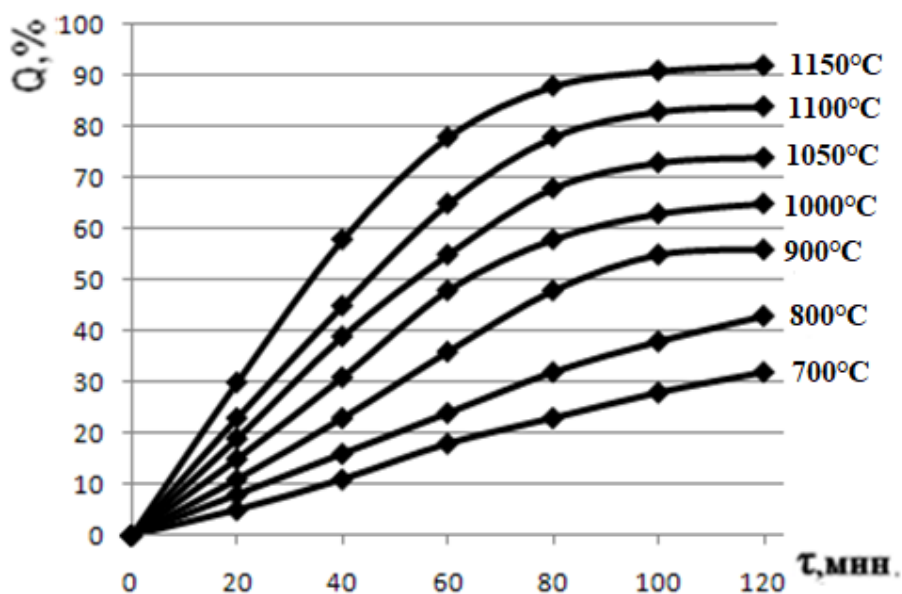


Рисунок 3.20. – Влияние температуры и времени спекания на разложение мономинерала мусковита с получением глинозёма

В процессе спекания мономинерала мусковита получили спёк, далее его размалывали до тонкости частиц 0,1-0,5 мм, и подвергали выщелачиванию раствором гидроксида натрия (концентрация $\text{NaOH} = 100$ г/л), извлечение оксидов в раствор далее определяли с использованием классических стандартных методик.

Извлечение оксида алюминия из мономинерала мусковита можно увеличить, увеличивая параметры температуры (T) и длительности (τ) спекания (рисунок 3.20). Опыты по извлечению Al_2O_3 спекательным методом проводили с варьированием температур спекания в широких пределах (700 – 800 – 900 – 1000 – 1050 – 1100 – 1150°C) и времени спекания 20 – 40 – 60 – 80 – 100 – 120 минут.

В результате экстракция Al_2O_3 увеличивается при 700-1150°C и во временном диапазоне 20-120 минут с 58,0 до 91,5%. Кинетические кривые линий, характеризующих спекание мусковита в зависимости от температуры и времени спекания при 700 и 800°C, являются прямолинейными, затем с повышением температуры с 900 до 1150°C от прямолинейных переходят к параболическим.

Мах извлечения Al_2O_3 отмечался при условиях: $\tau=110-120$ минут, $T=1150^\circ C$, которые для данного процесса являются оптимальными условиями.

После выщелачивания спёка и анализа полученных компонентов был определён механизм спекания мономинерала мусковита.

Процессы выщелачивания и жидкостного растворения повсеместно используются в химической отрасли и металлургии. Важно определить кинетические характеристики процессов, чтобы выбрать соответствующее оборудование, понимать механизмы химреакций, протекающих при выщелачивании и растворении и, как следствие, направить усилия на совершенствование существующих процессов и создание новых инновационных технологий [76, 124, 127, 154].

Изучение кинетических параметров выщелачивания спёков из мусковитсодержащего сырья с введением в процесс реагентов - известняка и кальцинированной соды было проведено в температурном диапазоне 25-95°C в течение 20 – 40 – 60 – 80 – 90 – 100 минут. Спёк выщелачивали щелочным раствором NaOH, взятым из расчёта 100 г/л, по стандартным методикам образования двойных оксидов алюминия и натрия ($Na_2O \cdot Al_2O_3$).

Выщелачивание спёка проводилось в термостатированном реакторе при постоянном интенсивном перемешивании.

Кинетические исследования разложения мусковитсодержащего сырья позволили выявить механизмы, протекающие при спекании и получать из местного минерального сырья криолит-глинозёмный концентрат.

Кинетические исследования процесса спекания шихты оптимальных составов проводили в изотермических условиях ($T=700-1100^{\circ}\text{C}$), варьируя продолжительность спекания шихты в диапазоне 20-120 минут. Полученные результаты оформлены в виде таблицы 3.8.

Таблица 3.8. – Влияние температуры и продолжительности спекания на извлечение Al_2O_3 из мономинерала мусковита

Температура (t), $^{\circ}\text{C}$	Время спекания (τ), мин	Степень извлечения Al_2O_3 (α), %
700	60	42,7
750	60	46,4
800	60	49,8
900	60	54,6
950	60	67,9
1000	60	76,5
1050	60	81,2
1100	60	86,6
1100	20	47,3
1100	40	75,5
1100	80	87,3
1100	80	91,5
1100	120	91,6

Как видно из таблицы 3.8, извлечение Al_2O_3 из мономинерала мусковита значительно увеличивается при увеличении температуры и времени спекания.

Так, максимальное извлечение Al_2O_3 (91.6 процентов) отмечено при оптимизации параметров: $T=1100^\circ\text{C}$, $\tau=120$ мин. При спекании мономинерала мусковита в указанных условиях происходит образование мусковитового спёка, который затем измельчали до фракций 0.5 мм и ниже, измельчённую массу обрабатывали раствором гидроксида натрия (концентрация $\text{NaOH} = 100$ г/л), и по стандартным методикам определяли извлечение оксидов в продуктивный раствор.

Результаты зависимости температуры, времени выщелачивания и извлечения глинозёма из мусковита обобщены в таблице 3.9, а экспериментально полученные кинетические кривые зависимости степени извлечения глинозёма от температуры и времени выщелачивания приведены на рисунке 3.21.

Таблица 3.9. – Влияние температуры и времени выщелачивания спёка на извлечение глинозёма (в %)

Извлечение Al_2O_3					
Время выщелачивания (τ), минут	Температура выщелачивания, $^\circ\text{C}$				
	25	45	65	85	95
20	5	9	18	33	58
40	10	18	33	58	81
60	15	27	43	70	90
80	20	34	51	76	91
100	26	40	58	78	91,5

На основании таблицы 3.9 можно заключить, что температура и время спекания спёка оказывают большое влияние на извлечение из него глинозёма. Например, при 25°C и 20-минутном спекании извлечение Al_2O_3 низкое, всего 5.0%, увеличение температуры до 95°C увеличивает оксида алюминия в десять и более раз, достигая 58.0 процентов. При параметрах – $T=25^\circ\text{C}$ и $\tau=100$ минут извлечение оксида алюминия равно 26%, а при $T=95^\circ\text{C}$ и $\tau=100$ минут достигается максимум извлечения оксида алюминия (91,5%), таким образом,

оптимизация извлечения оксида алюминия происходит при следующих параметрах - $T=95^{\circ}\text{C}$ и $\tau=100$ минут.

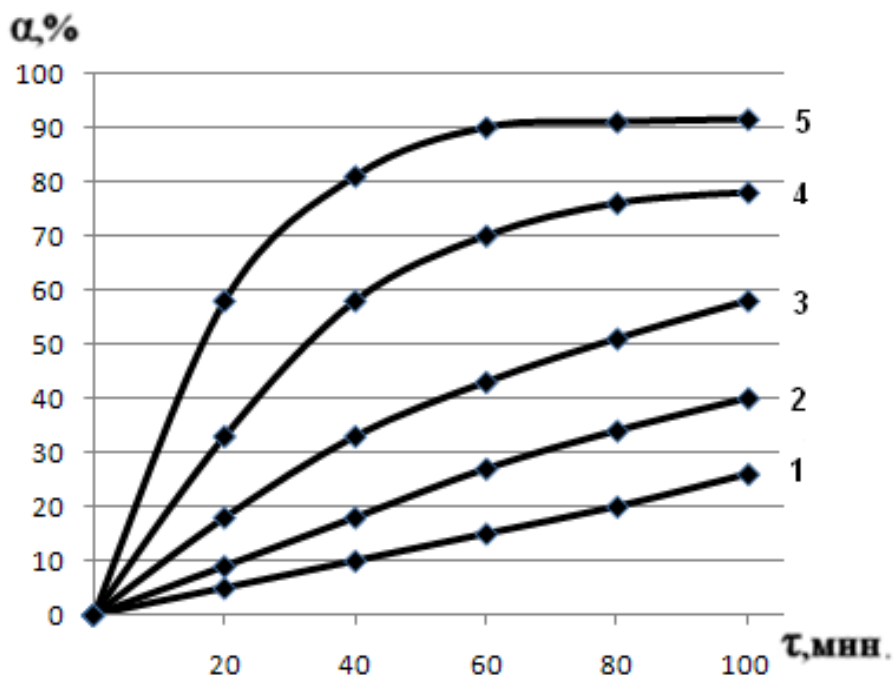


Рисунок 3.21. – Кинетические кривые линии степени извлечения глинозёма в зависимости от времени выщелачивания и температуры, $^{\circ}\text{C}$ (1 - 25; 2 - 45; 3 - 65; 4 - 85; 5 – 95)

На рисунке 3.21 кинетические кривые линии, характеризующие процесс выщелачивания спёка с получением оксида алюминия при $T=25-45^{\circ}\text{C}$ сначала являются прямолинейными, а выше 65°C становятся параболическими. Для протекания процесса выщелачивания спёка практический интерес представляет температурная область $>95^{\circ}\text{C}$, в которой в течение короткого промежутка времени достигается практически полное извлечение оксида алюминия.

Полученные кинетические кривые линии построены согласно дифференцированным уравнениям (3.8) и (3.9). Так, зависимость $\text{Lg}1/(1-\alpha)$ от времени (τ) характеризуется прямыми линиями с отрицательным наклоном, равным $k/2.303$ (рисунок 3.22а).

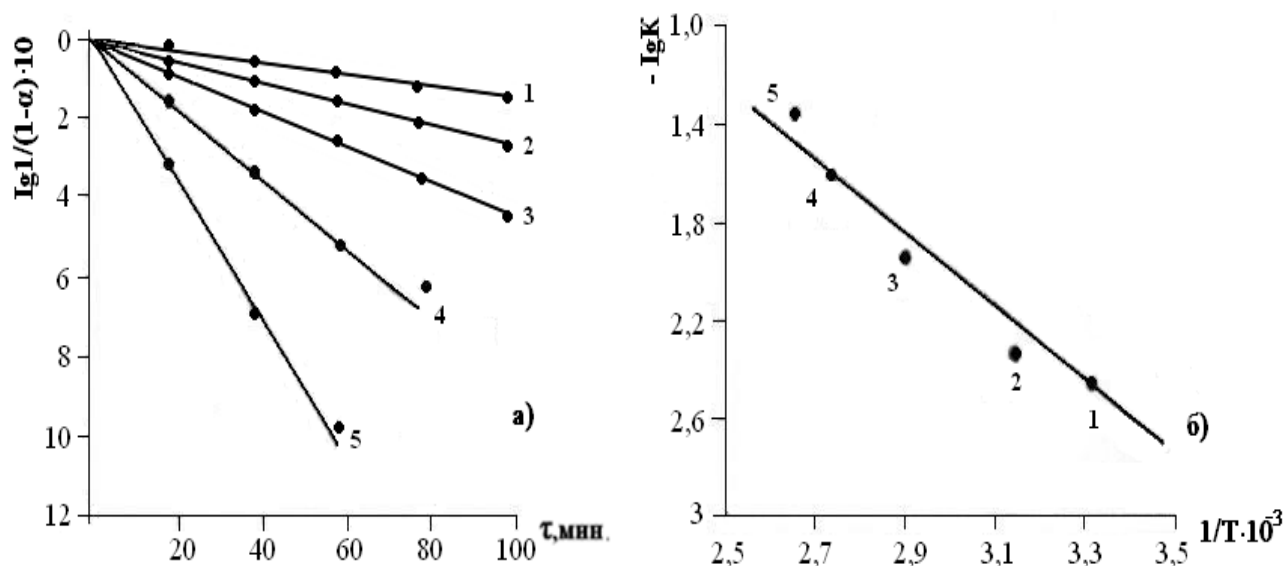


Рисунок 3.22. – Зависимости: а): $Lg(1/(1-\alpha))$ от времени выщелачивания при температурах (1 – 25°C; 2 - 45°C; 3 – 65°C; 4 – 85°C; 5 – 95°C); б) Lgk от абсолютной обратной температуры

График на рисунке 3.22б характеризует зависимость Lg средних значений констант скорости от обратной температуры, из чего видно, что экспериментальные точки представляют собой практически прямую линию, показанную на графике. Рисунок 3.22б показывает, что точки расположены на одной прямой. Значения энергии активации (E) и предэкспоненциального коэффициента k_0 были рассчитаны из уравнения Аррениуса графическим методом в соответствии с уравнениями (3.10)-(3.11).

3.4. Технология получения смешанного алюможелезного коагулянта из местного алюмосодержащего сырья и отходов шламовых полей ГУП «ТАЛКО» для очистки сточных вод

Изучено получение смешанного алюмо-железосодержащего коагулянта (АЖК) из местного алюмосодержащего сырья и отходов шламовых полей ГУП «ТАЛКО» и показаны хорошие коагулирующие способности полученного коагулянта.

Задачей наших исследований являлось изучение свойств и коагулирующей способности полученного АЖК, установление области его

применения для очистки сточных вод, санитарно-гигиеническая оценка воды и разработка рекомендаций по его применению. В задачу исследования также входило сравнение действия этого коагулянта (АЖК) с действием традиционного коагулянта – сульфата алюминия, который в настоящее время широко используется в водоочистке вод различного назначения.

Сульфат алюминия в форме раствора нами получен в двух вариация – очищенный и неочищенный. Вариация неочищенного сульфата алюминия получена нами из природного сырья, которое разлагали серной кислотой и из сернокислого раствора кристаллизовали сульфат алюминия с нерастворимым остатком. Он содержит около 25-30% нерастворимых примесей и не менее 9-10% Al_2O_3 . Очищенный сульфат алюминия обычно соответствует химической формуле $Al_2(SiO_4) \cdot 3nH_2O$, где n может изменяться в достаточно широких пределах. Полученный продукт содержит менее 15% Al_2O_3 и обладает повышенной гигроскопичностью. Более высокое содержание глинозёма можно получать при сушке концентрированных растворов сульфата алюминия [11, 18, 20].

В настоящее время сульфат алюминия преимущественно получают из гидроксида алюминия. Гидроксид алюминия дорогостоящий и дефицитный материал, поэтому мы стремились получить сульфат алюминия из дешевого и повсеместно распространённого местного алюминиевого сырья, например, кианит-силлиманитов, мусковитов, ставролитов, каолинов, нефелинов и др., а также из отходов алюминиевых производств. В полученном неочищенном коагулянте нерастворимый остаток не отделяется от сульфатного раствора, что снижало до 9-11% содержание в нём оксида алюминия, содержание оксидов железа составляло 0.5-0.9%, серной кислоты - 2-3%, нерастворимого остатка – 21-25% [27, 84].

Содержащийся в коагулянте в виде примеси аморфный диоксид кремния повышает эффективность очистки воды, в особенности маломутных стоков. При применении неочищенного коагулянта аморфный SiO_2 играет, по-видимому, роль заменителя.

В мировой практике в качестве коагулянтов широко используют гидроксохлориды алюминия – $Al_n(OH)_{(3n-m)}Cl_m$, где n изменяется от 1 до 5, а m – от 5 до 1. Наиболее распространён пентагидроксохлорид алюминия – $Al_2(OH)_5Cl$, у которого пять-шесть ионов хлора замещены на гидроксильные группы. Он обладает хорошей способностью к коагулированию в широком интервале значений pH, быстрее гидролизуетсся с образованием крупных хлопьев гидроксида, что положительно влияет на скорость осаждения. Пентагидроксохлорид алюминия почти не снижает pH и щелочности очищаемой воды, так как pH растворов этой соли в обычно применяемых концентрациях значительно выше, чем, pH эквивалентных растворов сернокислого алюминия.

По сравнению с сульфатом алюминия при использовании эквивалентного количества пентагидроксохлорида алюминия изменение щелочности воды при взаимодействии с бикарбонатом кальция снижается в 6 раз. Способности оксихлоридов алюминия образовывать осадок без связывания гидроксильных групп играет очень важную роль при коагулировании в нейтральных растворах и особенно в кислых, где роль гидролиза сведена на нет. После процесса коагуляции с использованием оксихлоридов алюминия отмечено значительно меньшее содержание остаточного алюминия и малый прирост содержания солей хлоридов в воде, таким образом оксихлорид алюминия обладает лучшими коагулирующими способностями сравнительно со стандартным коагулянтном сернокислым алюминием.

В процессах переработки кислотными методами и хлорированием алюмосодержащих материалов показано, что соли АЖК, которые получены нами, сравнительно с традиционными коагулянтами, могут быть использованы в процессе водоочистки сточных вод с более широким диапазоном солевого состава, что является более эффективным методом очистки промышленной и питьевой воды при низкой температуре. Немаловажен тот факт, что при технологической переработке получают соли железа, являющиеся побочными продуктами, что значительно удешевляет технологический процесс. Вследствие

перечисленных преимуществ при выборе коагулянтов для очистки воды от примесей предпочтение следует отдать также солям железа. Но до сих пор, несмотря на их положительные свойства, они не получили должного применения. Это объясняется следующими факторами. Они обладают повышенными кислотными свойствами, что способствует большему образованию коррозии в системе водоочистки и используемой аппаратуры. При их использовании требуется тщательный технологический контроль, так как даже незначительное нарушение доз реагента приводит к полному протеканию гидролиза, в результате чего появляются проскоки железа в воду, при этом повышается её цветность и мутность. При взаимодействии ионов железа с некоторыми органическими соединениями образуются растворимые, сильно окрашенные комплексы. Хлорное железо сильно гигроскопично, в связи с чем затруднена его дозировка и транспортирование. Применение сульфата закиси железа затруднено в связи с необходимостью перевода закисного железа в окисное. Значительную эффективность при очистке воды проявляют разработанные нами смешанные алюможелезосодержащие коагулянты (АЖК), в составе которых находятся одновременно соли алюминия и железа, которые прошли испытания в ГУП «Обу корезии ш. Душанбе» и на некоторых промышленных сточных водах после различных производств. Благодаря присутствию соли алюминия подавляется мгновенный гидролиз трёхвалентного железа, между атомами железа и алюминия возникает связь, образуются комплексные соединения, которые подвергаются гидролизу, в результате чего образуются агломераты с повышенной коагулирующей способностью.

Вода, очищенная разработанным нами коагулянтом, как правило, не даёт отлёжки даже при низкой температуре воды, поскольку образование и осаждение хлопьев заканчивается до фильтрования. Смешанные коагулянты были получены из местного алюмосодержащего сырья кислотным и хлорным способами, при этом получены смешиванием хлоридов железа и сульфата (АЖК-1) в определённом соотношении.

Таким образом, современное производство неорганических коагулянтов базируется в основном на получении сульфата алюминия из гидроксида алюминия из более дешевого природного алюминиевого сырья, большие запасы которого имеются в Таджикистане.

В процессе производственной деятельности ОАО «Таджикхимпром» в большом объёме образовалась отходы, которые можно перерабатывать совместно с местными алюмосодержащими материалами с получением коагулянтов с высокими коагулирующими характеристиками.

Предприятиями ГУП «Душанбеводоканал» для водоочистки вод питьевого назначения каждый год используется более 1.5 тысяч тонн сернокислого алюминия. Поэтому проверка коагулирующей способности АЖК была проведена в лабораторно-полупромышленных условиях на р. Варзоб, и были найдены оптимальные условия дозы смешанного коагулянта. Также были проведены санитарно-гигиенические оценки для использования АЖК в питьевом водоснабжении города Душанбе. Параллельно также были исследованы коагулированные воды с применением полученного АЖК, также производились аналогичные опыты по сравнению с привозным сернокислым алюминием. Это позволило сравнить коагулирующую способность этих коагулянтов, проследить за изменением состава коагулируемой среды, определить области наиболее выгодного применения того или иного коагулянта и, как следствие, возможность замены дефицитного сернокислого алюминия на полученный нами коагулянт.

Физико-химические характеристики смешанного алюможелезосодержащего коагулянта (АЖК-1). АЖК-1 – это раствор интенсивной оранжевой расцветки, содержит в составе активные компоненты - хлориды алюминия и железа. При комнатной температуре (20-23°C) раствор АЖК имеет плотность 1,15 кг/дм³ и вязкостью 3.05-10.5 м²/с.

Исследуемую воду наливали в двухлитровые цилиндры, затем в эти цилиндры наливали раствор коагулянта определённой дозы. После этого интенсивно перемешивали жидкость в цилиндре в течение от 15-20 секунд до

2-3 минут, затем отстаивали в течение 60 мин. Затем сифоном отбирали воду из цилиндров и пропускали через фильтровальную колонну. Качество воды оценивали с учётом общих и специфических показателей – по мутности, запаху, водородному показателю (рН), щелочности, общей жесткости, содержанию сульфатных и хлоридных солей, сухих остатков, стабильности.

В воде после использования коагулянта АЖК содержались только те химические элементы и соединения, которые были указаны в требованиях ГОСТ 2874-82 “Вода питьевая” [156]. После обработки образцов воды коагулянтом АЖК остаточный алюминий определялся в пределах 0.5 мг/л, остаточное железо – менее 0.3 мг/л, что соответствовало указанному ГОСТу. Все показатели воды после обработки её коагулянтом АЖК не превышали стандартных норм. Кроме того, для подтверждения качества полученной воды и содержащихся в её составе микроэлементов был проведён спектральный анализ

Пробы воды после обработки коагулянтом АЖК были переданы в фармакологическую лабораторию Института химии Национальной академии наук Таджикистана, где были проведены токсикологические, физиологические и патоморфологические исследования, отражающие состояние животных и состояние отдельных органов и систем животных.

Токсичность питьевой воды после обработки АЖК проверяли на лабораторных животных в 6-месячном хроническом эксперименте, на лабораторных белых крысах с весом каждой особи 120-160 г.

Пошаговое описание эксперимента: карантин крыс, распределение на 4 группы (в каждой по 30 особей), уход и кормление на основании классических рекомендаций. Опытные группы животных – в воду для питья добавляли коагулянт АЖК-1, контрольные группы – животные пили обычную водопроводную воду.

В течение эксперимента животных не ограничивали в питьевой воде 27 часа, они пили воду из автопоилок. Вода в автопоилки поступала постоянно по

мере использования. Проводился контроль за массой, поведением и общим состоянием животных.

Все полученные в опытах экспериментальные данные обрабатывались статистическим методом. При сравнении двух и более средних значений вычисляли критерий надёжности (t). В хроническом эксперименте на животных было установлено, что у животных, которые употребляли воду с коагулянтom АЖК, не отмечено в крови каких-либо морфологических изменений (таблица 3.10).

Целью эксперимента было изучение морфологического состава периферической крови крыс, определение гематологических показателей крови. В начале эксперимента у всех животных определялись начальные гематологические показатели (содержание эритроцитов, гемоглобина и эритроцитов). После окончания эксперимента животных контрольных и экспериментальных групп забивали и проводили патоморфологическое исследование органов макро- и микроскопическими методами (исследовались надпочечники, почки, печень и желудок). Для гистологического исследования использовали стандартные методики Ван-Гизона и окраску гематоксилин-эозином.

После проведения гистологических и патоморфологических исследований было заключено, что питьевая вода с добавлением коагулянта АЖК не оказывает на морфологию животных и на их внутренние органы выраженного отрицательного влияния. Также не наблюдалось изменения массы животных в экспериментальной группе по сравнению с контрольной группой.

В результате по результатам комплексных исследований следан вывод, питьевая вода, обработанная коагулянтom АЖК, полученным в результате обработки местного сырья абгазной соляной кислотой, не оказала отрицательного влияния на подопытных животных – на их внутренние органы и морфологию. Исходя из результатов экспериментального исследования, коагулянт АЖК рекомендован в практике питьевого и хозяйственного водоснабжения.

Таблица 3.10. - Динамика гематологических показателей крови крыс при потреблении воды после обработки коагулянтom АЖК

Срок исследования (месяцы)	Эритроциты $10^{12}/л$		Гемоглобин г/л		Лейкоциты $10^9/л$	
	м	t	м	t	м	t
Контроль (использование водопроводной воды)						
1	6.22-6.78	-	138.4-140.0	-	8.34-10.14	-
2	6.59-7.01	-	139.5-140.3	-	6.94-8.10	-
3	6.56-7.08	-	138.5-140.3	-	6.87-8.05	-
4	6.58-7.02	-	139.2-140.0	-	6.85-8.45	-
5	6.34-6.82	-	139.2-140.4	-	7.24-8.44	-
6	6.44-6.96	-	139.0-140.2	-	7.48-8.82	-
Коагулянт АЖК-1, полученный при разложении местного алюмосодержащего сырья абгазной соляной кислотой						
1	6.07-6.65	0.35	138.5-140.1	0.1	8.44-9.44	0.29
2	6.15-6.88	0.7	138.7-139.3	1.8	6.92-8.12	0
3	5.25-6.79	0.98	138.7-139.7	0.2	6.04-8.36	0.2
4	6.01-6.69	0.38	138.7-139.5	0.4	7.31-8.11	0.1
5	5.85-6.97	0.65	138.5-139.5	0.9	6.63-7.63	0.3
6	5.98-6.56	0.84	138.9-140.1	0.3	6.71-8.11	0.2
Коагулянт АЖК-1, полученный разложением местного алюмосодержащего сырья реактивной соляной кислотой						
1	6.08-6.88	0.04	139.2-140.0	0.28	7.06-10.46	0.25
2	5.6-6.28	1.9	138.2-139.0	2.2	6.41-8.31	0.22
3	5.74-6.44	1.65	138.3-139.5	0.46	6.28-8.00	0.31
4	5.71-6.71	0.09	139.3-139.9	0.27	6.51-7.91	0.20
5	6.08-6.56	0.4	139.3-139.5	0.7	6.69-7.69	0.40
6	5.78-6.52	1.2	138.0-139.2	0.9	6.80-7.40	0.57

Таким образом, разработка эффективных технологий по получению коагулянтов, технологий переработки отходов различных производств, вносит существенный вклад в расширение сырьевой базы, расширяет перечень конечных продуктов, являющихся дефицитными в регионе Центральной Азии, и снижает антропогенную нагрузку на природную среду, решает экологические задачи в регионе.

3.5. Заключение по третьей главе

При разложении мономинерала мусковита и извлечения из его состава оксидов - Fe_2O_3 ; Al_2O_3 ; Na_2O и K_2O температура выщелачивания мусковита является одним из основных параметров, которые оказывают влияние на извлечение этих оксидов. Температуру разложения варьировали в диапазоне 20-100°C. Так, при увеличении температуры разложения мусковита до 96°C в раствор извлекаются максимальные содержания оксидов - Fe_2O_3 -95.5%, Al_2O_3 - 37.5%, Na_2O – 43.2% и K_2O – 22.4%.

Соответственно, время солянокислотного разложения мономинерала мусковита важно для извлечения из него ценных компонентов. Время разложения варьировалось от 30 до 150 минут. Когда время разложения соляной кислотой колеблется в пределах 30-120 минут, экстракция оксидов значительно увеличивается - так что экстракция Al_2O_3 увеличивается с 11,2 до 37,5%, K_2O – с 10,0 до 21,1%, Na_2O – с 16,1 до 41,2%. Большее значение время разложения мусковитового сырья оказывает на извлечение Fe_2O_3 , которое увеличивается от 38.4 до максимального значения 96.7%.

Дальнейшее увеличение времени солянокислотного разложения от 120 до 150 минут не показало увеличения извлечения оксидов из мусковитсодержащего сырья.

Для мономинерала мусковита был проведён рентгенофазовый анализ и показано, что мусковит имеет в своём составе следующие соединения: мусковит, гематит (Fe_2O_3), глинозём (Al_2O_3) и кварц (SiO_2).

Было исследовано разложение исходного сырья спекательным методом с участием реагента - фторида кальция (CaF_2) в зависимости от параметров - температуры и времени спекания. Показано, что при температуре спекания 950-960°C и времени спекания 60-70 минут достигаются максимальные извлечения из сырья глинозёма, составившие 92.5-93.2%. При температуре 700°C в шихте начинается взаимодействие глинозёма и оксида железа с содой, в результате чего образуются алюминат и феррит натрия. Для процесса без введения CaF_2 определены оптимальные параметры: $T=1050-1100^\circ\text{C}$, $\tau=100-120$ минут.

Для процесса выщелачивания твёрдого спёка с извлечением из него Al_2O_3 определены следующие параметры: концентрация NaOH , соотношение Т:Ж. Эффективной концентрацией NaOH является 60-120 г/л, при которой из спёка извлекается 92.4-95.3% оксида алюминия, увеличение концентрации NaOH выше указанной не оказывает положительного действия на извлечение Al_2O_3 .

Для процесса осаждения из мусковитового сырья смеси криолит-гидроксида алюминия проведена оптимизация параметров. Так, максимум извлечения криолит-гидроксида алюминия (93,7%) достигнут при $\tau=30$ мин, расходе CO_2 25 л/минуту. Увеличение расхода CO_2 выше указанного не оказывает положительного действия на осаждение криолит-гидроксида алюминия, наоборот, снижает его осаждение до 91.9% при расходе CO_2 выше 25 л/минуту. Осаждение смеси криолит-гидроксида алюминия увеличивается до 83,5-93,5% при расходе CO_2 10-15 л/мин, но далее снова снижается. Таким образом, при карбонизации алюминат-фторидных растворов можно эффективно получать смесь криолит-гидроксида алюминия.

Также исследованы обескремнивание и карбонизация растворов алюмината, полученных при разложении обогащённого мономинерала мусковита. Для инициации процесса обескремнивания в раствор алюмината вводили гидроксид кальция - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, и концентрацию NaOH довели до 5-10 г/л. Полученный раствор нагревали до 80-90°C, затем отстаивали его 60-90 минут, охлаждали до комнатной температуры (25-30°C). Осажденный гидралумосиликат натрия отделяли фильтрацией от пульпы, а раствор алюмината направляли на процесс карбонизации. Как показали результаты, увеличение в растворе содержания NaOH в пределах 2-10 г/л значительно увеличивает обескремнивание раствора от 7.6 до 93.8%. Оптимизация указанного процесса осуществляется при следующих параметрах – $T=80^\circ\text{C}$, $\tau=50$ мин, с максимумом обескремнивания алюминатных растворов (92-95%). При проведении затем последовательно карбонизации алюминатных растворов

при $T=30^{\circ}\text{C}$ осаждается 92.6% криолит-гидроксида алюминия из растворов, при условии, что обескремнивание проводили при $\tau=30$ минут.

Конечным продуктом совместного сернокислотного разложения мусковитового сырья и отходов ГУП «ТАЛКО» является сульфатная смесь (Сульфаты алюминия + сульфаты железа). Проведёнными исследованиями установлено, что полученный смешанный алюможелезосодержащий коагулянт обладает хорошими коагулирующими свойствами. Эти свойства дают основание рекомендовать АЖК для внедрения в практику очистки сточных вод на промышленных предприятиях городов и районов Республики Таджикистан.

ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Принципиальная технологическая схема кислотной переработки мусковитсодержащего концентрата и отходов шламового поля ГУП «ТАЛКО»

По итогам работ была подготовлена технология, по которой эффективно получение стройматериалов и глинозёма кислотным разложением (рисунок 4.1)

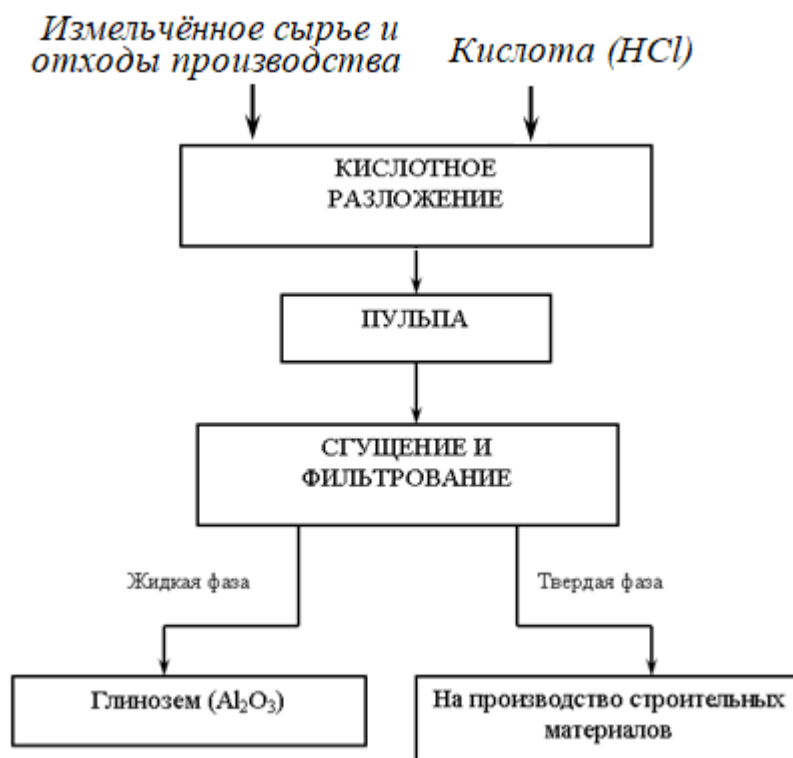


Рисунок 4.1. – Обобщённая технологическая схема комплексной переработки мусковитсодержащего концентрата и отходов шламовых полей кислотным методом

В данной технологии есть несколько стадий, среди которых выделены основные - дробление сырья, подача раздробленного сырья в реактор с добавлением соляной кислоты и перемешивании, сгущение пульпы, фильтрование или отстаивание для разделения фаз (твёрдой от раствора).

Смесь хлоридов железа и хлоридов алюминия, которая была получена по указанной технологии, эффективна для следующих процессов: получении металлургического глинозёма, получении стройматериалов.

Смесь после солянокислотной обработки хлоридов железа и хлоридов алюминия находит широкое применение в различных химических технологиях, в частности, её применяют после отделения смеси железосодержащих соединений и других примесных соединений – для получения металлургического оксида алюминия; изготовлении стройматериалов – использование твёрдого остатка с содержаниями кремнезёма, полученного после кислотного разложения.

4.2. Принципиальная технологическая схема получения глинозёма из мусковитсодержащего мономинерала спекательным способом

По итогам работ также подготовлена технология разложения мусковитовых концентратов с получением из них глинозема (рисунок 4.2)

Схема включает следующие этапы:

- измельчение шихты, состав которой включает мусковит, известняк и кальцинированную соду до фракций 0.5 мм и ниже,
- спекание шихты при $T=1000-1100^{\circ}\text{C}$ и $\tau=120$ минут при постоянном перемешивании,
- получение алюминатно-натриевых спёков,
- повторное дробление алюминатно-натриевых спёков до фракций 1.0 мм и ниже,
- выщелачивание алюминатно-натриевых спёков, данная технология является непрерывной, маточные оборотные щелочные растворы можно использовать повторно в выщелачивании. В начальном цикле в процесс вводится свежеприготовленный раствор NaOH (концентрация 80-100 г/л). При выщелачивании спёка определённое количество диоксида кремния и алюмината натрия переходит в продуктивные растворы. Для разработанной технологии проведена оптимизация условий процесса: 120-минутное выщелачивание при $T=95^{\circ}\text{C}$, соотношение твёрдой фазы (спёк) к жидкой (продуктивный раствор) равно 1:4.

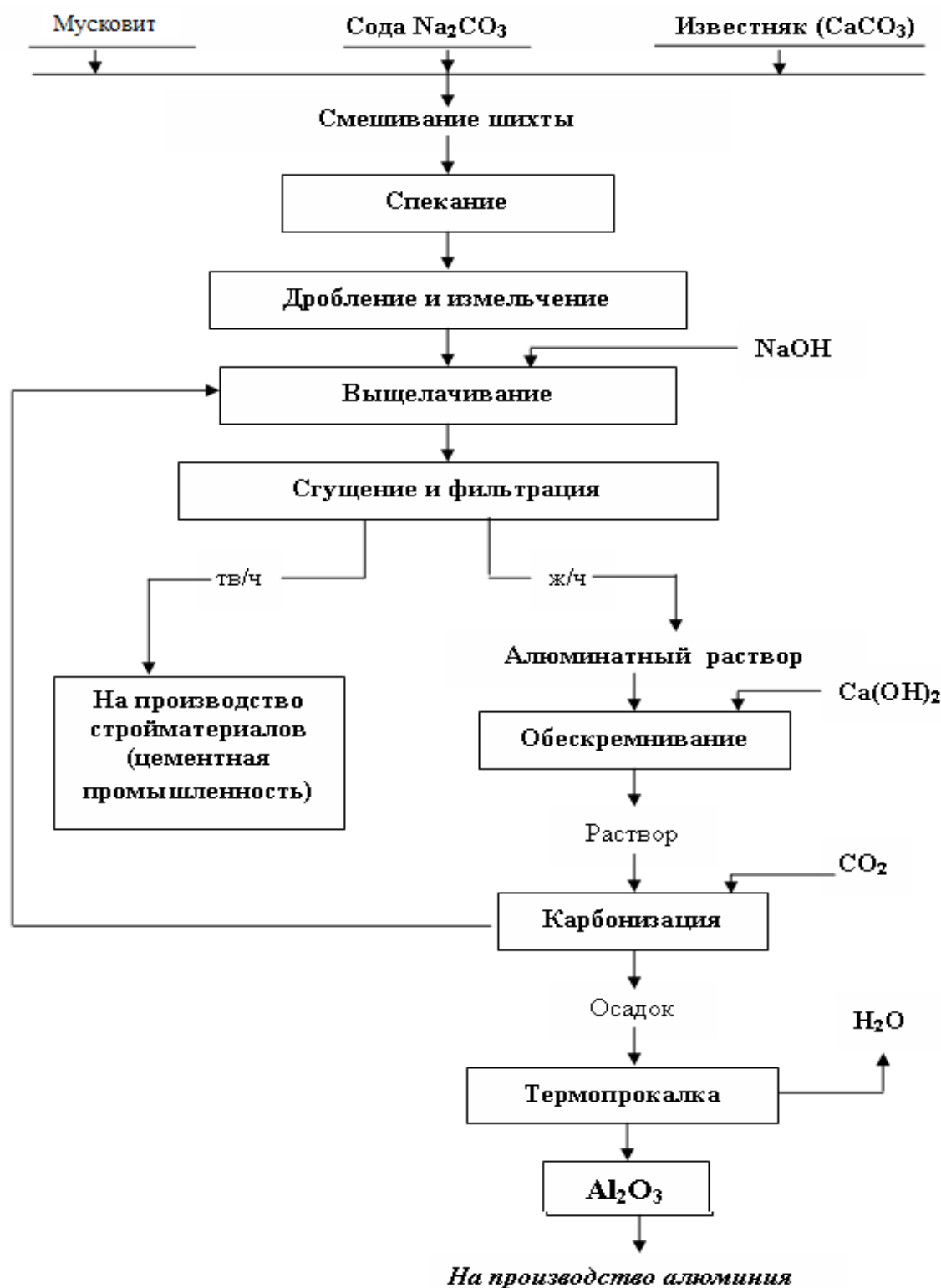


Рисунок 4.2. – Обобщённая схема переработки мусковитового концентрата способом спекания с получением глинозёма

Следующие этапы:

- конденсация пульпы,
- фильтрация алюминатных растворов,

- отделение осадка (осадок состоит из смеси силикатов алюминия, железа и кремния),
- промывание осадка водой.

Промытый осадок направляется далее для получения из него стройматериалов для цементной промышленности. В алюминатном растворе, полученном при фильтрации, инициировали процесс обескремнивания при параметрах – $T=95^{\circ}\text{C}$, $\tau=120$ мин. При этом происходило выпадение в осадок гидраломиносиликата натрия, который фильтровался для отделения от пульпы. Алюминатный раствор направляли на карбонизацию.

Карбонизация: алюминатный раствор барботировали раствором смеси газов с диоксидом углерода до выпадения гидроксида алюминия в осадок. Осадок загустевали и процеживали, затем обрабатывали при $T=600^{\circ}\text{C}$ и $\tau=45$ мин. Раствор соды каустифицировали гашеной известью и возвращали в процесс выщелачивания. Полученный концентрат оксида алюминия можно использовать при производстве электролиза алюминия.

4.3. Принципиальная технологическая схема получения коагулянта $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ из местного алюмосодержащего сырья и отходов шламового поля ГУП «ТАЛКО»

По итогам работ также подготовлена технология переработки шламовых отходов и алюмосодержащего сырья с получением классического сульфата алюминия – коагулянта (рисунок 4.3).

Алюмосодержащее сырьё подаётся в бункер, измельчается до фракции 30 мм, затем добавляется раствор шлама для мокрого помола и отбора фракций 1.5-3.0 мм и приготовления пульпы влажностью до 50%. Обезвоживание пульпы осуществляется при 200°C . После измельчения гранулы поступают в печь и обжигаются при 550°C . Этот процесс обуславливает обезвоживание сульфата алюминия.

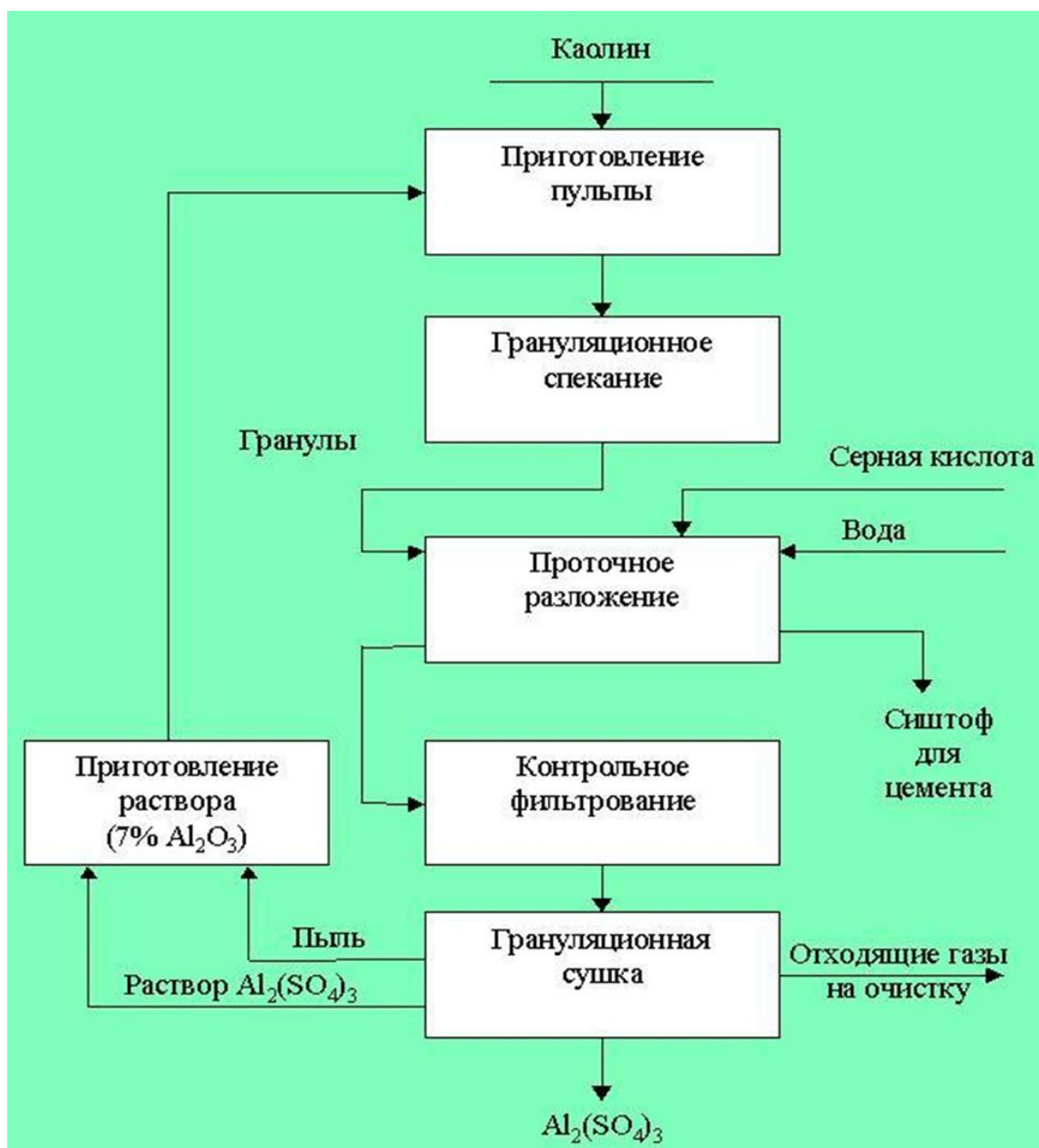


Рисунок 4.3. – Обобщённая технологическая схема получения коагулянта $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ из алюмосодержащего сырья и отходов шламового поля алюминиевого производства

Далее полученная пульпа охлаждается до 80°C , переводится в реактор, куда добавляется серная кислота и происходит сернокислотное разложение пульпы. Серную кислоту в реактор добавляют из расчёта 95% от стехиометрического количества, также добавляют воду. В результате этого в аппарате происходит кислотная экстракция алюминия, промывка и отделения ненужных компонентов (кремнийсодержащих соединений). Температура кислотной экстракции 110°C , длительность до 1,5 часа. Образуется

концентрированный раствор сульфата алюминия, где содержание глинозёма около 15%, остатка нерастворимого – около 5-7%. Следующий этап – фильтрация и грануляционная сушка при 180°C, затем охлаждение. При охлаждении в осадок выпадает конечный продукт - обезвоженный гранулированный сульфат алюминия, в котором содержание Al_2O_3 достигает 20-25%.

Проведена разработка обобщённой технологической схемы для получения глинозёма и криолит-глинозёмного концентрата из кондиционных руд месторождения Курговат.

Разработана обобщённая технологическая схема для комплексной переработки мусковитсодержащего концентрата и шламовых отходов производства алюминия кислотным методом с целью получения глинозёма (Al_2O_3) и вяжущих компонентов, используемых в производстве строительных материалов (керамического и силикатного кирпича, дорожного хозяйства и др.)

Разработана принципиальная технологическая схема получения коагулянта $Al_2(SO_4)_3$ из алюмосодержащего сырья и отходов шламового поля производства алюминия. Предлагаемая схема позволяет получить коагулянт - сульфат алюминия (до 15% Al_2O_3) в виде раствора и очищенных гранул.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. С применением химико-технологических методов установлен химико-минералогический состав мусковитового концентрата, представляющего собой глинозёмсодержащее сырьё. В результате анализа установлено массовое соотношение компонентов шихты: $m_{\text{CaCO}_3} : m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} : m_{\text{МУСКОВИТ}} = 1,0:1,5:1,0$ [2-А, 3-А, 12-А, 14-А].

2. Разработаны безотходные и экологически безопасные способы переработки глинозёмсодержащего сырья и отходов шламового поля ГУП «ТАЛКО» с получением полезных компонентов (глинозём, различные коагулянты, вяжущие строительные материалы и др.) [1-А, 3-А, 5-А, 11-А].

3. Разработана технология спекания шихты, установлены её эффективные режимы, исследованы кинетические характеристики спекания и определены оптимальные параметры выщелачивания спека, карбонизации алюминатно-фторидных растворов и термической обработки криолит-гидраргиллитовой смеси [4-А, 3-А, 6-А, 7-А, 8-А, 9-А, 10-А, 13-А].

4. Изучен процесс получения смешанного алюможелезного коагулянта из алюмосодержащего сырья и шламовых отходов алюминиевого производства. Получение коагулянта из отходов шламового поля ГУП «ТАЛКО» позволит решить вопрос утилизации отходов и получения товарной продукции, используемой для очистки фильтрационных вод, а также реагентной обработки оборотных и сточных вод [2-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов:

- разработанная технология комплексной переработки мусковитсодержащих концентратов и шламовых отходов алюминиевого производства кислотным методом позволит получать глинозём и вяжущие компоненты, используемые в производстве строительных материалов [6-А];

- разработанная технология получения коагулянта из алюмосодержащего сырья и отходов шламовых полей позволяет получить коагулянт - сульфат алюминия в виде раствора и очищенных гранул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Список использованных источников:

1. Лайнер, Ю. А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами / Ю. А. Лайнер. – М.: Наука, 1982. – 208 с.
2. Мирзоев, Б. Минералогический состав и обогащение алюминийсодержащего сырья месторождения Курговат / Б. Мирзоев, П. Мирзоев, Ф. Искандаров // Международная научно-практическая конференция «Комплексный подход к использованию переработки угля». / Душанбе, Институт химии АН Республики Таджикистан, 2013. – С. 146-149.
3. Технология получения криолита и фторида алюминия из глинозём-, фторсодержащих отходов производства алюминия / Х. Сафиев, Ш. О. Кабиров, Б. С. Азизов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2011. - № 10. - С. 845-850.
4. Сафиев, Х. Промышленные отходы - эффективные реагенты при комплексной переработке местного сырья Таджикистана / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, У. Мирсаидов // Международная научно-техническая межвузовская конференция «Технические системы и социально-правовые принципы экологической безопасности». - Ленинград, 1991. - С. 125-128.
5. Конов, Л. П. Нефелиновое сырьё Средней Азии / Нефелиновое сырьё / Л. П. Конов. – М., 1978. - С. 110-114.
6. Мирсаидов, У. М. Комплексная переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья / У. М. Мирсаидов, Х. Сафиев. – Душанбе, 1998. – 238 с.
7. Китлер, И. Н. Нефелины – комплексное сырьё алюминиевой промышленности / И. Н. Китлер, Ю. А. Лайнер. – М.: Наука, 1962. – 237 с.
8. Сизяков, В. М. Разработка стабилизационных режимов получения песочного глинозёма при комплексной переработке нефелинов / В. М. Сизяков, А. Е. Исаков. - СПб.: ВАМИ, 2000. – С. 40-48.
9. Сандлер, Е. М. Некоторые вопросы разработки и укрупнённой проверки технологии сернокислотного способа комплексной переработки кольских нефелиновых концентратов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Е. М. Сандлер. – М., 1969. – 17 с.

10. Запольский, А. К. Разработка и исследования сернокислотного способа комплексной переработки алунитовых руд: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. К. Запольский. - Киев, 1966. - 24 с.
11. Запольский, А. К. Получение коагулянта из алунитов / Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья / А. К. Запольский, Ф. Я. Рыбачук, И. А. Гелета. – Сумы, 1972. - С. 167-169.
12. Сажин, В. С. Кислотный способ переработки алунитовых руд / В. С. Сажин, А. К. Запольский // Цветные металлы. - 1968. - № 3. – С. 46-49.
13. Тагиев, Э. И. Пути усовершенствования комплексной переработки заглинских алунитов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Э. И. Тагиев. - М., 1970. – 19 с.
14. Шахтантинский, Г. Б. Получение алюминиевых солей бедноалунитизированных пород Заглинского месторождения / Г. Б. Шахтантинский, Н. Халилов, Г. А. Асланов. – Баку: Элм, 1972. - 126 с.
15. Комплексный азотнокислотный способ переработки каолиновых глин / Металлургия цветных и редких металлов / И. Н. Китлер, Х. Р. Исмаев, Ю. А. Лайнер [и др.]. – М., 1967. – С. 181-187.
16. Запольский, А. К. Опыт освоения в опытно-заводских условиях некоторых технологических процессов сернокислотного метода переработки каолинов и глин / А. К. Запольский // Бюллетень научно-технического совета по производству глинозёма и алюминия. - Будапешт. - 1976. - № 3. - С. 153-156.
17. Гладушко, Л. В. Разложение каолинов Владимирского месторождения серной кислотой / Л. В. Гладушко, В. С. Сажин, А. К. Запольский // Химическая промышленность Украины. - 1967. - № 6. - С. 9-12.
18. Гладушко, Л. В. Непрерывный способ получения сульфата алюминия из каолинов / Л. В. Гладушко, А. К. Запольский, Б. Я. Бобошко. - В кн.: Технология коагулянтов. - Л.: Химия, 1974. - С. 79-82.
19. Исследование процессов в гидрометаллургии цветных и редких металлов / Гидрометаллургия: Автоклавное выщелачивание, сорбция, экстракция / Д. М. Чижиков, Л. В. Плигинская, Ю. А. Лайнер, Е. А. Субботина. – М., 1976. - С. 251-256.

20. Саракуз, Н. К. Получение коагулянта сульфата алюминия из алюминиевого сырья / Н. К. Саракуз // Химическая промышленность. - 1955. - № 1. - С. 361-363.
21. Савчук, А. И. Непрерывный метод получения каолин-нефелинового коагулянта: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. И. Савчук. - М.: НИУИФ, 1953. - 12 с.
22. Пустильник, Г. Л. Состояние и перспективы переработки низкокачественного алюминиевого сырья / Г. Л. Пустильник, Д. Герасимов, И. З. Певзнер // Цветная металлургия. - 1977. - № 16. - С. 28-31.
23. Метаморфическая толща Юго-Западного Памира - перспективный местный источник алюмосодержащего сырья / Б. Мирзоев, Ф. С. Салохидинов, Г. Пираков, М. Бахтовари // IX Ломоносовские чтения «Актуальные проблемы естественных и гуманитарных наук». – Душанбе, ФМГУ им. М. В. Ломоносова в г. Душанбе, 2019. - С. 34-35.
24. Физико-химическая характеристика глинозёмсодержащего сырья Юго-Западного Памира / Ф. Б. Салихов, Б. Мирзоев, С. Тураев, М. Бахтовари // Международная конференция «Современные проблемы естественных и гуманитарных наук и их роль в укреплении научных связей между странами», посвящённая 10-летию Филиала МГУ имени М. В. Ломоносова в г. Душанбе. - Душанбе, 2019. - С. 160-166.
25. Характеристика метаморфических толщ Юго-Западного Памира как источников глинозёмсодержащих руд / Б. Мирзоев, Ф. С. Салихов, Г. Пираков [и др.] // Вестник Филиала МГУ им. М. В. Ломоносова в г. Душанбе. Серия естественных наук. – 2021. - С. 123-125.
26. Геологические и химические исследования кианит-силлиманит-глинозёмсодержащего сырья Западного Памира / Б. Мирзоев, М. Бахтовари, З. Алишери, Г. Пираков / Вестник Филиала МГУ им. М. В. Ломоносова в г. Душанбе. Серия естественных наук. – 2021. - № 3 (19). – С. 61-68.
27. Мирзоев, Б. Получение коагулянта из отходов переработки кианит-силлиманит-алюмосодержащего сырья / Б. Мирзоев, И. Азим, Ф. Мирзоев // Вестник Филиала МГУ им. М. В. Ломоносова в г. Душанбе. Серия естественных наук. - 2023. - Т. 1. - № 1 (29). - С. 99-107.

28. Мирзоев, Б. Технологические основы комплексной переработки минерального сырья Таджикистана с целью получения полезных компонентов / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, С. Тураев // Республиканская научно-практическая конференция «Развитие новых направлений в химии и химической технологии», посвящённая памяти академика НАНТ, доктора химических наук, профессора Х. Сафиева. – Душанбе, 2023. – С. 67-72.

29. Петлин, И. В. Пути переработки и утилизации фторсодержащих отходов алюминиевой промышленности / И. В. Петлин, М. С. Лесникова // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. Ивановский государственный химико-технологический университет. – 2017. - № 4. - С. 108-113.

30. Аверьянов, Д. О. О возможности переработки отходов алюминиевого производства флотационным способом / Д. О. Аверьянов, А. С. Дергилев, И. В. Москвин // Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспектив Свободный - 2016», посвящённая Году образования в СНГ. – Красноярск, 2016. - С. 4-6.

31. Назаров, З. С. Переработка отходов шламового поля открытого акционерного общества «Таджикская Алюминиевая Компания» / З. С. Назаров // Известия НАН Таджикистана. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2021. - № 2 (183). - С. 141-145.

32. Производство алюминия и экологическое состояние ГУП «Таджикская алюминиевая компания» / З. С. Назаров, З. С. Тураева, Р. Шамсулло [и др.] // Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования». – Душанбе, 2019. - С. 88-91.

33. Производство фторида кальция из твёрдых и жидких отходов процесса получения алюминия / А. Н. Баранов, Л. В. Гавриленко, А. В. Моренко [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. - 2015. - Т. 8. - № 4. - С. 468-474.

34. Утков, В. А. Современные вопросы металлургической переработки красных шламов / В. А. Утков, В. М. Сизяков // Записки Горного института. - 2013. - Т. 2020. - С. 39-43.

35. Утков, В. А. Перспективы развития способов переработки и использования красных шламов в СССР и за рубежом / В. А. Утков, А. В. Пацей, Е. И. Казаков. - М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1983. - 32 с.
36. Комплексное применение сырья и отходов / Б. М. Равич, В. П. Окладников, В. Н. Лыгач [и др.]. - М.: Химия, 1988. - 288 с.
37. Запольский, А. К. Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья / А. К. Запольский. - Киев: Наукова думка, 1981. - 208 с.
38. Шварцман, Б. Х. Кислотные методы переработки глинозёмсодержащего сырья / Б. Х. Шварцман. - М.: Цветметинформация, 1964. - 89 с.
39. Хазанов, Е. И. Очистка солянокислых растворов хлористого алюминия от железа ионообменными смолами / Е. И. Хазанов, И. В. Егорова, С. П. Макаренко // Всесоюзное совещание по химии и технологии глинозёма: Труды. - Новосибирск, 1971. - С. 424-429.
40. Разложение механически активированных нефелиновых сиенитов в растворах соляной кислоты / А. С. Бергер, В. В. Болдырев, Б. Мирзоев, Х. Сафиев // Прикладная химия. - 1990. - № 8. - С. 1751-1756.
41. Назаров, Ш. Б. Исследование двухстадийного разложения нефелиновых сиенитов серной и соляной кислотами: дис. ... канд. хим. наук / Ш. Б. Назаров. - Душанбе, 1993. - 112 с.
42. Кузнецов, В. М. Производство сернокислотного глинозёма. М.: ОНТИ, 1932. - Приводится по М. Е. Позину. Технология минеральных солей. - Л.: Химия, 1970. - Т. 1. - 659 с.
43. Разработка способа получения высококонцентрированного сернокислого алюминия / Л. А. Трифонова, Ю. К. Кисиль, Г. Д. Мотовилова [и др.] // Труды Уральского научно-исследовательского химического ин-та (УНИХИМ). - 1984. - Вып. 57. - С.125-128.
44. Агитационное выщелачивание каолиновой глины азотной кислотой / Металлургия цветных и редких металлов / И. Н. Китлер, Ю. А. Лайнер, Х. Р. Исматов [и др.]. - М.: Наука, 1967. - С. 234-237.
45. Макарова, В. С. К вопросу азотнокислотной переработки алюмосиликатов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / В. С. Макарова. - М., 1969. - 26 с.

46. Чижиков, Д. М. Выщелачивание обожжённой каолиновой глины азотной кислотой / Исследование процессов в металлургии цветных и редких металлов / Д. М. Чижиков, И. Н. Китлер, Х. Р. Исмаев. - М., 1969. – С. 221-225.
47. Бунич, Г. М. Характеристика и обзор получения глинозёма из различных видов сырья / Г. М. Бунич, Е. И. Хазанов // Лёгкие металлы. - 1932. - № 4. - С. 18-29.
48. Ford, K. J. R. Leaching of fine pelletized kaolin using sulphuric acid / K. J. R. Ford // J. Hydrometallurgy. – 1992. - V. 29. - № 1-3. - P. 109-130.
49. Вайтнер, В. В. Исследование азотнокислотной переработки алюмосиликатов для получения оксида алюминия: дис. ... канд. техн. наук / В. В. Вайтнер. – Екатеринбург, 2004. – 145 с.
50. А. с. 372175 (СССР). Способ переработки нефелина / Д. М. Чижиков, Н. Ш. Сафиуллин, А. И. Лайнер [и др.]. - Оpubл. в Б.И., 1973, № 13.
51. А. с. 220252 (СССР). Способ получения глинозёма и других продуктов из нефелина / С. М. Бондин, В. И. Захаров. - Оpubл. в Б.И., 1979, № 45.
52. Захаров, В. И. Азотнокислотный способ производства глинозёма из нефелинов Кольска / В. И. Захаров // II Всесоюзная конференция по комплексному использованию руд и концентратов: Тезисы докладов. – М.: АН СССР. Цветметэкономика и информация, 1983. - С. 13-16.
53. Дыбина, П. В. К вопросу очистки солянокислого раствора от железа методом экстрагирования / П. В. Дыбина // Журнал прикладной химии. - 1960. - Т. 33. - № 10. – С. 2184-2189.
54. Пустильник, Г. Л. Кислотные способы переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья / Г. Л. Пустильник, И. З. Певзнер. – М.: Цветметинформация, 1978. – 53 с.
55. Басов, В. П. Химизм и основные параметры процесса разложения нефелина соляной кислотой / В. П. Басов, А. П. Шутько // Украинский химический журнал. - 1976. - Т. 42. - № 10. - С. 1140-1106.
56. Нуркеев, С. С. О кинетике растворения различных форм и соединений оксида алюминия в соляной кислоте / С. С. Нуркеев, Г. О. Малыбаева, Л. Романов // Комплексное применение минерального сырья. - 1981. - № 10. - С. 84-86.

57. Малыбаева, Г. О. О взаимодействии ряда форм и соединений оксида алюминия, а также золы экибастузских углей с соляной кислотой / Г. О. Малыбаева, Л. Романов, С. С. Нуркеев // Известия Вузов. Цветная металлургия. - 1987. - № 1. - С. 50-53.
58. Плотников, В. Получение глинозёма из глин электрохимическим путём / В. Плотников, Д. П. Зосимович, И. М. Подорван // Журнал химической промышленности. - 1934. - № 10. - С. 50-54.
59. Физико-химическое исследование продуктов солянокислотного разложения нефелиновых сиенитов Турпи / М. А. Саттарова, Г. Таджибаев, Х. Сафиев, Б. Мирзоев // Комплексное применение минерального сырья. - 1992. - № 4. - С. 51-55.
60. Опытнo-заводские испытания кислотной переработки нефелиновых сиенитов / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, У. М. Мирсаидов, А. Шарипов // Известия АН ТаджССР. Сер. физ.-мат., хим. и геол. наук. - 1992. - № 1. - С. 64-66.
61. Солянокислотное разложение нефелиновых сиенитов / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, К. Рахимов, У. М. Мирсаидов // Известия АН ТаджССР. Сер. физ.-мат., хим. и техн. наук. - 1995. - № 3. - С. 66-68.
62. Солянокислотное разложение минералов нефелинового сиенита Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, К. Рахимов, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 1995. - Т. 38. - № 5-6. - С. 52-56.
63. Мирсаидов, У. М. Комплексная переработка бор-и алюмосиликатных руд Таджикистана / У. М. Мирсаидов, Э. Д. Маматов. - Душанбе: Дониш, 2013. - 109 с.
64. Мирзоев, Б. Кислотные методы комплексной переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи ТаджССР / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А. К. Запольский // Всесоюзное совещание «Кислотные методы комплексной переработки алюмосиликатного сырья». - Апатиты, 1990. - С. 16-17.
65. А. с. 1644748 (СССР). Способ переработки алюминийсодержащего сырья / Б. Мирзоев, А. К. Запольский [и др.]. - 1990.
66. А. с. 1733381 (СССР). Способ переработки алюмосиликатов / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А. К. Запольский [и др.]. - 1990.

67. Пат. № 2489353 (РФ). Способ очистки солей алюминия от железа / А. А. Блохин, Д. Ю. Майоров. - Заявл. 25.01.2011. - № заявки 2011102727/05 от 25.01.2011. - Опубл. 10.08.2013. - Бюл. № 22.
68. Назаров, Ш. Б. Исследование двухстадийного разложения нефелиновых сиенитов серной и соляной кислотами: дис. ... канд. хим. наук / Ш. Б. Назаров. – Душанбе, 1993. – 112 с.
69. Запольский, А. К. Исследование и разработка сернокислотного метода переработки высококремнистого алюминиевого сырья: дис. ... д-ра техн. наук / А. К. Запольский. – Киев, 1974. – 287 с.
70. Наимов, Н. А. Физико-химические аспекты сульфатизации глинозёмсодержащих руд Таджикистана: дис. ... канд. техн. наук / Н. А. Наимов. – Душанбе, 2019. – 138 с.
71. Хазанов, Е. И. Комплексная переработка алюмосиликатов сернокислотным способом / Е. И. Хазанов // IV Всесоюзное совещание по химии и технологии глинозёма. - Новосибирск, 1971. - С. 416-423.
72. Кислотное разложение предварительно обожжённых каолиновых глин Таджикистана / Х. Сафиев, Х. Э. Бобоев, Н. В. Гайдаенко [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 1995. - Т. 38. - № 5-6. - С. 67-70.
73. Пат. 2215690 (РФ). Способ переработки нефелинового концентрата / В. Н. Лебедев. – Заявка № 2001112507/12 от 07.05.2001. – МПК C2 C01F 7/26. – Дата публикации 10.06.2003.
74. Запольский, А. К. Сернокислотное разложение нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / А. К. Запольский, Б. Мирзоев, Х. Сафиев // Доклады АН Республики Таджикистан. - 1984. - Т. 27. - № 11. – С. 655-65.
75. Мирзоев, Б. Хлорное и кислотное разложения нефелиновых сиенитов: дис. ... канд. хим. наук / Б. Мирзоев. - Душанбе, 1994.
76. Кинетика процесса выщелачивания алюминатного спёка / Б. Мирзоев, С. Ф. Тураев, П. Б. Мирзоев, Х. Сафиев // Известия АН Республики Таджикистан. – 2015. - № 2 (152). - С. 63-66.
77. Рузиева, Д. Дж. Двухстадийное разложение нефелиновых сиенитов азотной и соляной кислотами: дис. ... канд. техн. наук / Д. Дж. Рузиева. – Душанбе, 1999. – 105 с.

78. Pat. 2174272 (FR). Red mud utilisation - as dispersions with bitumen tars, pitch, oils, and dehydration of dispersions / Vaw Ver Aluminium Werke AG. - Priority date 1972.03.02; publication date 1973.10.12.

79. Pat. 1805829 (DE). Verfahren zur Herstellung eines als Fuellstoff in bituminoesen Massen geeigneten Bauxitruueckstandes / Wargalla Gerhard. - Priority date 1968.10.29; publication date 1970.06.04.

80. Pat. 1574731 (FR). Procede de preparation de substances ceramiques poreuses a partir des residue bauxite se formant dans l'aluminium / Vereinigte aluminiumwerke Actiengesellschaft. - Publication date 1969.07.18.

81. Шамшидинов, И. Т. Технология солянокислотной переработки алюмосиликатов / И. Т. Шамшидинов, З. Н. Мамаджанов // Электронный научный журнал. – 2023. - № 8 (113). - URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/15844> (дата обращения: 25.03.2024).

82. Пат. 2355639 С2 (РФ). Способ получения сульфата алюминия / Ш. К. Умаров, У. Ш. Умаров, С. А. Мерзлякова, Г В. Зуб. – Заяв. № 2007123103 от 09.06.2007. – Оpubл. 20.05.2009. – Бюл. № 14.

83. Пат. 223804 (СССР). Способ получения сульфата алюминия / В. С. Сажин, А. К. Запольский, М. Н. Гиллер. – Зав. № 1164707/23-26. Оpubл. 02.01.1975.

84. Мирзоев, Б. Разработка технологии получения новых коагулянтов для отчистки воды из местного сырья и промтоходов / Б. Мирзоев, С. Тураев, А. Каюмов // Республиканская научно-практическая конференция. – Чкаловск, 2007. - С. 162-164.

85. Пат. 2291108 С1 (РФ). Способ получения сульфата алюминия, модифицированного / Г. Н. Алексеева, Н. Л. Шипкова, В. В. Борозенцева [и др.]. – Завл. № 2005117867/15 от 09.06.2005. Оpubл. 10.01.2007. – Бюл. № 1.

86. Пат. 1764514 (СССР). Способ получения коагулянта / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, Ш. Рахимов. - 1991.

87. А. с. 1633748 (СССР). Способ переработки алюмосодержащего сырья / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, А. К. Запольский, У. Мирсаидов. – 1990.

88. А. с. 1521718 (СССР). Способ очистки низкокачественного глинозёмсодержащего сырья от железа / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А. К. Запольский, У. Мирсаидов, С. Хайридинов. – Опубл. в Б.И. 1989. - № 42.
89. А. с. 1731035 (СССР). Способ переработки щелочных алюмосиликатов / Ш. Назаров, Б. Мирзоев, А. К. Запольский [и др.]. – 1990.
90. Комплексная переработка бокситов / А. И. Иванов, Г. Н. Кожевников, Ф. Г. Ситдинов, Л. П. Иванова. - Екатеринбург: УрО РАН, 2003. - 180 с.
91. Бернштейн, А. А. Проблемы получения глинозёма из небокситового сырья в зарубежной алюминиевой промышленности / А. А. Бернштейн, Н. С. Шморгуненко // Труды ВАМИ. - 1972. - № 18. – С. 148-170.
92. Майоров, Д. В. Влияние технологических параметров солянокислотного разложения нефелина на фильтруемость кремезёмных остатков / Д. В. Майоров, Ю. О. Веляев // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. - 2023. - Т. 14. - № 4. - С. 21-25.
93. Письмак, В. Н. Кинетика растворения активного оксида алюминия в низкотемпературном криолит-глинозёмном расплаве / В. Н. Письмак, В. А. Лебедев, А. Ю. Николаев // Международная научная школа для молодёжи «Материаловедение и металлофизика лёгких сплавов»: Сборник научных статей. - Екатеринбург: УрФУ, 2010. – С. 18-20.
94. Complex utilisation of ekibastuz brown coal fly ash Iron & carbon separation and aluminum extraction / D.V. Valeev, I. V. Kunilova, A. V. Alpatov [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2019. – V. 218. – P. 192-201. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.342>
95. Логинова, И. В. Технология производства глинозёма: Учебное пособие / И. В. Логинова, А. В. Кырчиков, Н. П. Пенюгалова / Под общей редакцией проф. И. В. Логиновой. – Екатеринбург, 2015. – 338 с.
96. Кашеев, И. Д. Кислотные способы получения глинозёма (Обзор) / И. Д. Кашеев, К. Г. Земляной, К. О. Степанова // Новые огнеупоры. – 2019. - № 6. – С. 3-9. – URL: <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-6-3-9>

97. Кашеев, И. Д. Разработка технологии получения высокочистых порошков Al_2O_3 на основе сырья Уральского региона / И. Д. Кашеев, К. Г. Земляной, А. В. Доронин. - // Новые огнеупоры. – 2020. - № 4. – С. 20-23.
98. Автоклавное выщелачивание полевошпатовой породы / З. С. Карпенко, С. Ф. Ахметов, С. В. Пономарева [и др.] // Цветная металлургия. Известия ВУЗов. - 1967. - № 1.
99. Сажин, В. С. Новые гидрохимические способы получения глинозёма / В. С. Сажин. - Киев: Наукова думка, 1979. - 208 с.
100. Основные направления научно-исследовательских работ в производстве глинозёма и алюминийсодержащего сырья. – М., 1978. – 34 с.
101. Бобоев, Х. Э. Кислотное разложение каолиновых глин и сиаллитов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Х. Э. Бобоев. – Душанбе, 1996. – 18 с.
102. Кислотное разложение каолиновых глин Таджикистана / Х. Сафиев, Х. Э. Бобоев, Н. В. Гайдаенко [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1995. - Т. 38. - № 5-6. – С. 57-62.
103. Римкевич, В. С. Комплексная переработка нефелиновых концентратов гидрохимическим методом / В. С. Римкевич, А. А. Пушкин, О. В. Чурушова // Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2016. - № 8. - С. 346-359.
104. Пат. 2574247 (РФ). Способ переработки глинозёмсодержащего сырья и способ вскрытия глинозёмсодержащего сырья при его переработке / Р. А. Хамизов, Л. П. Морошкина, Н. С. Власовских, С. Х. Хамизов. – 2014. - Бюл. № 4.
105. Мирзоев, Б. Химико-технологические процессы комплексной переработки глинозёмсодержащего сырья Таджикистана: дис. ... д-ра техн. наук / Б. Мирзоев. – Душанбе, 2021. - 275 с.
106. Исматов, Х. Р. Разработка и исследование азотнокислого способа получения глинозёма из высококремнистого алюминийсодержащего сырья: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Х. Р. Исматов. - Алма-ата, 1973. – 44 с.

107. Мирзоев, Б. Переработка нефелиновых сиенитов месторождения Турпи РТ / Б. Мирзоев, П. Мирзоев, М. Очилдиева // Журнал научных публикация аспирантов и докторантов. - Курск (Россия). – 2014. - № 8. – С. 103-106.
108. Production of aliminia and byproducts from the mineral of muscovite by method of sinterwg / P. Mirzoev, A. Ibrohim, B. Mirzoev [et al.] // Asian American physical chemistry research Journal. – 2014. – V. 1. - № 1. – P. 1-7.
109. Пат. 2677204 (РФ). Способ переработки алюминиевых квасцов / В. А. Матвеев, Д. В. Майоров, В. Н. Коровин. – 2019. - Бюл. № 2.
110. Солянокислотное разложение нефелиновых сиенитов / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, К. Рахимов, У. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим. и геол. наук. - 1995. - № 3. - С. 66-68.
111. Мирзоев, Б. Физико-химические основы кислотного разложения слюдястых сланцев / Б. Мирзоев, П. Мирзоев, С. Тураев // Успехи современной науки. - Белгород. – 2016. – Т. 1. - № 5. - С. 59-63.
112. Мирзоев, Б. Физико-химическая характеристика глинозёмсодержащего сырья Курговатского месторождения Таджикистана/ Б. Мирзоев // Вестник Казанского технологического университета. – 2018. – Т. 21. - № 7. - С. 62-66.
113. Мирзоев, Б. Физико-химические исследование обезжелезивание нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикистана / Б. Мирзоев // Вестник Филиала МГУ им. М.В. Ломоносова в г. Душанбе. - Серия естественных наук. - 2022. – Т. 1. - № 3 (25). - С. 62-72.
114. А. с. 1526110 (СССР). Способ переработки нефелиновых сиенитов на глинозём / П. М. Соложенкин, З. А. Румянцева, Б. Мирзоев [и др.]. - 1989.
115. А. с. 1668300 (СССР). Способ переработки низкокачественного глинозёмсодержащего сырья / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А. К. Запольский, У. Мирсаидов. - 1989. – Оpubл. в Б.И. 1991. - № 29.

116. Назаров, Ш. Б. Физико-химические основы комплексной переработки высококремнистых алюминиевых руд: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Ш. Б. Назаров. – Душанбе, 2000.

117. Старшинов, А. В. Технология комбинированного содо-известкового выщелачивания нефелиновых шламов при комплексной переработке щелочных алюмосиликатов: дис. ... канд. техн. наук / А. В. Старшинов. - Санкт-Петербург, 2010. - 195 с.

118. Сизяков, В. М. Повышение комплексности переработки нефелинового сырья на основе содовой конверсии белитового шлама / В. М. Сизяков, В. Н. Бричкин, Р. В. Куртенов // Обогащение руд. - 2016. - № 1. - С. 54-59.

119. Пономарев, В. Д. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов / В. Д. Пономарев, В. С. Сажин, Л. П. Ни. – М.: Metallurgy, 1964. – 112 с.

120. Производство глинозёма и экономические расчёты в цветной металлургии: Учебное пособие / И. В. Логинова, А. А. Шопперт, Д. А. Рогожников, А. В. Кырчиков. – Екатеринбург: Metallurgy, 2016. – 258 с.

121. Мхитарян, Н. К., Пазухин, В. А. // Сборник научных трудов МИЦИЗ. – 1957. - № 26. - С. 547.

122. Мхитарян, Н. К. Восстановительный обжиг смеси сульфатов алюминия и натрия с получением растворимого в воде алюмината / Н. К. Мхитарян, В. А. Пазухин // Цветные металлы. - 1957. - № 11.

123. Моргунов, В. В. Технология производства глинозёма из бокситов / В. В. Моргунов // Международный студенческий научный вестник. – 2019. – № 6.

URL: <https://eduherald.ru/ru/article/view?id=19842> (дата обращения: 17.03.2024).

124. Исследование и разработка технологии получения глинозёма из мусковитовых руд месторождения Курговат / П. Т. Салимова, Б. С. Азизов, Дж. Р. Рузиев [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2013. - Т. 56. - № 2. - С. 140-145.

125. Сизяков, В. М. Химико-технологические закономерности процессов спекания щелочных алюмосиликатов и гидрохимической переработки спёков / В. М. Сизяков // Записки Горного института. - 2016. - Т. 217. - С. 102-112.

126. Технологические основы переработки ставролит-слюдистых сланцев / С. С. Тураев, П. Б. Мирзоев, П. Т. Салимова, Б. Мирзоев // IV Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования». - Душанбе, 2010. - С. 133-135.

127. Салимова, П. Т. Физико-химическое исследование и разработка способов переработки глинозёма из мусковит-ставролитовых сланцев месторождения Курговат / П. Т. Салимова, Х. Курбонова, А. Х. Сафиев // Республиканская научно-практическая конференция «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». - Душанбе, 2013. - С. 56-57.

128. Шаймурадов, Ф. И. Физико-химические основы получения криолит-глинозёмного концентрата из местного алюмофторсодержащего сырья и отходов алюминиевого производства: автореф. дис. ...канд. техн. наук / Ф. И. Шаймурадов. – Душанбе, 2006. – 22 с.

129. Рузиев, Д. Р. Утилизация алюминий- и фторсодержащих отходов производства алюминия / Д. Р. Рузиев, Ф. И. Шаймурадов, А. Х. Сафиев // Республиканская научно-практическая конференция «Вода – зеркало жизни». – Шахринав, Республика Таджикистан, 2005. - С. 34-35.

130. Рузиев, Д. Р. Спекательный способ получения криолит-глинозёмного концентрата из местного алюмофторсодержащего сырья и отходов производства / Д. Р. Рузиев, Ф. И. Шаймурадов // Республиканская научно-практическая конференция «Роль экологического мониторинга в деятельности природоохранных органов и их взаимодействие с другими государственными и неправительственными организациями в процессе реализации Документа стратегического снижения бедности»: Тезисы докладов. – Душанбе, 2005. – С. 93-95.

131. 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.

132. Спекательный способ получения криолит-глинозёмного концентрата из местных глинозёмсодержащих руд и отходов производства алюминия / П. Т. Салимова, З. Т. Шукурова, А. Х. Сафиев [и др.] // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. – 2012. - № ½ (81). - С. 142-146.

133. 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.

134. Шаймурадов, И. Б. 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.

135. Шаймурадов, И. Б. Термодинамические расчёты спекательного способа получения криолит-глинозёмного концентрата / И. Б. Шаймурадов, Д. Р. Рузиев, Ф. И. Шаймурадов // Республиканская научно-практическая конференция. – Душанбе, Технологический университет Таджикистана, 2006. – С. 15.

136. Кинетика спекания мусковитовых руд месторождения Курговат с отходами шламового поля ГУП «ТАЛКо» / П. Т. Салимова, Д. Р. Рузиев, Х. Э. Бобоев [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2013. - Т. 56. - № 3. - С. 232-235.

137. Термодинамический анализ процесса спекания мусковита с отходами алюминиевого производства / Х. Курбонова, П. Т. Салимова, А. Х. Сафиев [и др.] // Научная конференция «Современные проблемы естественных и

социально-гуманитарных наук», посвящённая 10-летию Научно-исследовательского института ТНУ. - Душанбе, 2014. - С. 130-131.

138. 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», посвящённая 10-летию Научно-исследовательского института ТНУ. - Душанбе, 2014. - С. 137-138.

139. Салимова, П. Т. Физико-химические основы совместной переработки мусковитовых концентратов Курговатского месторождения с фтор-углеродсодержащими отходами производства алюминия: автореф. дис. ... канд. хим. наук / П. Т. Салимова. – Душанбе, 2015. – 25 с.

140. Комплексная переработка и использование отходов производства алюминия и местного минерального сырья / А. Н. Курохтин, Б. С. Азизов, Ф. Н. Алиджанов [и др.] // Цветные металлы. – 2000. - № 3. – С. 88.

141. Комплексная переработка отходов алюминиевого производства / У. М. Мирсаидов, Б. С. Азизов, Х. С. Сафиев [и др.] // Международный конгресс (юбилейная научно-практическая конференция) «Производство. Технология. Экология (ПРОТЕК-2000)». - М., 2000. – С. 449-455.

142. 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. – М., 2001. – С. 155-156.

143. Получение коагулянтов для очистки воды из отходов производства алюминия / У. М. Мирсаидов, Б. С. Азизов, Х. С. Сафиев, Д. Р. Рузиев // Международная конференция «Водные ресурсы Центральной Азии и их рациональное использование»: Тезисы докладов. - Душанбе, 2001. – С. 114-115.

144. Патент Республики Таджикистан № ТЈ 364. Способ переработки отходов производства алюминия с местным минеральным сырьём / У. М. Мирсаидов, Х. С. Сафиев, Б. С. Азизов [и др.]. - Бюллетень НПИЦентра Республики Таджикистан, 2003. - № 2.

145. 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.
146. Шаймурадов, Ф. И. Физико-химические основы получения криолит-глинозёмного концентрата из местного алюмофторсодержащего сырья и отходов алюминиевого производства: дис. ... канд. техн. наук / Ф. И. Шаймурадов. - Душанбе, 2006. - 97 с.
147. Рузиев, Дж. Р. Физико-химические и технологические основы комплексной переработки отходов алюминиевого производства и алюмосиликатного сырья: дис. ... д-ра техн. наук / Дж. Р. Рузиев. – Душанбе, 2009. - 219 с.
148. Назаров, З. С. Физико-химические основы переработки отходов алюминиевого производства с нефелиновыми сиенитами: дис. ... канд. техн. наук / З. С. Назаров. – Душанбе, 2022. - 122 с.
149. Раджабов, Ш. Х. Физико-химические и технологические основы получения фтористых солей и глинозёма из отходов производства алюминия: дис. ... канд. техн. наук / Ш. Х. Раджабов. – Душанбе, 2015. - 102 с.
150. Концентрирование и очистка редких металлов при переработке техногенных отходов / Л. А. Пасечник, А. Г. Широкова, С. П. Яценко, И. С. Медянкина // Online journal “Fluorine notes”. – 2018. – V. 3 (118). - С. 186-189.
151. Пягай, И. Н. Опытнo-промышленное производство для извлечения скандия из шлама глинозёмного производства / И. Н. Пягай, С. П. Яценко, В. М. Скачков // Цветные металлы. - 2011. - № 12. - С. 75-79.
152. <https://www.webmineral.com/data/Muscovite.shtml>
153. <https://ru.geologyscience.com/minerals/silicates-minerals/staurolite/?amp>
154. Пат. 2051752 (РФ). Способ обогащения мелкозернистого мусковита / В. П. Лузин, Л. П. Лузина, Н. Н. Ведерников. – Заявитель: Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых. – Заявлено 14.09.1993. - № 930446336/03. – Оpubл. 10.01.1996.

155. Куцевол, М. Л. Рентгеновский метод диагностики и качественного фазового анализа минералов: Практическое руководство / М. Л. Куцевол. - Днепропетровск, 2012. - 35 с.

156. ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая». Гигиенические требования и контроль за качеством. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. – 10 с.

***Список научных публикаций соискателя учёной степени по теме
диссертации:***

1-А. **Мирзоев, Ф. Б.** Получение коагулянта из отходов переработки кианит-силлиманит алюмосодержащего сырья / Ф. Б. Мирзоев, А. Иброхим, Б. Мирзоев // Вестник Филиала МГУ им. М. В. Ломоносова в г. Душанбе. Серия естественных наук. – 2023. – Т. 1. – №1 (29). – С. 99-107.

2-А. **Mirzoev, F. B.** Fractionation and chemical analysis of technological samples of staurolite and muscovite minerals / F.B. Mirzoev, A. Ibrohim, B. Mirzoev, Z.R. Obidov // Universum: технические науки. Химическая технология. – Crossref, Ulrichsweb. – 2024. – № 4(21). – С. 66-69.

3-А. **Мирзоев, Ф. Б.** Технологические основы получения глинозёма и побочных продуктов из мусковитсодержащих минералов месторождения Курговат Таджикистана / Ф.Б. Мирзоев, А. Иброхим, Б. Мирзоев, З.Р. Обидов // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. – 2024. – № 1. – С. 73-78.

4-А. **Mirzoev, F. B.** Kinetics of hydrochloric acid decomposition of muscovite monomineral / F.B. Mirzoev, A. Ibrohim, B. Mirzoev, Z.R. Obidov // Universum: технические науки. Химическая технология. – Crossref, Ulrichsweb. – 2024. – № 4(21). – С. 62-65.

5-А. **Мирзоев, Ф. Б.** Использование смешанного алюмо-железного коагулянта, полученного из местного алюмосодержащего сырья и промышленных отходов для очистки воды / Ф.Б. Мирзоев, А. Иброхим, Б. Мирзоев // Наука и инновация. Серия геологических и технических наук. ТНУ. – 2024. - № 2. – С. 154-164.

6-А. **Мирзоев, Ф.Б.** Нахустпотент № TJ 1511, от 1 июня 2024г. Способ механического обогащения кианит-силлиманит алюмосодержащего сырья для получения глинозёма / **Ф. Б. Мирзоев**, А. Иброхим, Х. Туйчиев, Б. Мирзоев. - Приоритет изобретения от 02.11.2023г.

7-А. **Мирзоев, Ф. Б.** Влияние некоторых промышленных отходов на окружающую среду и пути их переработки / Ф. Б. Мирзоев, М. Акбарова, Б. Мирзоев // Межд. науч.-практ. конф. «Science and practice implementation to modern society». - Манчестер, Англия, 2021.- С. 839-842.

8-А. **Мирзоев, Ф. Б.** Муайян намудани таркиби химиявии партовҳои ангишт ва таъсири он ба мухити зист, азнавкоркарди онҳо / Ф. Б. Мирзоев, Г. Факеров, М. Акбарова, Б. Мирзоев // Науч.-практ. конф. XVII Нумановские чтения «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI века». – Душанбе, 2022. – С. 222-226.

9-А. **Мирзоев, Ф. Б.** Влияние фторсодержащих отходов на вскрываемость алюмосодержащего сырья Таджикистана / Ф. Б. Мирзоев, А. Каюмов, Б. Мирзоев // Респ. науч.-практ. конф. «Актуальные проблемы и перспективы развития естественных и точных наук». – Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова в г. Душанбе, 2023. – С. 135-143.

10-А. **Мирзоев, Ф. Б.** Исследование карбонизации алюминат-фторидного раствора и термическая обработка криолит-гидраргиллитового осадка / Ф. Б. Мирзоев, М. Бутаев, О. Ахмедова, Б. Мирзоев // XXVI Всерос. науч.-практ. конф. «Стратегии развития и совершенствования науки и образования в новой реальности». – Россия, 2023. – С. 172-179.

11-А. **Мирзоев, Ф. Б.** Исследование получения криолит-глинозёмного концентрата из алюмосодержащего сырья Юго-Западного Памира / Ф. Б. Мирзоев, А. Иброхим, Б. Мирзоев // XXVI Всерос. науч.-практ. конф. «Стратегии развития и совершенствования науки и образования в новой реальности». – Россия, 2023. – С. 122-124.

12-А. **Мирзоев, Ф. Б.** Исследования глинозём содержащего минералов Юго-Западного Памира/ Ф.Б. Мирзоев, Мухсиновна Т, Мирзозода Б//Вестник ФМГУ. им. М.В. Ломоносова в г. Душанбе том 1, № 3 (41) 2024г- С. 128-135.

13-А. **Мирзоев, Ф. Б.** Использование глинозём содержащего сырья для производства глинозёма / Ф. Б. Мирзоев, А. Каюмов, Б. Мирзозода // Материалы международной научно – практической конференции XIV-Ломоносовские чтения «Роль ФМГУ им М.В.Ломоносова в г.Душанбе в развитии науки и образования» (22-23 ноября 2024) С.242-245.

14-А. **Мирзоев, Ф. Б.** Глинозём содержащие сырьевые запасы Таджикистана основа развития промышленности/ Ф. Б. Мирзоев, А. Каюмов, Б. Мирзозода // Вестник ФМГУ. им. М. В. Ломоносова в г. Душанбе том 1, № 4 (43) 2024г- С. 65-77.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН		ИДОРАИ ПАТЕНТӢ
ШАҲОДАТНОМА		
Шаҳрваид	Мирзоев Фарход Болтурович	
муаллифи ихтирои	<i>Тарзи танидгардонии механикки маъданҳои квантит- сидлиманти ашён коми алюминидор барои ҳосил намудани гилҳо</i>	
Ба ихтироӣ нахустпатенти	№ Т.Ҷ. 1511	лода шудааст.
Дорандаи нахустпатент	Филиали Доносигоҳи давлатии Москва ба номи М.В. Ломоносов дар шаҳри Душанбе	
Сарзамин	Ҷумҳурии Тоҷикистон	
Ҳаммуаллиф(он)	Мирзоев Болдур, Алим Иброҳим, Туйчиев Ҳалимҷон Шерматович	
Аввалияти ихтироӣ	14.06.2023	
Таърихи рузи пешниҳоди ариза	14.06.2023	
Аризаи №	2301843	
Дар Феҳристи давлатии ихтироёҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон		
1 июли	с. 2024	ба қайд гирифта шуд
Нахустпатент		
этибор дорад аз	14 июни	с. 2023 то 14 июни с.2033
Ин шаҳодатнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку имтиёзҳои, ки барои муаллифони ихтироот бо конулятори ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад		
ДИРЕКТОР		Исмонидова М.