

**ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**Научно-исследовательский институт**  
**Государственное учреждение «Научно-исследовательский институт**  
**металлургии» Государственного унитарного предприятия**  
**«Таджикская алюминиевая Компания»**

*На правах рукописи*



**НАИМОВ Носир Абдурахмонович**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СУЛЬФАТИЗАЦИИ**  
**ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩИХ РУД ТАДЖИКИСТАНА**

**Специальность: 02.00.04 – Физическая химия**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени

кандидата технических наук

**Научный руководитель:**

кандидат химических наук

**Бобоев Худжаназар Эшимович**

**Научный консультант:**

доктор технических наук

**Рузиев Джура Рахимназарович**

Душанбе – 2019 г.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	5
<b>ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩИХ РУД</b>	10
1.0. Общая характеристика и переработки высококремнистых глинозёмсодержащих руд	10
1.1. Азотнокислотное разложение глинозёмсодержащего сырья	11
1.2. Разложение алюминийсодержащей руды серной кислотой	18
1.3. Переработка глинозёмсодержащих руд солянокислотным способом	39
1.4. Кислотное разложение низкосортных глинозёмсодержащих руд Таджикистана	42
1.5. Заключение по литературному обзору и выбор направления исследований	45
<b>ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАОЛИНОВЫХ ГЛИН И СТАВРОЛИТ – МУСКОВИТОВЫХ СЛАНЦЕВ ТАДЖИКИСТАНА</b>	47
2.1. Методика проведения анализов	47
2.2. Описание каолинитсодержащего сырья месторождении «Зидды»	49
2.3. Ставролит – мусковитовые сланцы месторождения «Курговад» и их геологическая характеристика	56
<b>ГЛАВА III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ И ГЛИНОЗЁМА ИЗ КАОЛИНОВЫХ ГЛИН СЕРНОКИСЛОТНЫМ МЕТОДОМ</b>	60
3.1. Термодинамика процесса переработки каолиновых глин методом сульфатизации	60
3.2. Сернокислотный способ переработки каолиновых глин Таджикистана	64

3.3.	Водная обработка сульфатсодержащего спека	69
3.4.	Сульфатизация каолиновых глин месторождения «Зидды»	71
3.5.	Водная обработка сульфатизированного спека, полученного из каолиновых глин	74
3.6.	Физико-химические анализы исходных, промежуточных и конечных продуктов	76
3.7.	Математическое моделирование переработки каолиновых глин месторождения «Зидды» методом сульфатизации	77
3.8.	Известково-щелочная обработка сульфатсодержащего раствора, полученного из сульфатизированной каолиновой глины	83
3.9.	Физико-химическое исследование неочищенного коагулянта, полученного способом сульфатизации из каолиновых глин месторождения «Зидды»	85
3.10.	Технико-экономическое обоснование неочищенного коагулянта, полученного из каолиновых глин Зиддинского месторождения	87
3.11.	Принципиальная технологическая схема переработки каолиновых глин месторождения «Зидды» способом сульфатизации	92
<b>ГЛАВА IV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ СТАВРОЛИТ-МУСКОВИТОВЫХ СЛАНЦЕВ СПОСОБОМ СУЛЬФАТИЗАЦИИ</b>		
4.1.	Переработка ставролит – мусковитовых сланцев методом сульфатизации	94
4.2.	Кинетика процесса сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев	98
4.3.	Водная обработка сульфатизированного спека, полученного из ставролит-мусковитовых сланцев способом сульфатизации	103
4.4.	Известково-щелочная обработка сульфатсодержащего раствора, полученного из сульфатизированных ставролит-мусковитовых сланцев	105

4.5. Принципиальная технологическая схема получения сульфата алюминия и глинозёма из ставролит-мусковитовых сланцев методом сульфатизации	107
Заключение	110
<b>ВЫВОДЫ</b>	118
<b>ЛИТЕРАТУРА</b>	120
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b>	135

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** Глинозём из низкосортного глинозёмсодержащего сырья получают двумя известными методами, такими как кислотный и щелочной. Щелочной метод переработки глинозёмсодержащих руд обуславливает растворение алюминия в виде водорастворимых алюминатов. Однако, переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья щелочными способами нецелесообразна. Поэтому переработка высококремнистого сырья кислотными способами, в частности, сернокислотным методом, обеспечивает максимальную степень извлечения глинозёма в раствор. Кроме того, необходимо учитывать крупнотоннажное производство серной кислоты и её низкую цену соответственно.

Сернокислотная переработка глинозёмсодержащих руд осуществляется двумя способами. По первому методу руду подвергают дегидратации в области температур от 550 до 700°C и длительности нескольких часов. Далее полученную обожжённую руду разлагают кислотой различной концентрации при 100-105°C. После сернокислотного разложения пульпу фильтруют и упаривают до получения кристаллов сульфата алюминия. Согласно 2-го метода, проводят процесс размола сырья, после чего его спекают в области температур от 250 до 320°C с серной кислотой. Полученный спек, который является неочищенным коагулянтом, можно использовать для очистки сточных и питьевых вод. Также при водной обработке сульфатизированного спека можно получить сульфатсодержащий раствор, с последующей кристаллизацией сульфата алюминия.

Актуальность получения из высококремнистого глинозёмсодержащего сырья сульфата алюминия, с последующей его переработкой для выделения гидроксида алюминия и глинозёма, обусловлена необходимостью обеспечения указанными видами сырья (с отказом от импорта) действующие в республике предприятия по производству алюминия и фтористых солей, а также принимая во внимание действующий завод по производству серной кислоты.

С этой целью была поставлена задача исследовать возможность получения гидроксида алюминия и глинозёма из местного глинозёмсодержащего сырья методом сульфатизации.

**Цель работы.** Изыскание физико-химических основ комплексной переработки каолиновых глин месторождения «Зидды» и ставролит – мусковитовых сланцев Курговадского месторождения методом сульфатизации с целью получения сульфата алюминия, гидроксида алюминия и глинозёма.

Поставленная цель исследований достигается решением *следующих задач:*

-изучение химического и минералогического составов каолиновых глин месторождения «Зидды» и ставролит мусковитовых сланцев Курговадского месторождения;

-определение оптимальных условий спекания местных глинозёмсодержащих руд с серной кислотой в зависимости от различных физико-химических факторов;

-нахождение оптимальных условий водной обработки сульфатизированного спека с целью получения сульфата алюминия в зависимости от температуры, продолжительности процесса и соотношения твердой (Т) и жидкой (Ж) фаз;

-изучение термодинамики, кинетики и механизма процессов, протекающих при получении сульфата алюминия сернокислотным способом из местных глинозёмсодержащих руд;

-установление влияния параметров известково-щелочной переработки сульфатсодержащего раствора на выход тетрагидроксиалюмината натрия с последующим получением гидроксида алюминия и глинозёма;

-физико-химический анализ исходных материалов и образующихся в ходе их переработки продуктов;

-разработка принципиальной технологической схемы переработки местных глинозёмсодержащих руд сернокислотным способом.

### **Научная новизна работы.**

1. Установлены основные физико-химические характеристики процессов получения сульфата алюминия, гидроксида алюминия и глинозёма из каолиновых глин месторождения «Зидды» сернокислотным способом.

2. Выявлены физико-химические параметры технологии получения сульфата алюминия с последующей переработкой глинозёма из ставролит-мусковитовых сланцев Курговадского месторождения методом сульфатизации.

**Практическая значимость работы** заключается в том, что предложенные способы переработки местных минеральных ресурсов сернокислотным способом позволяют получить гидроксид алюминия и глинозём, являющихся сырьём для производства алюминия, а также сульфат алюминия, являющегося коагулянтом для очистки питьевых и сточных вод. Кроме того, результаты работы отражены в акте «О проведении испытаний неочищенного коагулянта» от 01.02.2018 г. Исходя из проведённых расчётов, стоимость полученного неочищенного коагулянта без учёта заработной платы и существующих налогов в 3,76 раз дешевле, чем импортного очищенного коагулянта.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- результаты физико-химических исследований состава и свойств местных глинозёмсодержащих руд и продуктов их переработки;
- результаты термодинамического анализа и кинетики процесса спекания местных глинозёмсодержащих руд с серной кислотой;
- результаты переработки глинозёмсодержащих руд Таджикистана с серной кислотой в зависимости от различных физико-химических факторов;
- разработанные принципиальные технологические схемы переработки местных глинозёмсодержащих руд с серной кислотой с целью получения неочищенного коагулянта, гидроксида алюминия и глинозёма

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 12 статей, из них 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 7 статей в материалах Международных и республиканских научно-практических конференций, получен малый патент Республики Таджикистан на изобретение ТЖ 1013.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы обсуждены и опубликованы в материалах республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённой «20-ой годовщине Дня национального единства» и «Году молодёжи» (Душанбе, 2017); в материалах республиканской научно-практической конференции «Стратегия и аспекты развития горной промышленности Республики Таджикистан» (Душанбе, 2017); XIV Нумановских чтениях, посвящённых «Году молодёжи» Республики Таджикистан (Душанбе, 2017); в материалах республиканской научно-практической конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана» (Душанбе, 2017); в материалах республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённой Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», «Году развития туризма и народных ремесел», «140-ой годовщине со дня рождения Героя Таджикистана Садриддина Айни» и «70-ой годовщине со дня создания Таджикского национального университета» (Душанбе, 2018); в материалах Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистана» -2018. г. Душанбе.

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

**Структура и объём работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов и списка использованной

литературы, включающего 131 наименование, изложенной на 138 стр. компьютерного набора, иллюстрирована 24 рисунками, 22 таблицами и двумя приложениями.

# ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩИХ РУД

(Обзор литературы)

## 1.0. Общая характеристика и переработки высококремнистых глинозёмсодержащих руд

Основными глинозёмсодержащими рудами, из которых производят крупнотоннажный глинозём, являются высокосортные бокситы и нефелины. При производстве алюминия учитывается расстояние для перевозки высокосортного глинозёмсодержащего сырья – бокситов, что требует транспортных затрат, в частности, автомобильного, морского и железнодорожного, которые (с учётом себестоимости глинозёмсодержащего сырья) являются нерентабельными для алюминиевого предприятия.

Исходя, из этого проводятся исследования по разработке технологии производства глинозёма из глинозёмсодержащих месторождений с доступным географическим расположением [2].

В Российской Федерации глинозёмсодержащее сырьё находится в северном регионе (Средне-тиманское и Северо-уральское глинозёмсодержащее месторождения) и перерабатываются глинозёмными предприятиями, по последовательному технологическому циклу методами Байера и спеканием шихты глинозёмсодержащего сырья, которое расположено на Урале и Богослове [1].

Для производства глинозёма в Российской Федерации глинозёмсодержащие специфичные ресурсы составляют сто миллиардов тонн [3]. Однако, принимая во внимание тот факт, что в составе данного сырья количество кремнезёма очень высокое, то переработка высококремнистого сырья щелочными методами по причине огромных затрат щелочи является нерациональным [4].

Для обеспечения высокой конкурентоспособности российских предприятий на мировом рынке нужны поиски новых альтернативных, с

меньшим расходом энергии и экологически чистых способов переработки низкосортного глинозёмсодержащего сырья. Решение этой задачи может гарантировать сырьевую безопасность данной отрасли России.

В последнее время проводится учёными ряд исследований для разложения глинозёмсодержащих руд с применением солянокислотного, сернокислотного, азотнокислотного методов, а также гидросульфата аммония наряду с использованием фтористых солей.

### **1.1. Азотнокислотное разложение глинозёмсодержащего сырья**

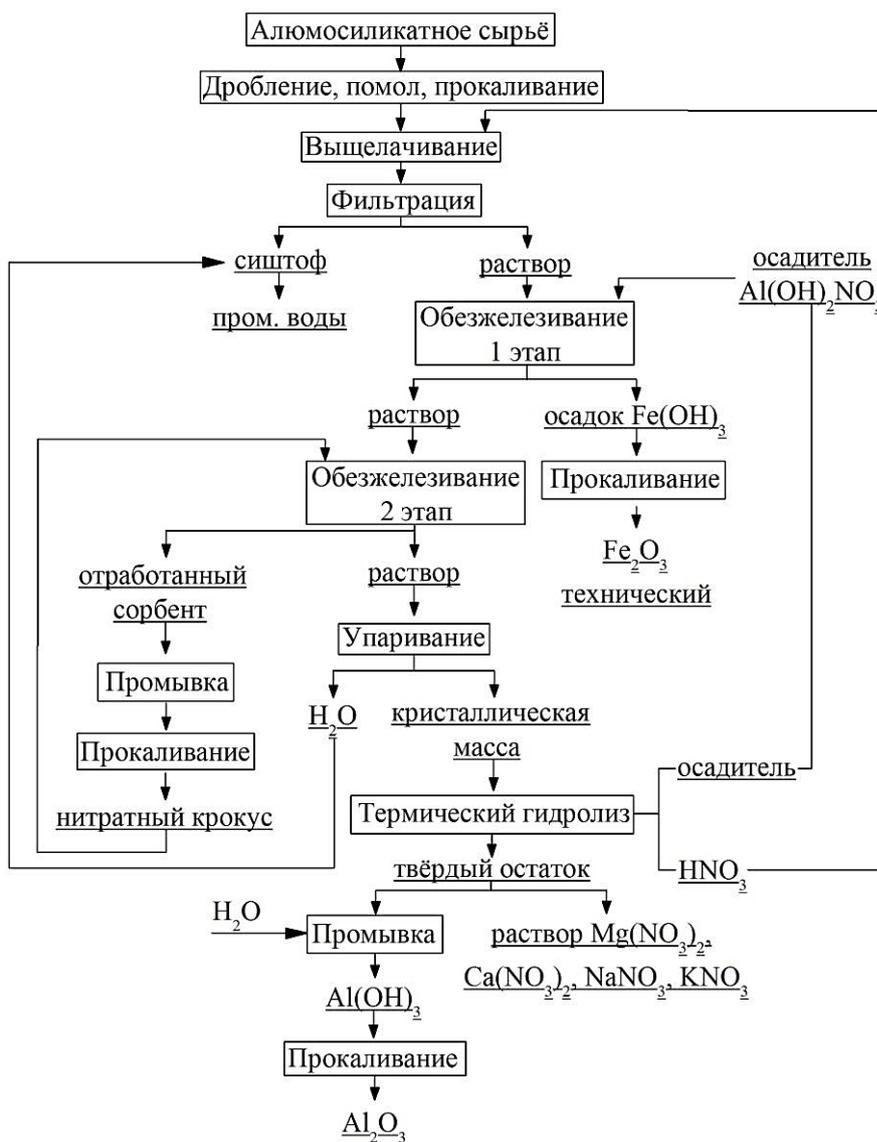
Эффективность азотнокислотного способа переработки глинозёмсодержащих руд заключается в том, что при термическом анализе происходит регенерация кислоты, а также полученные нитратные соли по сравнению с хлоридными и сульфатными хорошо разлагаются. В связи с этим в Уральском государственном Университете был исследован процесс разрушения минералов аргиллита и боксита Волчанского месторождения (рис. 1.1.1) [5,6].

Исходя из этого, кремневые модули данных руд равно 0,44 и 1,25. При разрушении исходного аргиллита и соответственно боксита азотной кислотой (40%), в течении 180 мин. максимальная степень извлечения глинозёма достигает от 35 до 54%.

В результате дегидратирующего обжига глинозёмсодержащих руд в интервале температур от 650 до 750°C и продолжительности процесса 60 мин., из-за удаления кристаллизационной воды, а также образования аморфного глинозёма, который растворяется в азотной кислоте, происходит резкое повышение степени извлечения глинозёма.

Кроме того, при кислотном разложении прокалённой руды с использованием 40%-ной азотной кислоты, в течение 180 минут, степень извлечения глинозёма достигается от 81,7 до 98,31% [7].

Проводилось 2 этапа отчистка железа от раствора. В начальном процессе была проведена нейтрализация раствора от избытка кислоты и



**Рисунок 1.1.1.** – Комплексная технологическая схема по переработке глинозёмсодержащих руд аргиллита и боксита азотнокислотным способом

доведение рН до 1,5, после чего был добавлен нитрат дигидроксоалюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ ), при котором осаждается  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Вышеуказанное исследование проводилось при кипячении раствора при температуре 100 – 102°C и в присутствии 90-100% от стехиометрического расчёта количества осадителя, при этом процессе концентрация оксида железа составляла 0,1 – 0,5 г/дм<sup>3</sup> [8].

Сущность второй стадии заключается в добавлении активированного  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в растворе нитрата крокуса, который был получен при разрушении нитрата железа 9-водного под влиянием температуры от 180 до 280°C и продолжительности процесса 120 – 180 минут. Содержание нитратного крокуса в процессе разложения при температуре 103°C в перерасчете на содержание оставшегося количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  должно составлять более 20-кратного избытка. Железный модуль растворов в обеих стадиях, после процесса обезжелезивания составлял более 2200 [9].

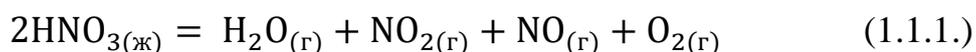
Кроме того, обезжелезивание растворов проводят методом объединения растворов кислых солей с гидроксидами, при котором свободная  $\text{HNO}_3$  нейтрализуется и происходит гидролиз  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  с получением  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [10]. При обезжелезивании данным методом используют в качестве оснований  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Известно, что при осаждении гидроксидов железа и алюминия основным влияющим фактором является pH растворов. Для образования  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  необходимо pH раствора привести от 1,5 до 2,3, так как pH раствора при осаждения  $\text{Al}(\text{OH})_3$  равен 4. При этом остаточное железо (в пересчёте на оксид железа) в растворе уменьшается от 0,1 до 0,4%, а степень осаждения железа достигает от 75 до 95%. В данном процессе  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в связи с незначительным размером частиц не осаждается в растворе.

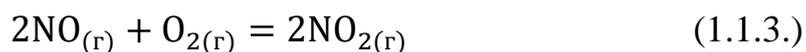
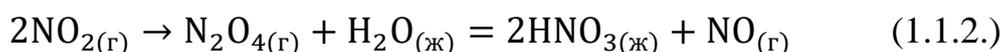
Для осаждения оксида железа, дельта-модификацию моногидрата железа и  $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в виде твёрдой фазы, необходимо нагревать раствор при температуре от 90 до 160°C и продолжительности процесса от 0,5 до 1,5 часов. Далее после охлаждения нагретого раствора добавляют катион полиэлектролит и медленно перемешивают. При этом раствор не должен испаряться более чем на 10% от общего объёма.

Водорастворимые соли смываются фильтрацией и высушиваются при температуре 110 – 120°C. Полученный продукт можно использовать в качестве пигмента в лакокрасочной промышленности.

Раствор после удаления железа выпаривается до получения 9-водных кристаллов нитрата алюминия. Далее для разложения нитрата алюминия полученные кристаллы прокаливаются при температуре 300°C в течение 60 минут в трубчатой печи. В результате разложения 9-водный нитрат алюминия от 94 до 96% выделяются пары HNO<sub>3</sub> и от 2 до 4% газы, содержащие NO<sub>n</sub> и N<sub>n</sub>O<sub>m</sub> от общего объёма улавливаемых газов [11]. Начиная с температуры 160°C, азотная кислота разлагается. Процесс разложения HNO<sub>3</sub> протекает согласно следующей реакции:



Выходящие пары конденсируются с образованием азотной кислоты согласно следующей реакции [12]:



Глинозёмсодержащий продукт, полученный при азотнокислотной переработке, промывается водой при следующих условиях: Т:Ж-1:5; t-100°C; τ-60 мин. Далее полученная пульпа подвергается фильтрации, вследствие которой соли щелочных и щелочноземельных металлов удаляются.

Стоит отметить, что глинозём, полученный при азотнокислотном разложении с последующей кальцинацией в области температур от 1000 до 1200°C, по содержаниям кремния и фосфора не отвечает требованиям марки глинозёма Г-00. Но его можно применять при получении керамических изделий и жаростойких материалов [13].

Научными сотрудниками ИХТРЭМС КНЦ Российской Академии Наук были разработаны два метода переработки минерала нефелина. По 1-вому методу рекомендуется переработка минерала нефелина с разложением азотной кислотой, вследствие которого образуются нитратные соли. Полученные продукты упариваются при 130°C. Процесс азотнокислотного разложения протекает при 250-270°C, дальнейшее нагревание до 300°C приводит к разложению HNO<sub>3</sub>.

Полученный продукт после процесса термической обработки подвергался выщелачиванию с раствором аммиака, данная пульпа хорошо фильтруется. Твёрдый остаток, полученный после фильтрации, содержит от 48 до 52% влаги. Образовавшийся концентрат направляется с целью получения металлургического глинозёма по традиционному циклу Байера. Далее отфильтрованный азотсодержащий раствор упаривается с целью кристаллизации солей аммония, натрия и калия. На 1000 кг металлургического глинозёма образовавшихся солей нитратов примерно составляет 3000 кг [14, 15].

Сущность второго метода азотнокислотного разложения минерала нефелина является переработка азотсодержащего раствора способом распыления нитрозных газов. В области температур от 3000 до 6000°C протекает процесс окисления воздуха или смеси азота и кислорода. Образовавшийся спек при определённой продолжительности процесса 120 – 240 минутах при температуре от 240 до 260°C, а также  $\alpha_k$  равно 1,5÷1,6, выщелачивается растворами с концентрацией 150 г/л гидроксидом натрия, а выделившиеся газы содержащих нитратов направляются для получения регенерированной азотной кислоты. Во втором способе переработки выход  $Al_2O_3$  в раствор составляет 90%. Силикатный модуль данного раствора охватывает от 300 до 400.

После добавления нитрата кальция в азотсодержащий раствор пульпа направляется на плазмохимическую установку. При этом содержание фосфора в красном шламе увеличивается, а количество оксида фосфора (V) в азотсодержащем растворе соответственно уменьшается до 24%. Кроме того, силикатный модуль раствора увеличивается от 800 до 1000. Содержащий в своём составе калий и фосфор красный шлам перерабатывается с целью получения удобрения, или спекательным способом можно получить карбонат калия ( $K_2CO_3$ ) [16, 17].

С целью выделения кремнезёма из минерала нефелина разработан технологический цикл, который заключается в дозировании нефелина с

нагретой азотной кислотой. Оксид кремния в процессе термической переработки растворяется и переходит в раствор, а при добавлении затравки растворившийся кремний осаждается в виде кристаллов. Образовавшийся твёрдый остаток содержит смесь аморфного  $\text{SiO}_2$ , а также в нём существуют кислотоупорные минералы. С использованием гравитационного способа обогащения из твёрдого остатка можно получить от 45 до 55% продукта, чистота которого по оксиду кремния составляет 98%. Удельная поверхность образовавшегося оксида кремния имеет значение от 75 до 104 м<sup>2</sup>/г.

Согласно физико-химическим свойствам и структуре образовавшийся оксид кремния находится между белой сажей и гелькремневой кислотой. Полученный кремнезём можно использовать при производстве катализаторов в полимерных и резиновых предприятиях, а также при получения жидкого стекла [18].

При применении технологии получения глинозёма из нефелиновой руды азотнокислотным способом энергетические затраты уменьшаются примерно на 20% по сравнению с спекательным [19].

Был изучен процесс получения глинозёма в виде порошка из нитрата алюминия, имеющего 9 молекул воды. В ходе процесса азотнокислый алюминий перерабатывается на установке с низкотемпературной плазмой, частота которой составляет 60 кВт. При этом получают порошкообразный глинозём, который имеет плотность 2,3 г/см<sup>3</sup>, удельную поверхность от 43 до 56 м<sup>2</sup>/г. С целью повышения плотности полученного продукта с 2,3 до 3,82 г/см<sup>3</sup> проводится кальцинирующий обжиг при температуре 900°C и продолжительности процесса 60 минут, при этом происходит испарение кристаллизационной воды, а также  $\text{HNO}_3$ . Физико-химическим анализом выявлено содержание трёх модификаций глинозёма:  $\alpha$ ,  $\gamma_n$  и  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В составе полученного глинозёма существуют некоторые кристаллические решётки: глобулярные сплошные частицы (5 мкм); сферические (0,2–5 мкм); пенообразные частицы из полупрозрачных сферических образований, способных к образованию агрегатов (~5 мкм); полые, пористые

поликристаллические сферы (1 мкм). Полученный оксид алюминия можно использовать как катализатор в органической химии при конверсии оксида этилена в ацетальдегид. При использовании порошка полученного глинозёма в качестве катализатора, реакция между оксидом этилена и ацетальдегидом происходит при температуре 200°C.

Поэтому из-за высокой реакционной способности синтезированного на приборе плазмохимии порошке, содержавшего ацетальдегид, невозможно использовать как носителя при окислении этилена в оксид этилена [20].

В работе [21] была изучена возможность разложения каолиновых глин месторождения Нигерии (Уди). Кроме того, с целью выделения глинозёма в раствор, проводилось исследование с использованием азотной кислоты с концентрацией от 3 до 15 М, температурой дегидратирующего обжига каолинов от 500 до 800°C и продолжительности обжига 60 минут, соотношения твердой к жидкой фазе 1:10÷50, числа оборотов мешалки от 90 до 720 об/минут, а также размерах фракции исследуемого сырья 0,045 – 0,407 мм. Вещественный состав начальной и прокалённой каолиновой глины (температура 700°C в течение 1,2 часа) отражён в табл. 1.1.1.

**Таблица 1.1.1.** – Вещественный состав каолина до и после дегидратации

Наименование	Вещество, %								
	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>SO<sub>3</sub></i>	<i>Na<sub>2</sub>O</i>	<i>K<sub>2</sub>O</i>	п.п.п.
Глина до обжига	39,97	23,98	17,20	0,15	3,65	2,29	2,43	2,29	8,01
Глина после обжига	42,01	25,92	19,03	0,16	4,12	2,48	2,50	2,65	2,09

При азотнокислотном разложении каолиновой глины возможно протекание следующей реакции:



Оптимальные параметры при азотнокислотном разложении каолиновых глин являются следующие:  $C_{HNO_3}$  – 12М;  $t$ -70°C;  $\tau$ -120 мин.; скорость вращения мешалки – 540 об/мин; соотношение Т:Ж-1:50. При этом выход глинозёма составляет примерно 71% [22].

## 1.2. Разложение алюминийсодержащей руды серной кислотой

Из литературных данных известно, что разложение глинозёмсодержащего сырья проводят с использованием минеральных кислот, серной, соляной и азотной. Нужно отметить, что  $H_2SO_4$  наряду с другими кислотами, является менее агрессивной к промышленному оборудованию.

Кроме того, при использовании серной кислоты для разложения глинозёмсодержащего сырья степень выхода глинозёма в растворе достигает максимума.

С целью получения технического глинозёма проводилось исследование высокосортного глинозёмсодержащего сырья бокситов, которое находится в Республике Казахстан, месторождение Краснооктябрьск.

Сернокислотное разложение проводилось в следующем технологическом режиме:  $t = 100-120^\circ C$ ;  $\tau = 0,4$  час; концентрация серной кислоты 60%; соотношение Т:Ж-1:2. При этом степень выхода глинозёма составляет 80%, а содержание железа достигает 85% [23]. С целью разделения пульпы использовались коагулянты с концентрацией 10 мг/дм<sup>3</sup> при температуре 70°C при разбавлении до 1,25 раз. Используемый коагулянт является смесью алюможелезистых растворов, который используют при очистке воды [24, 25], а также добавляемые реагенты применялись в Южном регионе Республики Казахстана, ГРЭС [26].

Соли алюминия от железа разделяли гидролизом сульфата алюминия, который протекал при 200-230°C с образованием водородного алунита:



С целью особого разделения оксида железа из раствора в качестве восстановителя был использован железная стружка, при которой трёхвалентный оксид железа переходит в двухвалентный. Восстановительный процесс протекает при температуре 80°C и длительности 120 мин.

Расход стружки, используемой в качестве восстановителя, является 120 – 130% от стехиометрического необходимого количества. При кальцинирующем обжиге алунита, содержавшего водород, получен глинозём, который соответствует марке Г-0. Также при сернокислотном разложении боксита было изучено извлечение скандия из кислых растворов содержание, которого составляет 0,0045 г/л. Основными реагентами для извлечения скандия являются твёрдые экстрагирующие растворы, которые содержат карбоновые кислоты и наполнитель – фосфорную кислоту, а также парафин в качестве связующего агента. При использовании данных реагентов степень выхода скандия составляла 99% [27].

Было изучено разложение бокситов месторождения Хушаб и Саргодха серной кислотой. Силикатный модуль данного минерала, который находится в Исламской Республике Пакистан, равен 1,91. Выявлено что основными глинозёмсодержащими минералами являются бемит, каолинит и кварц, в которых содержание железа находится в пределах от 0,15 до 2,14% и содержание оксида титана в пределах от 0,59 до 1,57% [28].

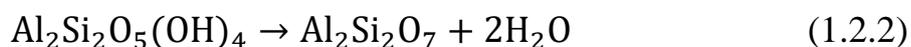
В работе [29] авторами изучена степень извлечения глинозёма от технологических параметров и найдено максимальное извлечение глинозёма, которое составляет 95%. Оптимальные параметры при данной технологии являются следующими:  $t$  – 85-125°C,  $\tau$  – 60-300 минут, соотношение фаз твердой к жидкой – 1:6÷10, размер фракции сырья – 0,16-0,081 мм и скорость оборота мешалки – 100-300 об/мин.

Для обезжелезивания раствора использовали этаноловый спирт с 68%-ной концентрацией [30]. В данном процессе степень удаления железа из раствора достигает до 99%. Образовавшийся осадок подвергался нагреванию до температуры 450°C с целью, удаления кристаллизационной воды, затем при температуре 850°C удалялись содержащие сульфаты. Образовавшийся продукт, который содержит оксид железа, может быть использован в качестве пигмента в лакокрасочной промышленности.

Совместное спекание серной кислоты с каолиновым сырьём месторождения Сент Остелл, которое находится в Великобритании, проводилось в температурном интервале от 150 до 1000°C. Данный способ протекает в несколько стадий. Серная кислота взаимодействует с каолиновым сырьём при температуре 317°C, и одновременно происходит разложение серной кислоты с образованием серного ангидрида, затем газообразный серный ангидрид взаимодействует с слоями каолинового сырья. Данная стадия даёт возможность удаления кристаллизационной воды в составе каолинового сырья и одновременно сокращает процесс дигидритирующего обжига. При этом образуется сульфат алюминия, который хорошо растворяется в воде. Дальнейшее повышение температуры до 900°C приводит к образованию нерастворимого в кислоте минерала муллита. Исходя из этого, оптимальной температурой является 700°C [31].

Также для получения глинозёма было изучено сернокислотное разложение каолиновых глин месторождения Зонос, находящееся в г Маранд Исламской Республики Ирана.

Для этого исходное сырьё измельчается до размера частиц 0,5 мм и подвергается дегидратирующему обжигу при 800°C и длительности 120 мин. При данных условиях образуется аморфный метакаолинит, который хорошо взаимодействует с серной кислотой. Дегидратирующий обжиг каолиновых глин протекает согласно реакции:



Образовавшийся метакаолинит разлагался при следующем технологическом режиме: температура разложения – 70°C;  $\tau$ -18 часов;  $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  – 2N; соотношение твердой фазе к жидкой 1 к 20. Полученная пульпа подвергается фильтрации, и к осветлённому раствору приливают этанол, вследствие чего сульфат алюминия кристаллизуется. Полученный  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  промывают и при температуре 75°C, длительности 10 часов высушивают, затем прокаливают в течение 120 минут при 900°C. Процесс кальцинации сульфата алюминия протекает согласно следующей реакции:



Полученный оксид алюминия в результате кальцинации имеет 98%-ную чистоту с размерами от 0,5 до 0,9 мкм. Так как по чистоте полученный продукт не соответствует требованиям металлургического глинозёма, его можно использовать в качестве катализатора в нефтепереработке или автомобильной промышленности [32].

Взаимодействие серной кислоты с метакаолинитом протекает согласно гомогенным и гетерогенным процессам. В этих процессах была изучена кинетика растворения, а также полученные результаты было сравнены с результатами разложения каолинового сырья серной кислотой месторождения Бразилии. В связи с этим исследовалось взаимодействие серной кислоты с каолином в городе Капим, штата Параиба. Исходное каолиновое сырьё подвергалось дегидратирующему обжигу при следующем технологическом режиме: температура дегидратирующего обжига – 700°C, продолжительность обжига – 120 мин. Затем обожжённая проба разлагалась серной кислотой при следующих технологических параметрах: температура разложения – от 70 до 95°C, продолжительность разложения – 180 мин., концентрация серной кислоты – 0,85 М.

Рассчитана энергия активации, которая составляет 97 кДж/моль и полученное значение примерно равно единице, что даёт возможность применения гомогенной реакции. Полученные данные дают возможность не проводить дополнительных опытов, а также при изменении концентрации серной кислоты можно определить кинетические значения [33].

Одним из основного исходного сырья в производстве коагулянтов является каолиновая глина. Таким образом, в городе Зимбабве разработана технология получения сульфата алюминия, являющегося коагулянтом, и проведено опытно-промышленное испытание. Процесс получения коагулянта на основе сульфата алюминия проводился согласно следующему технологическому режиму, при котором происходит дегидратация каолиновых глин при температуре 800°C в течение 60 мин. Затем обожжённая

проба разлагалась серной кислотой с использованием концентрации 4 М, температура разложения 100°C, соотношение твёрдой фазы к жидкой 1:6, продолжительность разложения 90 мин. При таких технологических параметрах степень извлечения глинозёма достигает до 67%. Для определения коагулирующих свойств полученного коагулянта при очистке воды изучены влияющие факторы, как мутность воды, рН раствора, электропроводность исследуемой воды, а также количество органических соединений. Полученные данные были сравнены с требованиями стандартных коагулянтов. В результате проведения испытаний выяснилось, что при дозе коагулянта 40 мг/л основные физико-химические показатели полученного сульфата алюминия идентичны стандартному сульфату алюминия, кроме мутности исследуемой воды. Таким образом, с целью повышения коагулирующих свойств, полученного сульфата алюминия из каолиновой глины необходимо проводить дополнительные эксперименты [34].

Для ускорения взаимодействия серной кислоты с каолином используют так называемый способ сверхвысокочастотного излучения, при котором компоненты параллельно нагреваются и механически смешиваются, вследствие чего разрушаются молекулы каолинита при разложении серной кислотой.

В работе [35] корейских исследователей было проведено разрушение молекул каолинита при использовании сверхвысокочастотного излучения, которое от 4 часов обычного нагрева при механическом смешивании понижалось до 2 часов. Однако, полученный сульфат алюминия при микроволновом излучении (МИ) не соответствует требованиям морфологии стандартного коагулянта. При этом частицы полученного сульфата алюминия имеют неоднородные формы. С использованием дифференциального термического анализа установлено, что температура кристаллизации полученной гамма-модификации глинозёма при микроволновом воздействии составляет 782°C, а стандартного сульфата алюминия имеет 804°C. Пробы содержащегося глинозёма, полученные при микроволновом воздействии,

имеют более низкий показатель среднего размера фракции, высокая удельная поверхность имеет следующие значения: микроволновое воздействие – 159 м<sup>3</sup>/г, стандартный сульфат алюминия – 91,75 м<sup>3</sup>/г.

Кроме того, для получения глинозёма было изучено сернокислотное разложение буроугольной руды Кимовского разреза (Подмосковного бассейна), с содержанием следующих компонентов: гамма- и бета-модификация глинозёма, оксид железа, карбонаты кальция, магния и железа, алюмосиликаты типа  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , аморфного кремнезёма, а также до десяти процентов гуминовых и фульвокислот [36]. Для разделения гуминовых кислот образец выщелачивался двухпроцентном раствором гидроксида натрия. Разделённый осадок подвергался термической обработке при температуре 500°C в течение 300 мин. При сернокислотном разложении буроугольного сырья были определены следующие оптимальные параметры: концентрация серной кислоты - 60%-ная, температура разложения - 90°C, длительность разложения – 180 мин. и соотношение твердой фазы к жидкой 1:3. При этом степень извлечения глинозёма в растворе достигалась до 82,5% [37]. Образовавшийся сульфатсодержащийся раствор обрабатывался избытком NaOH. Осадок содержащихся  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  промывался водой, затем подвергался кальцинирующему обжигу при температуре 1000 – 1200°C.

Глинозёма в составе полученного продукта содержится до 98,5%. Кроме того, в результате переработки одновременно обогащается содержание редкоземельных металлов. С целью получения лантана и цезия был использован метод экстракции. Основными реагентами экстракции являлись хлороформ, трибутилфосфат – керосин, тиомочевина, комплексон III и другие. С применением реагентов, содержащих также 0,1 нормальный трилон Б, в процессе экстракции происходило обогащение лантана в 39,5 раз, а цезия в 32,5 раза. Использование в процессе сорбции гуминовых кислот с ионом меди обогащался лантан до 81,5 раз, а цезий до 72,3 раза.

Нерастворившийся осадок после переработки буроугольной породы с серной кислотой можно применять как минеральные удобрения [38].

Шлак, который выделяется из литейного производства алюминия, содержит ряд ценных компонентов, такие как  $Al_4C_3$ , альфа-модификация глинозёма, нитрид алюминия, хлориды калия и натрия, шпинель и флюорит, кроме того, оксиды кремния, железа, кальция, магния, меди и другие. Поэтому в последние годы с целью его переработки проводят ряд научных исследований [39].

Аналогичное разложение шлака с образованием тэта-модификации глинозёма и других щелочных солей исследовалось в Индии. Для проведения процесса сернокислотного разложения предварительно были разделены крупные частицы от мелких частиц (более 850 мкг способом сепарации), затем обрабатывали водой при температуре  $80^\circ C$  и длительности 60 мин., а также соотношении твёрдой фазы к жидкой 1:10, промывали полученную фракцию. При таком технологическом режиме более 90% растворимых компонентов растворялись в воде. Также было проведено повторное промывание в аналогичных условиях для растворения оставшихся десяти процентов солей. Из растворившихся солей методом упаривания можно получить хлориды калия и натрия в виде кристаллов, которые были применены для плавления алюминийсодержащего шлака. Промытый твёрдый остаток разлагали в серную кислоту по следующему технологическому режиму:  $C_{H_2SO_4}$  – 15%, соотношение твёрдой фазы к жидкой – 1:10. При этом максимальная степень выхода глинозёма достигает до 84,1% [40].

Для выделения железа из сульфатсодержащего раствора, нужно довести среду раствора до pH 4,4. Поэтому при добавлении гидроксида аммония  $Al_2(SO_4)_3$  превращается в  $Al(OH)_3$  и осаждается при pH-7. При этом железо остаётся в растворе, а полученный гидроксид алюминия подвергается кальцинации. Полученный глинозём можно использовать в качестве адсорбента и катализатора [41].

Для получения глинозёма из отходящих шлаков алюминиевого предприятия, которое находится в г. Наг-Хамади Египта, был применён процесс автоклавного разложения. Сернокислотное разложение проводили

при температуре от 160°C до 240°C с применением 38%-ной серной кислоты и продолжительности процесса от 15 минут до 1 часа [42]. При этом выход глинозёма в раствор увеличился от 50 до 96%, в отличие от обычных атмосферных условий [43].

Основной областью применения водных растворов сульфата алюминия является очистка сточных и питьевых вод. Исходя из этого, авторами работы [44] в Румынии создана опытно-промышленная установка по переработке шлака с получением сульфата алюминия, мощность которого составляет 600 тонн в год. В результате проведённые испытания по очистке воды от примеси фосфора, а также содержащихся твердых частиц показали, что полученный коагулянт из шлака даёт целесообразные показатели [45]. Полученный сульфат алюминия данным методом, в отличие от аналогичных способов, имеет меньшие удельные затраты, а также эффективные коагулирующие свойства [46].

В работе [47] учёными Китая проводилось подобное исследование с целью разработки метода выделения оксида алюминия высокой чистоты. Используя данный способ, перемешивающая шихта, содержащаяся шлак с кальцинированной содой, прокаливается при температуре 850-900°C. При проведении исследований выяснилось, что содержащийся в составе шихты нерастворимый в кислоте минерал муллит, разлагается с получением алюмосиликата натрия. Полученный спек растворяется сернокислотным способом.

Выяснилось, что при переработке спека, содержащего алюмосиликат натрия с серной кислотой, степень выхода глинозёма составляет 98,5%. Оптимальными параметрами являются: температура – 83°C; длительность перемешивания – 90 мин.;  $C_{H_2SO_4}$  – 0,9 моль/л. Для обезжелезивания и удаления примесных компонентов среду раствора изменяют до pH 3 при добавлении ЭДТА и смешивании раствора в течение 0,5 часа.

Содержавшийся в составе полученного раствора алюминий осаждают, добавляя гидрокарбонат аммония. Далее осажденный белый продукт,

являвшийся гидраргиллитом, отделяют в процессе фильтрации и проводят процесс кальцинации при температуре 1000-1200°C и длительности кальцинации 120 мин. При этом получают технический глинозём, размер фракции которого составляет до 50 мкм.

В производстве глинозёма используется высококремнистое сырьё алунит, что расширяет область применения и возможности производства. Химическая формула алунита состоит из следующих компонентов:  $AR_3(SO_4)_2(OH)_6$ , где А могут быть в ионной форме калий и натрий, R также в ионной форме алюминий или железо [48]. Процесс дегидратирующего обжига минерала алунита проводился при температуре 800-850°C и продолжительности обжига 15 минут. Проведенное исследование даёт возможность применять полученный прокалённый продукт как неочищенный коагулянт или флокулянт для очистки вод [49].

Другими исследователями Соединенных Штатов Америки для раскрытия высококремнистого глинозёмсодержащего сырья алунитов, которых расположены в штате Юты (содержание алюминия – 9,2%) и Колорадо (содержание алюминия – 5,5%) был изучен процесс сульфатизации. Технологические параметры процесса сульфатизации являются следующими: интервал температуры от 245 до 300°C,  $C_{H_2SO_4}$  – 86-98%, длительность сульфатизации – 0,15-4 часов, соотношение твёрдой фазы к жидкой 1:5 (реакция 1.2.4). Процесс сульфатизации проводился в 2 стадии с получением алюмокалиевых квасцов:



В результате сульфатизации выяснилось, что при применении серной кислоты 92%-ной концентрации, температуре 250°C и продолжительности процесса 120 мин. получены примерно 95%-ные алюмокалиевые квасцы. Затем для получения глинозёма из образующихся алюмокалиевых квасцов осаждали сульфат алюминия с содержанием от 12 до 14 молекул воды и прокачивали при высоких температурах. Однако, полученный продукт не

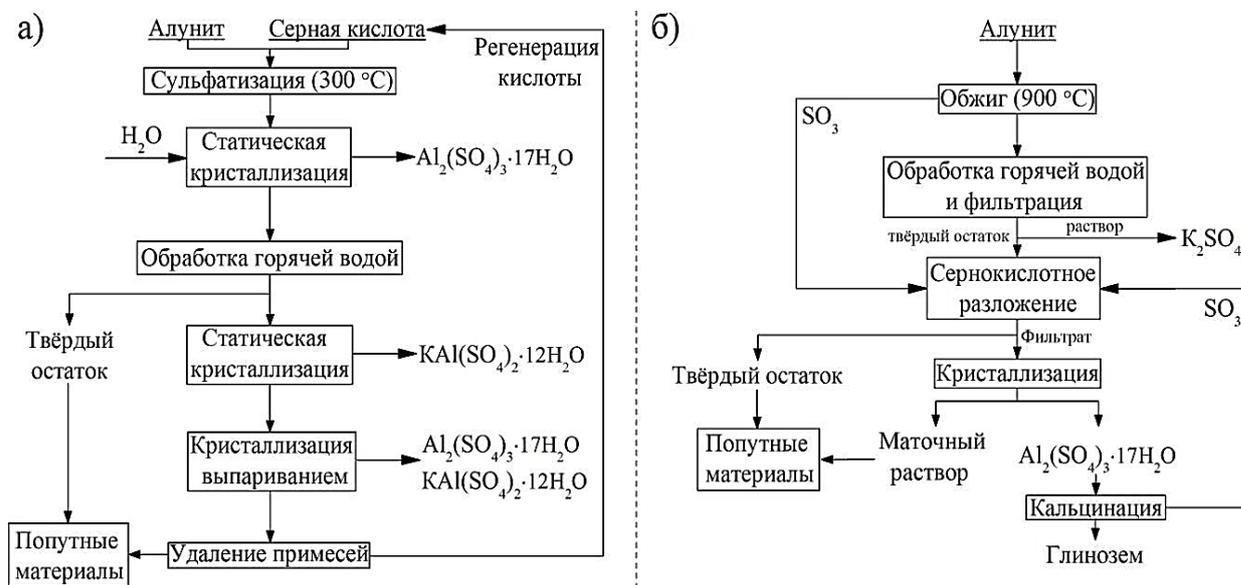
соответствует техническим требованиям из-за содержания следующих оксидов: оксида кальция, оксида хрома, оксида железа, оксида калия и др. [50].

Сотрудниками предприятия Zijin Mining Group Co., Ltd., которое находится в Китайской народной Республике, провинция Фуцзянь, разработан серноокислотный способ разложения глинозёмсодержащего сырья – алунитов. При проведении физико-химических анализов данного высококремнистого глинозёмсодержащего сырья, г. Шанхай, выявлено, что породообразующими минералами являются алунит, диккит и кварц. Данное сырьё состоит из следующих компонентов (мас.%): оксид алюминия – 34%; оксид кремния – 28,10%; оксид калия – 6,44% и другие. Процесс сульфатизации глинозёмсодержащего сырья алунита проводился при следующих технологических параметрах:  $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  – 30%; соотношение твёрдой фазы к жидкой – 1:2; продолжительность процесса разложения – 180 мин. Полученная пульпа после охлаждения смешивалась с водой при соотношении 1:1, в течение 30-40 часов происходила кристаллизация кристаллогидрата сульфата алюминия с 17 молью воды.

Затем образовавшийся в результате кристаллизации сульфат алюминия разделяют, оставшаяся твёрдая часть промывается водой при соотношении твёрдой фазы к жидкой 1:10,  $t=80^\circ\text{C}$ ,  $\tau=180$  минут. При данных условиях 87,5% глинозёма извлекается в раствор, а степень извлечения калия составляет 85,4%. Полученный раствор охлаждался до комнатной температуры и выдерживался до получения 12-водных алюмокалиевых квасцов в течение 24 часов. Оставшаяся твёрдая часть перерабатывается для получения оксида Ti и Sr, а образовавшийся раствор подвергается выпариванию до получения 17-водного сульфата алюминия и 12-водных алюмокалиевых квасцов [51].

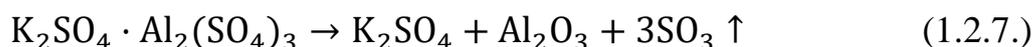
Кроме того, для увеличения эффективности получения глинозёма из состава глинозёмсодержащего сырья в Турции был изучен процесс дегидратирующего обжига (рис. 1.2.1.б) [52]. Учёными данной работы был исследован процесс получения оксида алюминия из алунитов, месторождение которого расположено в провинции Кютахья. Данное сырьё добывалась со

стороны предприятия Dostel Aluminum Sulphate Ltd. Процесс дегидратирующего обжига alunитов в г. Шампхане проводился при следующих технологических параметрах: температура прокаливания от 400 до 900°C; продолжительность обжига 60 мин.



**Рисунок 1.2.1.** – Схема комплексной переработки глинозёмсодержащего alunита сернокислотным способом: а) метод сульфатизации; б) способ дегидратации.

Физико-химическим анализом с использованием ДТА было установлено появление эндотермических пиков в области температур от 450 до 600°C и соответственно в интервале температур от 725 до 850°C. Проведённый дифференциально-термический анализ свидетельствует о механизме дегидратирующего обжига (с выделением серы), который протекает по нижеприведённым реакциям [53]:



Полученные данные при дегидратации показывают, что процесс прокаливания можно проводить в области температур от 450 до 900°C при длительности 60 мин, однако, максимальное извлечение глинозёма достигается при температуре 650°C. Полученный прокаленный alunит

разлагали при температуре 90-95°C раствором серной кислоты концентрации 10-15%.

Для повышения степени извлечения глинозёма и лучшего взаимодействия кислоты с ионами алюминия разложение вели с добавлением KF с массовым соотношением фторида калия к оксиду алюминия, равным 0,6:1, при этом образующийся HF, взаимодействуя с оксидом кремния, приводит к образованию пористой массы.

Максимальная степень выхода  $Al_2O_3$  в раствор при данных технологических параметрах достигает 86%. Однако, из-за вредности образовавшегося фтористого водорода данный метод остался неразвитым.

Была проведена механоактивация используемого сырья, вследствие которой процесс разрушения минерала алуниита ускоряется. После механоактивации сырья начало удаления конституционный влаги из состава руды снижается от 500°C до 100°C соответственно [54]. В результате проведения процесса механоактивации, а также дегидратации алуниита в области температур 500-600°C степень извлечения  $Al_2O_3$  достигается 90%. Процесс разложения прокаленного алуниита проводили при следующих условиях:  $C_{H_2SO_4}$ -1M;  $t$ -25°C;  $\tau$ -1,5 час [55].

В Российской Федерации авторами [56] было проведено исследование процесса механической активации сырья. Учёными Института химии Коми и научного центра – Уральским отделением Российской Академии наук, а также Институтом химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения РАН изучен механическая активация каолиновых глин Республики Коми. Извлечение  $Al_2O_3$  в раствор из состава каолиновой глины после механической активации и обработки концентрированной  $H_2SO_4$  достигает максимального значения.

При механоактивации была использована 100%-ная серная кислота, взятая от стехиометрии. Кислота вводилась частями: половина кислоты перемешивалось с рудой в начале процесса, а оставшаяся часть – вводилась порциями в течение протекания процесса сульфатизации [57]. Полученный

сульфатизированный кек обрабатывали водой для растворения сульфатов. При этом максимальная степень извлечения  $Al_2O_3$  достигала 95% [58,59]. Механическая активация позволяет изменению поверхности молекулы каолинита, что благоприятно влияет на процесс кислотного разложения [60].

Полученные данные инфракрасной спектроскопии механоактивизированного сырья подтверждают аморфизацию структуры каолина. При механической активации каолиновой глины происходит образование протонов  $H^+$  с ионами гидроксония  $H_3O^+$ . Образующиеся протоны проникают в структуру молекулы каолинита, при этом связь между алюминием и кислородом (Al-O) в фрагменте алюминий – кислород – кремний (Al-O-Si), существующем в структуре минерала, разрушается. Присутствие сульфат-ионов приводит к ускорению процесса разрушения молекулы каолинита. При адсорбции сульфат-ионов происходит процесс синтеза сернокислого алюминия на алюмоиольных поверхностях. Твёрдый остаток, отделяющийся от растворимых солей фильтрацией, является аморфным диоксидом кремния, содержащим 0,5 молекулы воды [61].

Для выделения глинозёма был исследован процесс переработки техногенного глинозёмсодержащего сырья – зола угля с серной кислотой. Оксид железа из состава золы углей удаляют способом магнитной сепарации [62]. Также в составе золы углей ТЭЦ содержатся следующие компоненты:  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $TiO_2$ ,  $MgO$  и другие.

При переработке золы с 36 нормальной серной кислотой образуется ангидрит. Образующийся  $CaSO_4$  осаждается на поверхности частиц золы, которые затрудняет проникновение сульфат-ионов к поверхности золы [63]. В результате увеличения соотношения твердая фаза к жидкой до 1:2 серная кислота разбавляется и растворяет осаждавшийся на поверхности частиц ангидрит. При этом серная кислота реагирует с минералами состава золы, и степень извлечения глинозёма увеличивается от 35% до 83% соответственно [64]. Одновременно было изучено взаимодействие  $HCl$  с компонентами

состава золы углей. При этом около 66% соли кальция переходит в раствор, вследствие чего устраняется образование нерастворимых осадков [65].

Для разрушения минерала муллита, который входит в состав золы углей, использовали концентрированную серную кислоту, и процесс переработки проводили в области температур от 200 до 300°C. В результате проведения процесса сернокислотного разложения золы углей учёными Китайской Народной Республики были выяснены оптимальные технологические параметры, которые являются следующими:  $t$  – 270-300°C; соотношение твёрдого к жидкому – 1:4; длительность процесса от 2 до 2,5 часов. При проведении процесса сульфатизации в данных условиях округлённые формы частицы золы разрушаются с превращением в игольчатые с образованием кристаллов сульфата алюминия. После двукратной водной обработки спека можно получить раствор сульфата алюминия. При этом степень извлечения глинозёма в раствор составляет 86% [66].

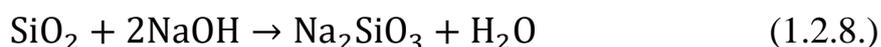
Для эффективного разложения золы углей учёными Индии разработан метод, основанный на добавлении плавиковой кислоты в сульфатируемую шихту при температуре от 90 до 100°C. Оптимальными технологическими параметрами данного способа являются: дозировка HF – 1,5 мас.%; температура – 90°C; соотношение Т:Ж – 1:10; концентрация серной кислоты – 25%. При этом максимальная степень извлечения глинозёма достигает 91% [67]. Кроме того, был изучен процесс вскрытия шлаков угля [68]. В результате проведённого исследования выяснилось, что добавление разных фторидов (KF, NH<sub>2</sub>F, NaF, CaF<sub>2</sub>) в шлак приводит к увеличению степени извлечения глинозёма в процессе сульфатизации. Почти такой же эффект даёт применение смеси серной кислоты с флюоритом [69].

Для получения глинозёма учёными Китайской Народной Республики был разработан способ переработки золы углей, который охватывает два этапа. В соответствии с первой ступенью золы углей перерабатываются с серной кислотой 95%-ной концентрации, при температуре 120°C, в течение 120 мин. с соотношением Т:Ж – 1:2, степень выхода Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 82,71%.

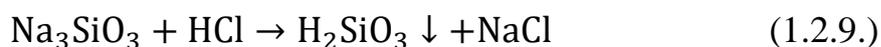
Во второй стадии твёрдый остаток, полученный после фильтрации сульфатсодержащего раствора, подвергают спеканию при температуре 850°C с кальцинированной содой.

Полученный спек подвергался водной обработке, в результате которой примерно 85% кремнезёма переходит в раствор. Далее нерастворившийся остаток подвергался серноокислотному разложению, в результате которого почти 98% содержащегося в нём глинозёма извлекается. Данная технология за счёт образовавшейся аморфной структуры спека, а также его рыхлости и пористости позволяет эффективно взаимодействовать серной кислоты с исследуемой золой. Исходя из этого, проведённые опыты свидетельствуют о том, что в результате двухстадийной обработки золы углей из его состава можно извлечь порядка 99% глинозёма, по содержанию кремнезёма, соответствующего требованиям к металлургическому оксиду алюминия [70].

Одним из традиционных способов разделения SiO<sub>2</sub> является щелочная обработка. Исходя из этого, был изучен процесс отделения кремнезёма из состава твёрдого остатка выщелачиванием, в результате которого образуется жидкое стекло:



В свою очередь, разлагая образовавшийся силикат натрия соляной кислотой, можно получить гель-кремневой кислоты по реакции:



При этом получается кремнезём с чистотой 97-99% [71].

С целью перевода муллита, имеющегося в составе золы углей, в кислоторастворимую форму учёными Южно-Африканской Республики был предложен метод спекания с соотношением шихты: зола – 40 мас.%; негашёная известь – 10 мас.%; уголь – 50 мас.%:



Полученный спек подвергался серноокислотному разложению согласно следующим технологическим параметрам: C<sub>H2SO4</sub> – 6М; t – 85°C; τ – 240 мин.;

T:Ж – 1:4. При данных условиях обработки выход глинозёма достигает 86%, а  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 94,1% [72].

При проведении двухстадийной переработки золы углей выяснено, что способ способствует максимальной степени извлечения глинозёма и является более эффективным. В начальном этапе переработки исходную золу разлагают 6M кислотой при температуре 80°C, продолжительности процесса 10 часов и соотношения твёрдой фазы к жидкой 1:4, при этом аморфная часть золы угля растворяется до 88,9%, что обеспечивает степень выхода алюминия до 25,1% [73]. Далее полученная пульпа подвергается фильтрации, нерастворившийся остаток спекается с известняком. Полученный спек, обрабатывается серной кислотой и фильтруется. Таким образом, полученные данные на втором этапе разложения при применении свежей серной кислоты свидетельствуют о растворения почти 71% глинозёма в течение 5 минут. При увеличении продолжительности процесса до 45 мин. обеспечивается извлечение оксида алюминия до 85,2%. В случае применения фильтрата от первой стадии для растворения спека не наблюдается изменения степени извлечения глинозёма во второй стадии. Следовательно, при использовании двухэтапного способа степень извлечения глинозёма из состава золы увеличивается до 90% [74].

В обычных условиях каолиновые глины трудно вскрываются серной кислотой. Для эффективности надо проводить дегидратирующий обжиг. Некоторые авторы считают, что процесс дегидратации можно проводить в области температуры от 400 до 900°C [75-77]. В данном интервале температур продолжительность дегидратации изменяется в широких пределах. Следовательно, при низких температурах придется увеличить продолжительность дегитратирующего обжига, а при высоких температурах необходимо сократить длительность обжига. Если в составе каолиновой глины содержатся минералы диаспор или гиббсит, то процесс дегидратирующего обжига нужно проводить в области менее 500°C [78].

После дегидратирующего обжига применяют серную кислоту различной концентрации для обработки прокалённой глины. Различные

авторы предлагают применение серной кислоты с концентрацией 1-98%, но, по мнению некоторых исследователей, оптимальной концентрацией считается 45 - 50% [79].

Некоторые авторы предлагают использование автоклавного способа переработки глинозёмсодержащей руды с использованием сульфата железа в области температур от 200 до 300°C [80]. Также для уменьшения энергозатрат на дегидратирующий обжиг исходной руды предлагается спекание с серной кислотой в области температур от 100 до 400°C. Полученный спек обрабатывается водой или серной кислотой с низкими концентрациями [81-84].

Авторами работы [85] была проведена предварительная дегидратация с целью увеличения эффективности извлечения глинозёма. По утверждению ряда учёных предлагается использование серной кислоты любой концентрации для спекания, однако, другие авторы рекомендуют 70-93%-ные концентрации.

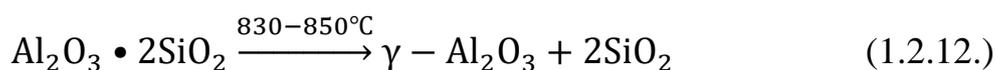
В некоторых работах [82, 83] серную кислоту берут в избытке на 50 – 100% от её стехиометрического количества. Продолжительность процесса спекания от 30 мин до нескольких часов, а процесс водной обработки сульфатизированного спека рекомендуют проводить в области температур от 70 до 100°C.

Таким образом, многочисленные обсуждения свидетельствуют, о том, что метод сульфатизации протекает при разнообразных условиях. Потому что исследуемая руда имеет разнообразный фракционный и минералогический состав. Кроме того, на вскрываемость руды влияет аппаратное оформление процесса сульфатизации. В связи с этим для сульфатизации различных руд необходимо подбирать соответствующие технологические параметры и оборудование.

Для получения глинозёма из состава каолиновых глин Владимирского месторождения, имеющих следующий химический состав, мас.%: оксид кремния – 47,97; оксид алюминия – 35,01; оксид железа – 0,81; оксид

титана – 0,79; оксид кальция – 1,12; оксид натрия – 1,14; потери при прокаливании – 12,4 был изучен процесс сульфатизации. Продолжительность обжига исходной руды составлял 60 мин. Полученная обожжённая руда разлагалась стехиометрическим количеством серной кислоты при следующих технологических параметрах: температура разложения - 103°C; продолжительность процесса – 0,5 час; концентрация кислоты – 20%.

Согласно всестороннему изучению процесса дигидратирующего обжига каолинов, а также физико-химическому анализу с применением ИК-спектроскопии и РФА процесс дегидратации схематически можно предложить следующим образом:



Известно, что при нагревании каолиновых глин до 450°C не происходит существенных изменений, при этом степень извлечения глинозёма составляет 2-4%. Дальнейшее повышение температуры до 500 – 600°C приводит к удалению кристаллической влаги из состава каолинита согласно реакции 1.2.11. В связи с этим, в области этих температур наблюдается резкое повышение степеней выхода глинозёма, которая составляет 89,7%. При дальнейшем увеличении температуры обжига до 850°C наблюдается снижение степени извлечения оксида алюминия. Преимущественное снижение происходит при температуре 900°C. Это связано с образованием труднорастворимого в кислоте минерала муллита (по реакциям 1.2.12. и 1.2.13.).

Аналогичная ситуация происходит с оксидами железа. Данное явление объясняется тем, что оксид железа может изоморфно замещать

оксид алюминия в кристаллической решётке каолинита. Концентрация оксида кремния в растворе составляет 0,11 – 0,21 г/дм<sup>3</sup>.

Резкое повышение степени извлечения оксида алюминия до 85,1% наблюдается при температуре 900°C и продолжительности процесса не более 0,5 час. Дальнейшее повышение длительности процесса является нецелесообразным. Оптимальными параметрами при кислотном разложении являются: концентрация серной кислоты от стехиометрического количества – 20%; продолжительность процесса – 0,5 час; температура разложения – 103°C. Аналогичная зависимость также наблюдается при извлечении Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при продолжительности процесса не более 120 мин. Растворение оксида кремния составляет 0,1 – 0,3 г/дм<sup>3</sup>.

При сернокислотном разложении в интервале температур от 25 до 60°C степень извлечения глинозёма меняется незначительно (от 1,0 до 15%). Однако, при повышении температуры более 65°C степень извлечения резко увеличивается и достигает 92,1%. Подобное явление происходит и с извлечением оксида железа.

Степень извлечения глинозёма свыше 90% наблюдается при температуре более 104°C, однако, для удерживания данной температуры понадобится подходящая аппаратура, работающая в автоклавных условиях.

Практически при продолжительности процесса до 0,5 часов может быть завершён процесс сернокислотного разложения. При данной продолжительности процесса степень извлечения оксида алюминия в раствор составляет 89,8%. В некоторых случаях снижение выхода глинозёма при увеличении продолжительности процесса до 2 ч объясняется гидролизом сернокислого алюминия. Аналогичная зависимость характерна и для получения железа.

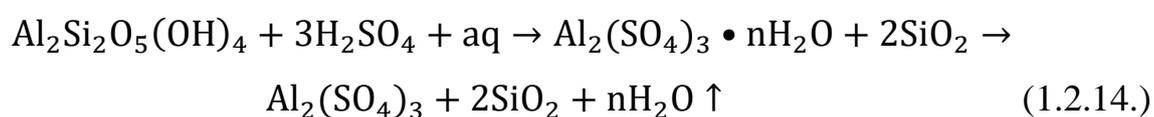
По мнению некоторых авторов, при изменении концентрации серной кислоты в интервале от 15 до 40% степень выхода оксида алюминия изменяется незначительно, о чём свидетельствуют полученные данные по

степени извлечения глинозёма (от 91,4 до 95,1%). При 2,5%-ной концентрации кислоты степень выхода оксида алюминия достигает 69,3%, а при увеличении концентрации серной кислоты до 14,8% составляет 91,4%. По такому же принципу меняется степень извлечения железа. Важно отметить, что при повышении концентрации серной кислоты до 20% переход кремния в раствор понижается до 0,13 г/дм<sup>3</sup>.

Количество серной кислоты, согласно стехиометрическому расчёту, играет важную роль при кислотном разложении, так как её нехватка приводит к снижению степени извлечения глинозёма. Степень извлечения глинозёма при 100%-ной дозировке кислоты достигает 89,7%. Дальнейшее повышение дозировки до 200% приводит к незначительному увеличению степени извлечения глинозёма из состава руды (93,8%). Таким же образом наблюдается изменение выхода Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В результате многочисленных исследований, проведённых разными учёными, для процесса сульфатизация прокаленного каолина были установлены следующие технологические параметры: температура дегидратирующего обжига – 600°C; τ – 0,5 час; температура разложения – 110-150°C; τ – 0,5-1 час; C<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> – 15-20%; D<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> – 105% от стехиометрического количества.

Процесс сульфатизации каолиновой глины протекает согласно следующим химическим реакциям:



Авторами работы [86] исследован процесс сульфатизации каолина с серной кислотой. Количество серной кислоты взяли согласно стехиометрическому расчёту, а процесс термообработки каолина с серной кислотой проводили в области температур от 300 до 700°C в течение 60 мин. Полученную массу после сульфатизации измельчают до крупности

0,5 мм. Процесс водной обработки проводят при температуре 95°C и продолжительности процесса 60 мин. В области температур от 300 до 500°C степень извлечения  $Al_2O_3$  достигает более 91%. Дальнейшее увеличение температуры термообработки до 700°C приводит к снижению степени извлечения глинозёма, что связано с разрушением сернокислого алюминия. Аналогичным образом изменяется выход сернокислого железа. Также это связано с терморазложением сульфата железа при температуре 700°C с образованием  $Fe_2O_3$ , который нерастворим в воде. При этом максимальная степень перехода оксида железа в раствор составляет 40,9%.

Авторами работы [87] приведён метод определения потери серной кислоты при сульфатизации. Согласно методике при увеличении температуры до 500°C прочность составляет 64%, однако, при дальнейшем повышении до 700°C происходит снижение прочности до 37,1%. Но полученные твёрдые массы при разных интервалах температур идентичны по пористости, которая составляет от 54 до 58%. Повышение температуры сульфатизации от 300 до 700°C приводит к увеличению потери кислоты, которое изменяется от 8,7 до 34,2% соответственно. При дальнейшем нагревании реакционной массы в интервале температур от 600 до 700°C начинается резкое повышение потери кислоты, что связано с термическим разрушением образовавшегося сернокислого алюминия.

Для предотвращения потери кислоты авторами работы [88] был предложен новый метод сульфатизации. При данном способе полученный спек, имеет высокую прочность и пористость, которые облегчают процесс водной обработки для отделения растворимых солей и твёрдого остатка.

Согласно мнению авторов работ [89 – 90] каолиновая глина имеет тетраэдрическую структуру, в центре которой расположен катион кремния, а также октаэдрическую структуру с катионом алюминия.

### 1.3. Переработка глинозёмсодержащих руд солянокислотным способом

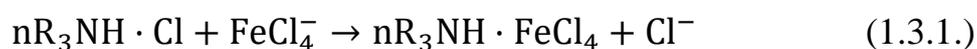
Переработку глинозёмсодержащих руд с применением соляной кислоты эффективно использовали в 80-х годах двадцатого века. Авторы работы [91] для разрушения минералов глинозёмсодержащих руд проводили исследование в Соединенных Штатах Америки. Для проведения изучения были применены следующие руды:

- каолиновые глины, добываемые компанией Thiele Kaolin Co., находящейся в Штате Джорджия (глинозём – 43 мас.%, кремнезём – 51,8 мас.%).
- анортозиты хребта Ларами, находящегося в Штате Вайоминг (глинозём – 29,3%, кремнезём – 51,8%).

Процесс разложения прокалённой каолиновой глины проведён при температуре 105°C, при продолжительности 60 мин. и концентрации HCl – 26% [92]. Для разрушения молекул анортозитов была использована трёхэтапная схема. Данный процесс длился до 6 часов, каждая стадия охватывала по 120 мин. При температуре 105°C, концентрации соляной кислоты 20%, добавлении фтор-иона (F/Al равно 0,27), степень выхода оксида алюминия достигает до 95% [93].

Для получения глинозёма учёными г. Сан-Исидро, Аргентина было проведено исследование красных почв, которые содержат до 28% оксида алюминия и 37% оксида кремния. Оптимальными параметрами при разрушении минерала являлись следующими:  $C_{HCl}$  – 6M;  $D_{HCl}$  – 150% от стехиометрии;  $t$  – 103°C;  $\tau$  – 3 час. При данных условиях степень извлечения  $Al_2O_3$  в растворе достигает 70%. С помощью трибутилфосфата (ТБФ) проводили очистку кислых алюмосодержащих растворов от соединений железа (III). Выпариванием проводили процесс кристаллизации  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ . Далее полученный продукт подвергался кальцинации при 800°C. При этом был получен глинозём, чистота которого составляла 98,3% [94].

Учёными Великобритании был исследован процесс получения глинозёма из золы восьми угольных шахт [95]. В составе данного сырья содержатся следующие компоненты: оксид алюминия 25-28%, оксид кремния – 54-60%, оксид железа – 4-16%. Для повышения эффективности процесса разрушения минерала предварительно провели дегидратирующий обжиг золы при температуре 600-850°C. Данный процесс проводится в печи кипящего слоя, в котором одновременно зола измельчается, и степень извлечения  $Al_2O_3$  повышается от 65 до 83%. Процесс кислотного разложения провели согласно следующим оптимальным параметрам: концентрация соляной кислоты – 6М; температура разложения – 105°C; продолжительность процесса – 7 часов [96, 97]. Было установлено, что при добавлении 0,68 М фтор-ионов и понижении концентрации кислоты до 3 моль, а также при температуре 105°C и продолжительности процесса до 5 часов степень выхода оксида алюминия в раствор резко повышается и достигает максимума до 99% [98]. Используя способ экстракции с аламин 336, было проведено обезжелезивание раствора [99], которое протекает согласно следующей реакции:



где  $n$  – участвующее в реакции число молей реагента ( $n=1,3$ ).

При данном технологическом режиме степень выхода железа составляет 99,6% [100]. Но важно отметить, что дальнейшее изучение с целью получения  $Al_2O_3$  не проведены.

Дальнейшее расширение сернокислотного метода переработки началось в середине 2000-х годов. Данный второй этап связан с расширением исследований в области коррозионно-устойчивых материалов, в том числе Ta, Nb и Zr [101, 102]. Солянокислотным способом была исследована переработка анортозитов в компании Nordic Mining в 2009 году [103]. Согласно исследованиям компании Bilfinger Industrial Services, которые были проведены в 2013 г., при солянокислотном разложении степень выхода  $Al_2O_3$  в раствор достигается до 96%.

При проведении данного исследования образуется  $\text{CaCO}_3$ , который является побочным продуктом. Также было проведено исследование по переработке каолиновых глин Западной Австралии с применением соляной кислоты. Так как содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в составе каолиновых глин очень низкое (0,1 – 0,5%), то при солянокислотной переработке можно получить глинозём, имеющий чистоту 99,98% [104].

Был изучен процесс получения глинозёма из каолиновых глин города Квебек, находящегося в Канаде, которые имеют следующий химический состав, %: оксид алюминия – 22,6; оксид кремния – 53,9 [105]. А также исследование аргиллита, данного месторождения, в котором содержание глинозёма составляет 21,01%, а кремнезёма 51,01% [106]. Оптимальные параметры, а также различные процессы данной технологии являются следующими:

- 1) предварительный обжиг глины ( $t=550\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\tau=1-2$  час);
- 2) солянокислотная переработка ( $C_{\text{HCl}}=20\%$ ;  $T:Ж=1:10$ ;  $t=100-110\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\tau=5-7$  ч);
- 3) обезжелезивание экстракцией с применением диэтилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК);
- 4) получение  $\text{Al}(\text{OH})_3$  экстракцией с бис (2,4,4- триметилпентил) фосфиновой кислотой (Cyanex™ 272);
- 5) кальцинация  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ( $t=800-1200\text{ }^\circ\text{C}$ ).

С целью получения глинозёма в 2015 году был построен мини-завод для проведения опытно-промышленных испытаний, мощность которого для получения  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , составляла 3 т/сутки [107].

Компания China Shenhua Energy, начиная с 2016 года, является одним из крупнейших заводов по выпуску глинозёма солянокислотным методом. Для отделения глинозёма из золы углей ТЭС в Монголии был запущен опытно-промышленный завод в 2011 году, производительность которого составляла 11 т/сутки. Данная солянокислотная технология получения глинозёма имеет следующие основные пределы:

- 1) магнитная сепарация (напряжение магнитного поля  $H=15000-17500$  Гс);
- 2) кислотное разложение и фильтрация ( $C_{(HCl)}=20-30\%$ ,  $T:Ж=1:4,5,6$ ,  $t=130-150^{\circ}C$ ,  $\tau=1,5-2,5$  час);
- 3) дополнительное обезжелезивание раствора сорбцией стироловыми или акриловыми смолами (D001, 732, 742, 7020H, 7120H, JK008 и SPC-1);
- 4) кристаллизация хлорида алюминия;
- 5) термическое разложение ( $T=950 - 1100^{\circ}C$ ,  $\tau=1-4$  час).

Полученный глинозём по солянокислотной технологии имеет следующий химический состав:  $Al_2O_3 - 99,2\%$ ,  $SiO_2 - 0,018\%$ ,  $Fe_2O_3 - 0,002\%$ ,  $Na_2O - 0,06\%$ , п.п.п. –  $0,7\%$  [108].

#### **1.4. Кислотное разложение низкосортных глинозёмсодержащих руд Таджикистана**

В Таджикистане тоже существуют огромные месторождения глинозёмсодержащих руд, однако они по сравнению с месторождениями других стран низкосортные. Разработке данных руд кислотным разложением посвящён ряд научных работ [109-122] с целью получения глинозёма, коагулянтов – хлорида алюминия и сульфатов, а также сырья для производства фарфоро–фаянсовых изделий.

Авторы работы [109] исследовали выделение глинозёма разложением каолина серной кислотой до дегидратирующего обжига и после обжига. Данный процесс проводится при различных условиях, таких как температура, продолжительность процесса и концентрация серной кислоты. С целью выяснения уравнения первого порядка была изучена кинетика протекания взаимодействия серной кислоты с компонентами состава каолиновых глин. При изучении кинетики процесса сернокислотного разложения была определена величина энергии активации, которая составляла  $67,4$  кДж/моль.

В производственных условиях кислотного разложения метакаолинита влияющим технологическим параметром является размер фракции. Следовательно, в ряде работ был изучен размер фракций от 2 до 9,5 мм при кислотной обработке. Данный процесс был проведён при оптимальных условиях. В ходе проведения процесса было выяснено, что скорость разложения контролирует химический процесс и прямо пропорциональна диаметру частиц. Также важно отметить, что скорость разложения лимитируется не только диффузией через пористый слой сырья.

В работе [110] указаны результаты проведённых работ по изучению спекания нефелинов Турпи с использованием серной кислоты и выявлены оптимальные параметры технологического процесса: температура процесса спекания – 150-200°C; длительность процесса – 110-120 минут; концентрация серной кислоты – 45-55%; дозировка серной кислоты – 140% от стехиометрии.

Авторами работы [111] был разработан ряд технологий для разрушения минерала нефелина серной кислотой, при котором образуются алюмокалиевые и алюмонатриевые квасцы. Сущность разработанной технологии заключается в извлечении алюмонатриевых и калиевых квасцов, которые спекают совместно или отдельно при температуре 1000 – 1200°C в присутствии восстановителя, угля. При данной технологии в составе спека образуются глинозём, сода и поташ.

Х. Сафиевым и рядом авторов выявлено взаимодействие нефелиновых сиенитов и составляющих их минералов с минеральными кислотами. Также определены оптимальные технологические параметры сернокислотного и солянокислотного разложения нефелиновых сиенитов.

Авторами исследований [112-121] выявлены оптимальные условия предварительной механической активации нефелиновых сиенитов солянокислотным разложением. При этом одновременно можно извлечь компоненты, такие как: глинозём, калий и натрий, выход которых достигает почти 90-100 мас%, а также можно выделить кремний в виде гидросиликагеля. Состав исходных нефелиновых сиенитов, а также продуктов при

сернокислотном и солянокислотном разложении были определены рядом физико-химических методов, такими как дифференциально-термическими анализами, рентгеноструктурным и кристаллооптическими методами.

Для получения глинозёма из нефелиновых сиенитов учеными в работах [116, 120–121] был приведён двухстадийный способ переработки. На первом этапе было изучено разложение нефелина серной кислотой, в результате которого образуется ряд солей сульфатов, такие как сульфаты натрия, калия и кальция. Согласно второй стадии, твёрдый остаток после сернокислотного разложения подвергается солянокислотной переработке. На втором этапе образуются хлориды алюминия, железа и полевошпатовые материалы.

Кроме того, был изучен кинетика процессов двухэтапного разложения нефелиновых сиенитов. При исследовании было определено, что полученные кинетические кривые хорошо описываются уравнением Ротиняна – Дроздова. Было установлено, что сернокислотное разложение нефелиновых сиенитов ограничивается кинетическими факторами равным  $E = 35,7$  кДж/моль. А при увеличении содержания свободного кремнезёма и геля кремневой кислоты в реакционной массе диффузионные факторы составляют  $E = 5,2$  кДж/моль. Кроме того, было выявлено, что солянокислотный переработка твёрдого остатка, полученного после сернокислотного разложения, ограничивается диффузионными факторами равными  $E = 5,9$  кДж/моль.

Авторами работы [122] были изучены эффективные способы разложения нефелиновых сиенитов методом двухэтапного разложения сырья с применением серной, азотной и соляной кислот, в результате которого были получены сульфаты калия, натрия, кальция и их нитраты, а также хлориды алюминия и железа.

Определены оптимальные параметры кислотного разложения сырья и переработки промежуточных продуктов и, в том числе, оптимальные технологические процессы. Для доказательства результатов полученных данных были проведены физико-химические анализы с использованием

рентгенофазового, дифференциально-термического, кристаллооптического и силикатного методов анализа.

### **1.5. Заключение по литературному обзору и выбор направления исследований**

При анализе научной литературы по переработке высококремнистого алюминийсодержащего сырья, такого как нефелины, каолины, алуниты и другие, были изучены возможности применения подходящих способов переработки для выделения коагулянтов, различных соединений, а также глинозёма для получения металлического алюминия.

Как выяснилось из литературного обзора, для переработки низкосортных алюминийсодержащих руд Республики Таджикистана с целью выделения полезных компонентов более целесообразными являются нефелиновые сиениты, сиаллиты, алуниты и каолиновые глины.

В результате проведения поиска среди научной литературы выяснено, что в Таджикистане присутствует много глинозёмсодержащих месторождений, которые имеют огромные запасы. В число этих месторождений входят каолиновые глины месторождения «Зидды» Варзобского района и ставролит – мусковитовые сланцы Курговадского месторождения, находящегося на Западном Памире. Эти месторождения расположены в благоприятных и легкодоступных местах, которые экономически целесообразны для получения глинозёма.

В настоящее время в Яванском районе действует завод по производству серной кислоты, поэтому переработка местных низкокачественных глинозёмсодержащих руд серной кислотой даёт возможность получить ценный продукт, как сульфата алюминия, а с последующей его переработкой можно получить гидроксид алюминия и глинозём, которые являются исходным сырьём при производстве фтористых солей ООО «Талко Кемикал» и производства алюминия ГУП «Талко».

Таким образом, было планировано проведение исследования в нижеприведённых направлениях:

- определение состава местных глинозёмсодержащих руд каолиновых глин Зиддинского месторождения и ставролит – мусковитовых сланцев Курговадского месторождения физико-химическими методами;

- проведение спекания местного глинозёмсодержащего сырья сернокислотным способом, который обеспечивает получение ряда полезных компонентов при различных физико-химических параметрах;

- выявление оптимальных параметров при водной обработке сульфатизированного спека на степень извлечения сульфата алюминия;

- проведение термодинамических расчётов и установления механизма протекания процессов при получении сульфата алюминия.

## ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАОЛИНОВЫХ ГЛИН И СТАВРОЛИТ – МУСКОВИТОВЫХ СЛАНЦЕВ ТАДЖИКИСТАНА

### 2.1. Методика проведения анализов

Для проведения процесса сульфатизации глинозёмсодержащих руд был использован собранный лабораторный реактор из нержавеющей стали и обратный холодильник для конденсации испаряющихся сернистых газов, а также электрическая плитка для нагревания.

Процесс водяной обработки сульфатизированного спека проводился в реакторе с термостатом и механической мешалкой. Метод проведения процесса сульфатизации и водной обработки сульфатизированного спека является следующей: в фарфоровом тигле помещается 10 г глинозёмсодержащей руды и смешивается с серной кислотой, взятой согласно стехиометрическому расчету. Полученная масса спекается при температуре 250-280°C. После сульфатизации твёрдая масса измельчается и подвергается водной обработке. Растворившиеся соли сульфатов после водной обработки, которые являются в основном сульфатами алюминия и железа, отделяются от твёрдой части фильтрацией.

Содержание глинозёма в сульфатсодержащем растворе определяется титриметрическим методом. При применении комплексонометрического метода анализа применяется трилон Б, т.е., динатриевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты (ЭДТА). Содержание алюминия в растворе определяется согласно следующей методике: отбирают 10-25 мл сульфатсодержащего раствора, наливают в колбу ёмкостью 500 мл. Затем приливают 20 мл трилон Б и объём раствора доводят до 100 мл дистиллированной водой, а также добавляют 3-5 капель индикатора фенолфталеина. После добавляют аммиак до появления розовой окраски и

добавлением соляной кислоты с соотношением 1:1 устраняют окраску. Далее в раствор приливают 20 мл натрия уксуснокислого и 5 мл индикатора ксиленового оранжевого.

Полученный раствор титруется с ранее приготовленным раствором нитрата цинка. При титровании желтая окраска раствора превращается в розовую. Затем приливают 40 мл раствора фторида натрия, 4%-ной концентрации. Раствор кипятят в течение 2 – 3 минут. В процессе кипячения раствор, имеющий розовую окраску, опять превращается в жёлтый. Теперь горячий раствор охлаждают и титрируют 0,1 н раствором нитрата цинка до превращения желтой окраски в розовую. Далее измеряют объём  $Zn(NO_3)_2$  и по следующей формуле определяется содержание оксида алюминия в растворе:

$$\%Al_2O_3 = \frac{T \cdot V \cdot P}{H} \cdot 100, \quad (2.1.1.)$$

где: Т – титр  $Zn^{2+}/Al_2O_3$ , V – объём израсходованного количества  $Zn(NO_3)_2$  на обратное титрование; P – разведение; H – навеска.

Присутствие железа в растворе определяется согласно следующей методике: для окисления железа двухвалентного до трёхвалентного из анализируемого раствора отбирают 20 мл сульфатсодержащего раствора и приливают в колбу, объёмом 500 мл, добавляют по каплям  $HNO_3$  и кипятят. К кипящему раствору приливают 100 мл дистиллированной воды и для изменения окраски бумаги конго в сиреневый цвет добавляют водный раствор аммиака, также нейтрализовав кислоту. Далее в раствор добавляют несколько капель сульфосалициловой кислоты и для устранения бледно-розовой окраски титруют раствором трилона Б. Таким образом, по следующей формуле определяют содержание железа в растворе:

$$\%Fe_2O_3 = \frac{T \cdot V \cdot P}{H} \cdot 100 \quad (2.1.2)$$

где: Т – титр трилона Б по  $Fe_2O_3$ ; V – объём трилона Б, пошедшего на титрование; P – разведение; H – навеска.

С помощью пламенного фотометра марки ПФМ-1 определяют присутствие натрия, калия и кальция в сульфатсодержащем растворе и их количества рассчитывают по калибровочному графику.

В данной диссертационной работе применяли разные химические и физико-химические анализы, такие как рентгенофазовые и титриметрические. Физико-химические составы исходных материалов и полученных продуктов на их основе определяли на установке «Дрон – 2,0» с  $\text{Cu}_\alpha$ .

## **2.2. Описание каолинитсодержащего сырья месторождения «Зидды»**

По данным геологических исследований Республики Таджикистан запасы угля месторождения «Зидды» составляют 227 млн. тонн, а каолиновых глин более 50 млн. тонн. Поэтому Зиддинское месторождение является источником угля, огнеупорных материалов и глинозёмсодержащего сырья.

Угли месторождения «Зидды» и глинистая часть относятся к юрскому осадочному комплексу мезозойского отложения. На берегах реки Сангальт на двух сторонах обнажено месторождение протяженностью от двух до трёх километров. Запас угленосной толщи на левом берегу реки составляет 120м, а на правом – 50м.

Также исследовались угленосные разрезы карьеров, открытых для добычи угля на южной стороне р. Сангальт. Длина открытого месторождения составляет более сорока метров. Из этого участка послойно были отобраны полторы десятка проб глины и углей. Все пробы, отобранные для анализа, подвергались измельчению на лабораторной щековой дробилке (менее 0,05мм) в шаровой мельнице. Далее измельчённые пробы подвергались химическому анализу.

Данные, полученные при химическом анализе представительных проб глины, углистых пород и золы углей месторождения «Зидды», приведены в табл.2.2.1:

**Таблица 2.2.1.** – Химический состав технологических проб глинистых пород, угольной золы и углистых аргиллитов месторождения «Зидды».

№ п/п	Пробы	Содержание основных компонентов, мас.%						Сумма, мас.%
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	п.п.п	
1.	Каолиновая глина	37,98	0,41	48,02	2,11	1,10	13,01	102,63
2.	Аргиллит	22,02	1,49	65,12	3,02	1,33	8,99	101,97
3.		23,99	4,98	56,03	1,71	0,79	10,01	97,51
4.		26,00	3,03	56,62	2,39	1,85	9,05	98,94
5.		28,99	1,04	57,98	2,01	1,20	6,90	98,12
6.	Алевролит крупнозернистый	12,98	1,00	74,02	2,71	2,01	5,03	97,75
7.		9,02	0,71	82,75	1,08	0,73	3,22	97,51
8.	Алевролит мелкозернистый	18,04	1,12	68,01	2,32	1,83	8,12	99,44
9.		17,36	2,34	73,06	2,13	1,16	4,33	100,38
10.		22,61	1,39	61,02	1,62	1,20	8,09	95,93
11.	Песчаник мелкозернистый	7,02	0,69	85,02	0,91	0,59	3,41	97,64
12.		9,21	1,62	81,01	1,90	1,19	4,02	98,97
13.	Зола угля (16,0 мас% пробы)	37,02	7,01	45,61	7,11	3,03	-	99,78
14.	Зола угля (36,9 мас% пробы)	34,01	5,92	48,08	8,01	3,21	-	99,23
15.	Зола углистого аргиллита (76,0 мас% пробы)	32,71	3,00	55,21	6,17	2,73	-	99,82

Для определения огнеупорности глины по химическому составу было применено уравнение Шуэна:

$$t^{\circ}\text{C} = \frac{360 + \%Al_2O_3 - (\%Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O)}{0.228}$$

Рассчитанные значения огнеупорности каолинового сырья, углистых пород и золы угля приведены в табл.2.2.2.

**Таблица 2.2.2.** – Огнеупорность и химический состав прокалённых глинистых пород месторождения «Зидды»

№ п/п	Пробы	Содержание основных компонентов, мас%						Огнеупорность, °С
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Σ	
1.	Каолиновая глина	43,98	0,51	53,99	2,29	1,33	102,01	1769
2.	Аргиллит	23,99	2,01	70,97	3,02	1,51	101,5	1651
3.		28,01	3,39	62,02	1,79	0,87	96,08	1662
4.		28,05	3,20	61,01	2,81	1,75	96,82	1658
5.		31,21	1,11	62,09	2,23	1,31	97,95	1696
6.		Алевролит	14,01	1,02	76,98	2,73	2,05	96,79
7.	крупнозернистый	9,41	0,81	84,97	1,09	0,81	97,09	-/-
8.	Алевролит мелкозернистый	19,18	1,19	72,98	3,01	1,97	98,33	1628
9.		18,02	2,51	76,01	2,09	1,31	99,94	1633
10.		24,60	1,51	65,99	1,71	1,56	95,37	1658
11.	Песчаник мелкозернистый	7,02	0,81	88,02	0,83	0,55	97,23	не определено
12.	Зола угля (с зольностью 16,0 %)	37,01	6,81	46,04	7,61	2,52	99,99	16,61
13.	Зола угля (с зольностью 36 %)	34,10	5,52	48,01	7,96	3,22	98,81	16,51
14.	Зола углистого аргиллита (с зольностью 76,0 %)	31,98	2,65	54,98	6,33	2,75	98,69	16,71

Как видно из результатов химического анализа состава, глинистые породы по содержанию оксида алюминия в соответствии с требованиями ГОСТ 9169-75 подразделяются на полукислые, с содержанием глинозёма (мас.%) от 14 до 28, и основные – оксид алюминия (мас.%) более 28. А по количеству оксида железа, к низким (мас.%) -не более 0,1 и к средним (мас.%) -до 3.

По размокаемости каолиновые глины Зиддинского месторождения относятся к сухарному типу (алевролит, аргиллит и углистые аргиллиты). Каолинитовая порода подвергалась измельчению до размера частиц менее 0,5мм и обрабатывалась трёхпроцентным раствором соляной кислоты. При

дезинтеграции в воде из суспензии аргиллита были получены фракции следующих размеров: от 0,1мм до0,5; от 0,05 до 0,1мм и менее 0,01мм.

Максимальное содержание оксида алюминия в аргиллите составляет 24,05% (табл.2.2.3).

**Таблица 2.2.3.** – Размер частиц пород Зиддинского месторождения после измельчения до 0,5мм и обработки в 3%-ной соляной кислоте.

№ п/п	Наименование Породы	Размеры частиц и их выход , мас. %			Содержание Оксида алюминия, мас. %
		0,5-0,1 мм	0,1-0,05 мм	< 0,01 Мм	
1.	Аргиллит	7,1	47,1	46,1	24,06
2.	Алевролит крупнозернистый	65,6	16,1	18,6	13,76
		66,2	18,1	16,1	9,36
3.	Песчаник мелкозернистый	60,6	26,2	13,3	6,95

Согласно ГОСТу 9169-75 к фракции менее 0,01 мм относятся 30% алевролитов, которые являются низкодисперсными, а аргиллиты с содержанием этого размера частиц от 30 до 60%, относятся к грубодисперсным глинам.

Результаты ситового обогащения песчаных пород свидетельствуют, что они до 80% состоят из зёрен размером более 0,1мм, являющихся кварцем, и содержащими до 98% оксида кремния (табл.2.2.4). Области применения кварца разнообразны, но с указанным качеством можно рекомендовать в качестве сырья в стекольной, фарфоро – керамической отраслях производства.

**Таблица 2.2.4.** – Минералогический и фракционный состав глинистых пород Зиддинского месторождения

№ п/п	Наименование Породы	Размер частиц и их выход, мас%		Размер фракций и их минералогический состав	
		> 0,1 мм	<0,1 мм	>0,1 мм	<0,1 мм
1.	Песчаник мелкозернистый	80	20	кварц > 95%	гидрослюда + каолин
2.	Алевролит крупнозернистый	76	24	кварц > 95%	гидрослюда + каолин

При проведении ситового разделения пород и наблюдении под микроскопом полученных фракций определено, что глинистые породы отощены естественным образом и пригодны в качестве сырья для получения полукислых и шамотных огнеупорных материалов без обогащения.

По содержанию оксида алюминия (33-37%) углистые алевролиты и угольная зола рекомендуются к использованию в фарфоровой промышленности или как сырье для получения глинозёма.

С восточной стороны месторождения «Зидды», из надугольного слоя аргиллитов, отобрана проба глины в количестве 0,3 т для проведения испытания в составе огнеупорных кирпичей. Результат химического анализа отобранной партии глины показывает, что содержание глинозёма составляет 26 – 28 мас%.

Отобранную пробу подвергали измельчению с помощью щековой дробилки и шаровой мельницы. Полученную технологическую пробу просеивали через сито с размером отверстий 0,5 мм и добавили воду с целью получения глинистой массы.

После шихтовки полученной массы и шамотной крошки были получены опытные партии по изготовлению огнеупорных изделий. Данные опыты были проведены согласно требованиям ТУ 48-0126-24-2001 и ТИ 48-0126-87-02-05 на базе участка производства огнеупорных и строительных материалов ГУП «ТАЛКО».

Огнеупорные изделия составляли из каолиновой глины Зиддинского месторождения. Количество шамотной крошки в составе шихты составило 30%, а содержание глины 50%.

Изготовление экспериментальных кирпичей производилось полусухим способом на прессе с давлением  $170 \text{ кгс/см}^2$  в специальной пресс-форме. Влажность исходной массы 8-10%. Было спрессовано сто штук кирпичей, Сушка производилась отходящим теплом туннельной печи в течение 5-6 суток при температуре 60-70 °С. Полученные сухие кирпичи подвергали обжигу при температуре 1200°С в туннельной печи. Обожжённые готовые кирпичи имеют бежево-коричневый цвет, не имеют дефектов и по размеру соответствуют требованиям нормативных документов. Для определения физико- химических характеристик по ГОСТ 390-96 были отобраны шесть штук экспериментальных кирпичей. Контроль показателей качества проводился для полукислых и шамотных огнеупорных изделий.

Экспериментальные кирпичи, приготовленные из глины Зиддинского месторождения, относятся к шамотным кирпичам марки ША, первой категории (табл. 2.2.5).

Как видно из данной таблицы, процентное содержание оксида алюминия в составе термостойких кирпичей марки ША, первой категории составляет от 35 до 38%. Исходя из этого, их можно применять в качестве футеровочного материала цокольной части электролизёров алюминиевого производства.

**Таблица 2.2.5.** – Физико-химические показатели экспериментальных кирпичей, полученных из глин месторождения «Зидды» и шамотной крошки

Показатели Качества	Требования ГОСТ 390-96						Экспериментальные кирпичи с содержанием глины, мас%	
	высшая категория качества			первая категория качества			30	50
	ША	ШБ	ПБ	ША	ШБ	ШВ		
Массовая доля $Al_2O_3$ (мас%), не менее	33	30	-	30	28	28	42,22	33,55
Массовая доля $SiO_2$ (мас%)	не регл.	не регл.	67-85	-	-	-	53,10	58,43
Огнеупорность, °С	1730	1670	1670	1730	1670	1630	1714	1714
Пористость открытая (%), не более: I – подгруппа: II – подгруппа:	23 -	23 -	21 -	24 30	24 30	- 30	25,2 -	20 -
Предел прочности при сжатии (МПа), не менее: I – подгруппы: II – подгруппы:	23 -	23 -	20 -	20 15	20 13	- 13	25,2 -	51,3 -

В связи с тем, что оксид алюминия в составе каолиновых глин Зиддинского месторождения содержится от 20 до 28%, то его можно использовать в качестве исходного сырья для получения глинозёма.

С применением способа отмачивания в воде глинозёмсодержащего сырья месторождения «Зидды», был получен каолиновый концентрат с содержанием оксида алюминия до 36 мас.%, при этом выход концентрата составляет до 80 мас% от количества исходной руды [123,124].

### 2.3. Ставролит – мусковитовые сланцы месторождения Курговад и их геологическая характеристика

Изучена в лабораторных условиях технология получения оксида алюминия из состава ставролит-мусковитовых сланцев Курговадского месторождения Горно-Бадахшанской автономной области (ГБАО) Республики Таджикистан. Химический состав исходной породы отражён в табл. 2.3.1.

**Таблица 2.3.1.** – Химический состав метаморфических пород Шодакской свиты нижнепротерозойского возраста - PR<sub>1</sub>Sd (месторождение «Курговад»)

Название пород	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	П.П.П
Слюдистые кварциты	<u>69,3-85,7</u>	<u>7,5-14,8</u>	<u>0,4-0,8</u>	<u>2,9-6,1</u>	<u>0,5-2,3</u>	<u>0,3-2,6</u>	<u>0,8-3,7</u>	<u>0,7-2,1</u>	<u>0,7-2,2</u>
	74,4	12,4	0,6	5,3	1,4	0,9	2,3	1,4	1,6
Кварц-мусковитовые сланцы	<u>65,4-69,3</u>	<u>15,5-18,6</u>	<u>0,6-1,1</u>	<u>5,1-7,6</u>	<u>1,1-2,2</u>	<u>0,2-2,1</u>	<u>2,0-3,8</u>	<u>0,9-1,8</u>	<u>1,4-3,0</u>
	67,0	16,6	0,8	6,6	1,6	0,9	3,2	1,6	2,0
Кварц-слюдистые гнейсы и сланцы (биотит-мусковитовые)	<u>51,3-68,6</u>	<u>14,3-21,0</u>	<u>0,5-1,2</u>	<u>6,1-8,9</u>	<u>1,1-3,6</u>	<u>0,3-3,3</u>	<u>1,5-4,4</u>	<u>0,6-1,4</u>	<u>1,4-3,7</u>
	63,3	17,2	0,8	7,4	2,2	1,3	3,2	0,8	2,2
Двуслюдные гнейсы и сланцы (биотит-мусковитовые с примесью ставролитов и граната (5-10%))	<u>50,1-58,7</u>	<u>20,0-27,4</u>	<u>0,6-1,3</u>	<u>7,4-12,1</u>	<u>1,6-3,4</u>	<u>0,4-2,9</u>	<u>2,8-6,2</u>	<u>1,2-2,3</u>	<u>2,0-3,7</u>
	54,9	22,1	0,9	9,3	2,4	0,9	4,4	1,8	3,0
Биотит-амфиболовые сланцы	<u>48,2-53,5</u>	<u>19,3-22,6</u>	<u>1,2-1,9</u>	<u>10,7-12,0</u>	<u>5,0-5,8</u>	<u>2,9-6,6</u>	<u>1,4-3,0</u>	<u>0,4-0,7</u>	<u>2,0-3,4</u>
	51,7	20,1	1,4	11,2	5,3	5,3	2,3	0,6	2,4
Амфибол-биотито-вые сланцы (Бузанова К.Т., 1991 г.)	<u>47,3-52,3</u>	<u>15,1-15,9</u>	<u>2,0-2,1</u>	<u>12,8-14,0</u>	<u>3,5-4,1</u>	<u>4,2-5,6</u>	<u>1,8-4,0</u>	<u>1,4-4,0</u>	<u>4,0-5,4</u>
	49,8	15,5	2,05	13,5	3,8	4,9	2,6	2,7	4,7

Примечание: В числителе приводятся пределы содержаний компонентов в отдельных типах пород, а в знаменателе – среднее их содержание.

Запасы ставролит-мусковитовых сланцев по предварительным подсчётам геологов составляют более 4 млрд. т, что представляет технологический интерес к сланцам как к алюмосиликатной руде. В состав руды входят кварц-слюдистые гнейсы, слюдистые сланцы, двухслюдистые гнейсы, сланцы с примесью ставролита и кварц-мусковитовые сланцы. Содержание этих компонентов в составе породы приведены в вышеуказанной таблице 2.3.1.

Из месторождения «Курговад» для дальнейшего изучения технологии переработки с получением глинозёма произведён отбор трёх технологических проб. После подготовки технологических проб измельчением для разделения тяжёлой и лёгкой фракций применили способ промывки пробы на геологическом лотке и на гравитационном столе.

Из десяти кг массы исходной руды промывкой на геологическом столе было выделено 0,2-1,2кг тяжёлой фракции и 8,5-9,0 кг лёгкой фракции. При промывке такого же количества исходной руды на гравитационном столе извлекли 0,3-0,9кг тяжёлой и 8,7-0,9кг лёгкой фракции.

При наблюдении выделенной тяжёлой части под биноклем обнаружено, что она состоит из: ставролита, биотита, ильменита и в виде примесей встречаются: дистен, рутил, гранат и др.

Лёгкая фракция породы в основном состоит из: мусковита, кварца, биотита и глинистых минералов.

Для более детального изучения тяжелая и легкая фракции подвергались ситовому разделению и магнитному и электромагнитному обогащению. Далее в зависимости от размера зёрен каждую фракцию разделяли на магнитную и немагнитную части. Глинозёмсодержащие минералы определялись по химическому анализу каждой фракции. В табл. 2.3.2. приведены результаты по трем технологическим пробам.

**Таблица 2.3.2.** – Содержание  $Al_2O_3$  в основных породообразующих минералах технологических проб, отобранных из метаморфических пород Баршитской серии – PR<sub>1</sub> (месторождение «Курговад»)

№ и масса техн. пробы	Название породы	Содержание $Al_2O_3$ в породе, мас. %	Минералогический состав	Выход фракции, %	Содержание $Al_2O_3$ в минералах, мас. %	Распределение $Al_2O_3$ в минералах, мас. %
№1, 10 кг	Ставролит-кварц-мусковитовый сланец	26,4	ставролит мусковит биотит кварц минералы примеси (дистен, гранаты, пироксены и др.)	9,8 60,0 10,0 18,0 2,2	50,24 34,17 16,64 0,56 42,90	17,5 72,8 5,9 0,4 3,4
	Среднее на породу:	26,4		100	28,13	100
№2, 10 кг	Кварц-мусковитовый сланец	21,9	Мусковит биотит кварц минералы примеси (ставролит, гранаты, пироксены и др.)	54,6 11,3 32,0 1,8	30,05 23,10 1,31 36,58	81,66 13,00 2,07 3,28
	Среднее на породу:	21,9		100	20,09	100
№3, 10 кг	Кварц-биотит-мусковитовый сланец	18,6	Мусковит биотит кварц минералы примеси (ставролит, гранаты и др.)	38,0 21,9 34,0 5,6	29,50 22,63 0,76 39,26	60,26 26,64 1,39 11,80
	Среднее на породу:	18,6		100	18,6	100

В результате проведённых исследовательских работ выяснилось, что до 80% глинозёма находится в составе мусковитовых сланцев, а в составе ставролитов 10-17% оксида алюминия от валового содержания глинозёма в составе исходной породы, и остальное количество глинозёма входит в состав

биотита. В связи с этим кварц-мусковитовые и ставролит-кварц-мусковитовые сланцы и гнейсы являются основной рудой для получения оксида алюминия.

В результате гравитационного и магнитного способов обогащения выявлено, что из состава породы можно выделить до 60% концентрата мусковита, являющегося, в свою очередь, основным носителем глинозёма в составе исходной руды [125,126].

# ГЛАВА III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ И ГЛИНОЗЁМА ИЗ КАОЛИНОВЫХ ГЛИН СЕРНОКИСЛОТНЫМ МЕТОДОМ

## 3.1. Термодинамика процесса переработки каолиновых глин методом сульфатизации

Основным сырьём для производства глинозёма являются высококачественные низкокремнистые бокситы, которые отсутствуют в Таджикистане, что обуславливает импорт данного сырья. Однако, перевозка глинозёмсодержащего сырья из-за рубежа требует значительных материальных затрат и ведёт к увеличению себестоимости получаемого продукта. Поэтому использование низкокачественного отечественного сырья, имеющего огромные запасы и доступность местоположения для добычи, даёт возможность реализовывать сернокислотную технологию производства глинозёма, учитывая, что в Республике Таджикистан функционирует предприятие по производству серной кислоты.

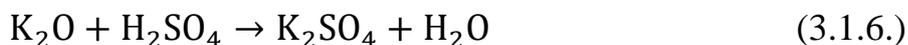
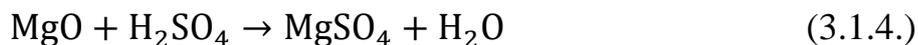
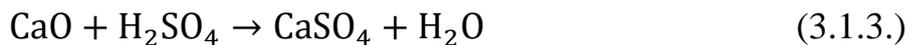
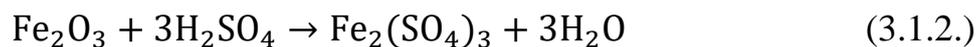
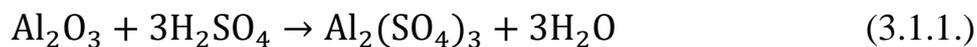
Возможность осуществления селективного разделения труднорастворимого в кислотах кремнезёма от глинозёма на первом технологическом переделе сульфатизации позволяет разработать технологическую схему переработки высококремнистого алюминиевого сырья.

С целью научного обоснования процессов сульфатизации и разработки технологии получения сульфата алюминия, гидроксида алюминия и глинозёма проведен расчет термодинамических параметров процесса переработки каолиновых глин, что в итоге позволит добиться значительного экономического эффекта.

В качестве исходных материалов для сульфатизации были использованы каолиновые глины месторождения «Зидды». Рентгенофазовым анализом установлено, что породообразующими минералами каолиновых

глин месторождения «Зидды» являются каолинит и кварц; химический состав исходной глины, (мас.%): SiO<sub>2</sub> - 69,4; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 21,4; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 3,2; CaO - 1,8; MgO - 0,8; Na<sub>2</sub>O - 0,6; K<sub>2</sub>O - 0,7; TiO<sub>2</sub> - 1,2.

При взаимодействии серной кислоты с составными компонентами каолиновых глин появляется возможность следующих превращений:



Для подтверждения протекания данных химических реакций была изучена термодинамика процесса сульфатизации в области температур от 323 до 573К, а также были рассчитаны константы равновесий реакций и свободная энергия Гиббса.

По уравнению Кирхгоффа проведен расчёт значений энтальпии для указанных реакций (табл. 3.1.1.). Сравнение зависимостей, наблюдаемых в табл. 3.1.1. (изменения теплоёмкости реакций от температуры) и табл. 3.1.2. (изменения энтальпии реакций от температуры), свидетельствует о сходстве влияния температуры на значения двух сравниваемых термодинамических величин, что указывает на правильность выбора возможных реакций при сульфатизации.

Проведение термодинамических расчётов при разных интервалах температур (табл. 3.1.2.) и полученные данные свидетельствуют о том, что значения  $\Delta G$  меньше нуля ( $\Delta G_{298}^0 < 0$ ) и процесс сульфатизации с образованием сульфата алюминия (реакция 3.1.1.) протекает самопроизвольно.

**Таблица 3.1.1.** – Зависимость значений энтальпии от температуры (по уравнению Кирхгоффа)

№ р-я	Коэффициент уравнения $C_p = f(T)$ , Дж/моль			Расчёт энтальпии ( $\Delta H$ ) по уравнению Кирхгофа, кДж/моль					
	A	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^{-5}$	332К	373К	423К	473К	523К	573К
1	-75,26	81,84	-76,3	-4922,42	-4924,76	-4926,89	-4928,82	-4930,55	-4932,07
2	-424,14	-40	13,9	-4933,01	-4954,91	-4976,92	-4999,02	-5021,22	-5043,52
3	-88,42	0,104	7,28	-234,58	-237,18	-239,51	-241,58	-243,39	-244,93
4	-55,26	3,43	6,52	-108,73	-111,43	-114,13	-116,81	-119,49	-122,16
5	-109,6	10,21	0,33	-401,60	-406,90	-412,19	-417,44	-422,67	-427,88
6	-55,23	83,49	-17,49	-516,53	-517,84	-518,94	-519,83	-520,51	-520,98

**Таблица 3.1.2.** – Значения термодинамических характеристик реакций, которые протекает при сульфатизации.

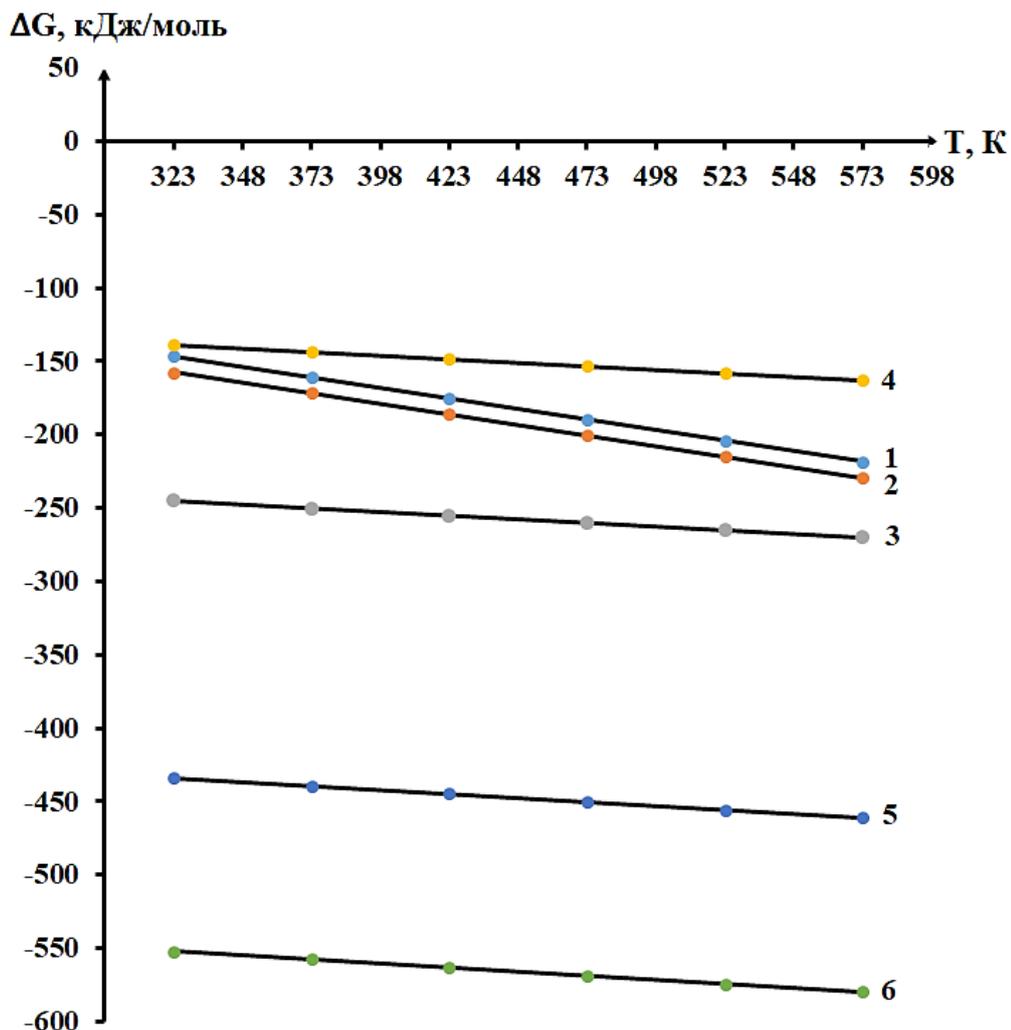
№ реакции	T = 298 K			T=323K	T=373K	T=423K	T=473K	T=523K	T=573K
	$-\Delta H$ ,	$\Delta S$ ,	$\Delta G$	$\Delta G$ ,					
	кДж моль	кДж Моль	кДж/ моль						
1.	-53,38	0,288	-139,2	-146,4	-160,8	-175,2	-189,6	-204,0	-218,4
2.	-54,28	0,2883	-140,19	-147,4	-161,8	-176,2	-190,6	-205,0	-219,4
3.	-233,19	0,0987	-242,6	-245,0	-250,0	254,9	-259,8	-264,8	-269,74
4.	-107,38	0,0967	-136,19	-138,6	-143,4	-148,3	-153,1	-157,9	-162,7
5.	-398,94	0,1084	-431,24	-433,9	-439,3	-444,7	-450,2	-455,6	-461,0
6.	-515,8	0,11164	-549,05	-551,8	-557,4	-563,0	-568,6	-574,1	-579,7

Как видно из табл. 3.1.2., значения изменений энергии Гиббса первой и второй реакций меньше нуля ( $\Delta G_{298}^0 < 0$ ), т.е. при проведении процесса сульфатизации в ходе увеличения температуры тепловые энергии данных реакций плавно уменьшаются.

В области температур 298, 323, 373, 423, 473, 523, 573К были определены зависимости изменения энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ ) от температуры

(рис. 3.1.1). Из рисунка 3.1.1. видно, что при увеличении температуры сульфатизации значения изменений энергии Гиббса протекающих реакций отрицательны и плавно уменьшаются.

Исходя из этого, полученные данные при термодинамических расчётах процесса сульфатизации каолиновых глин свидетельствуют о том, что почти все представленные реакции протекают в области температур от 323 до 573К.



**Рисунок 3.1.1.** – Зависимость изменения свободной энергии Гиббса реакций (1-6) от температуры.

### 3.2. Сернокислотный способ переработки каолиновых глин Таджикистана

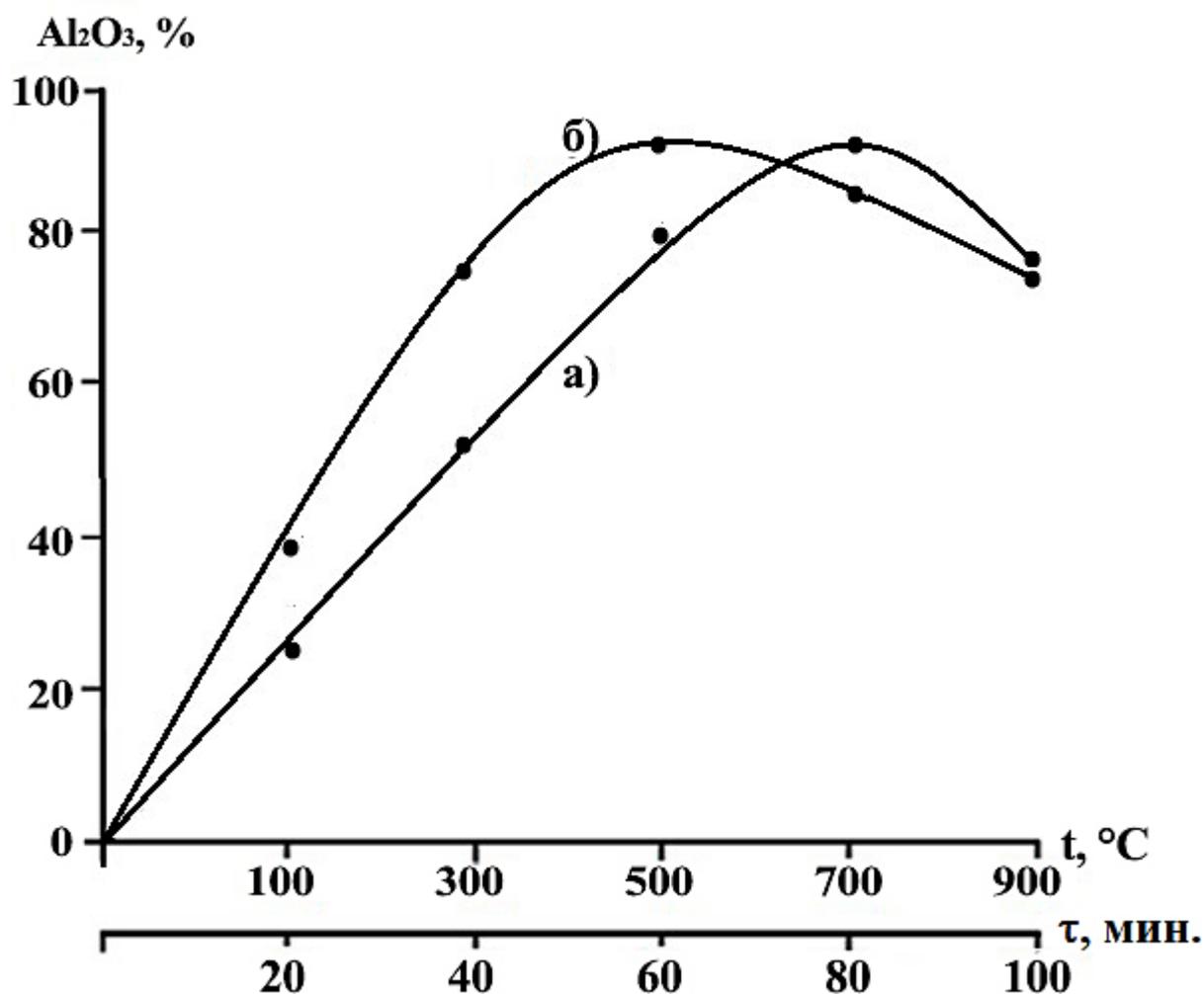
В Таджикистане (г. Яван), наряду с заводами по производству криолита и фтористого алюминия, построено предприятие по выпуску серной кислоты мощностью до 130 тыс. т/г, в связи с чем появились возможности реализации актуальных задач – переработки каолиновых глин сернокислотным способом и получения солей алюминий или глинозёма в одном промышленном комплексе.

При взаимодействии исходного каолина с 85-90%-ной серной кислотой, используемой в количестве 90-100% от стехиометрии, при температуре сульфатизации 180-200°C и продолжительности процесса 50-60 мин., степень извлечения оксида алюминия достигала 55%.

Из литературных данных известно, что до настоящего времени нет единого мнения в отношении последовательности химических превращений при обжиге каолинов, хотя изучению этого вопроса посвящено много работ. Некоторые исследователи считают, что в области температур 500-600°C, когда происходит разрушение молекулы каолинита с выделением гидроксильной воды, образуется смесь аморфных оксидов алюминия и кремния.

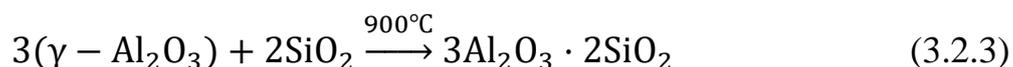
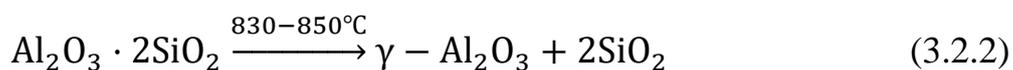
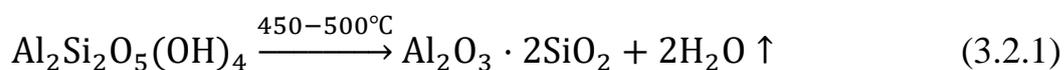
Другие авторы утверждают об образовании метакаолинита  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . В некоторых работах высказывается мнение также о получении метакаолинита, который при 930°C распадается с образованием  $\gamma$ -глинозёма и кремнезёма. При дальнейшем нагревании выше 900°C происходит образование силлиманита или муллита.

В связи с этим, был изучен процесс дегидратирующий обжиг каолиновых глин месторождения «Зидды», результаты которого представлены на рис. 3.2.1.



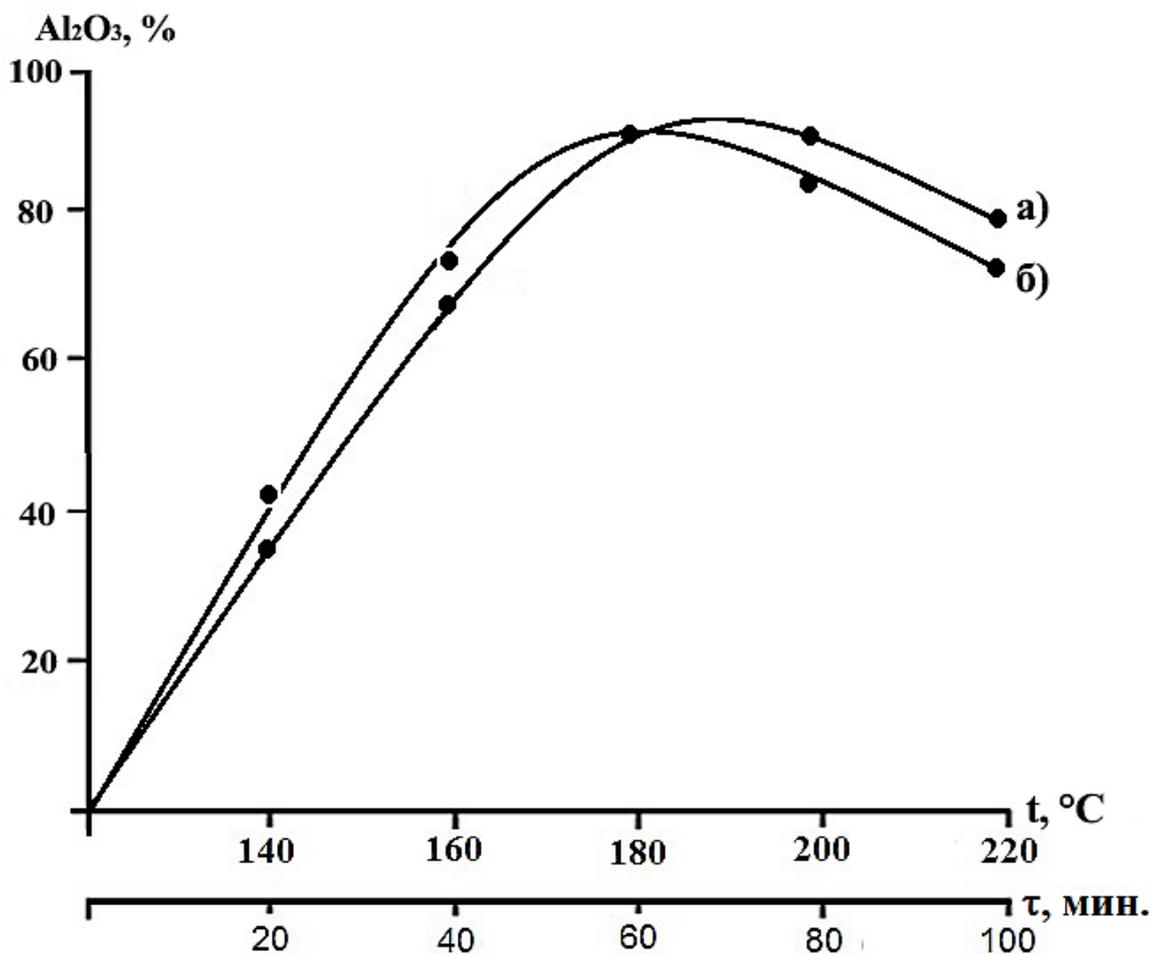
**Рисунок 3.2.1.** – Зависимость степени извлечения глинозёма от температуры (а) и продолжительности процесса (б) при дегидратирующем обжиге каолиновых глин.

При дегидратирующем обжиге каолиновых глин возможно протекание следующих превращений:



В результате проведённых исследований (рис.3.2.1) выяснилось, что при повышении температуры прокаливания до 700°C происходит удаление конституционной воды по реакции (3.2.1) и степень извлечения глинозёма достигает 90 %.

При дальнейшем повышении температуры наблюдается снижение степени извлечения глинозёма: при 800°C – 80%, а при 900°C – 73,18% (рис.3.2.1а). На наш взгляд, это связано с образованием при 850°C небольшого количества  $\alpha$ - $Al_2O_3$  и при 900°C – муллита, трудно растворимых в кислоте (по реакциям 3.2.2 и 3.2.3).



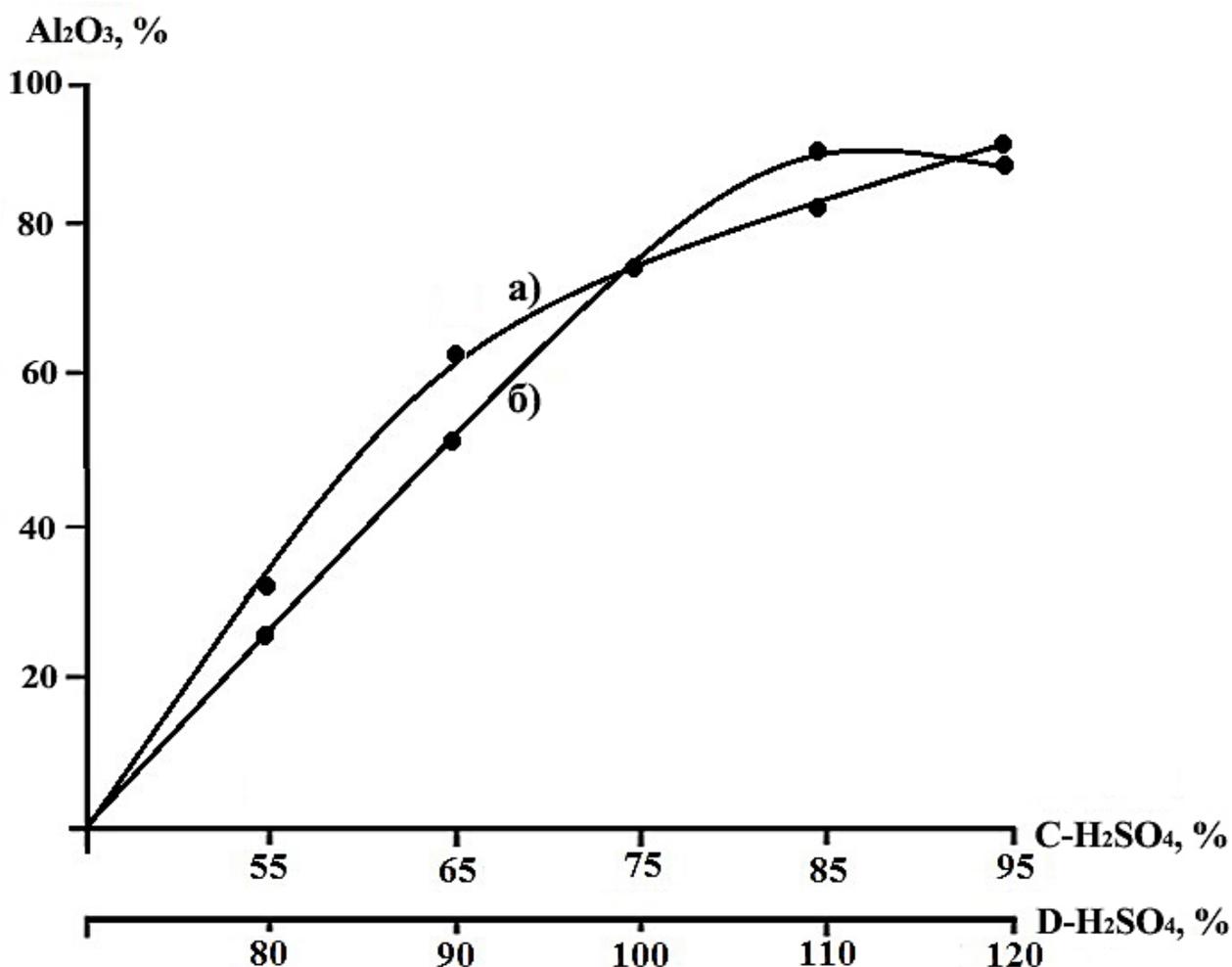
**Рисунок 3.2.2.** – Зависимость степени извлечения глинозёма от температуры (а) и продолжительности процесса (б) при сульфатизации каолина с серной кислотой.

Исследование влияния температуры сульфатизации каолиновых глин с серной кислотой, в интервале 140-220°C, при стехиометрическом соотношении компонентов в шихте показало (рис.3.2.2а), что с повышением температуры до 190°C степень извлечения глинозёма достигает 90,12%. Дальнейшее повышение температуры выше 200°C приводит к снижению степени извлечения глинозёма, что связано с разложением серной кислоты.

Изучена зависимость степени извлечения глинозёма от продолжительности процесса, которая представлена на рис. 3.2.2б.

Как видно из рис. 3.2.2б, оптимальная продолжительность процесса сульфатизации, при которой степень извлечения глинозёма достигает 90,13%, составляет 60 мин. При увеличении продолжительности процесса степень извлечения глинозёма снижается, что, очевидно, связано с испарением и разложением серной кислоты.

Особую роль на степень извлечения глинозёма при сульфатизации каолиновых глин оказывает дозировка серной кислоты (рис. 3.2.3а). Максимальное извлечение  $Al_2O_3$  (90,2%) наблюдается при дозировке  $H_2SO_4$  в количестве 110% от стехиометрии.



**Рисунок 3.2.3.** – Зависимость степени извлечения глинозёма из каолиновых глин от концентрации (а) и дозировки серной кислоты (б)

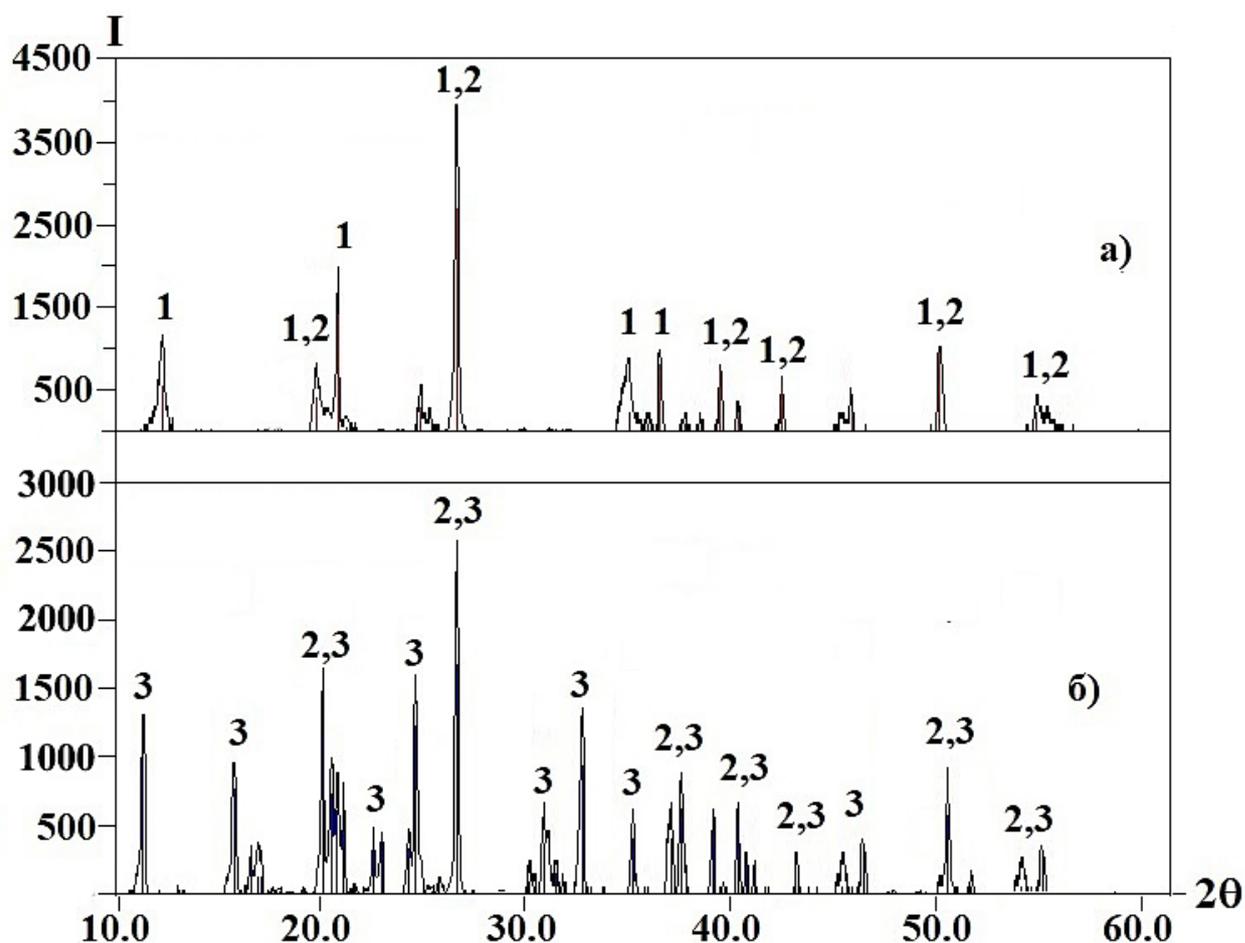
Влияние концентрации серной кислоты на извлечение  $Al_2O_3$ , при сульфатизации каолиновых глин серной кислотой, показано на рис.3.2.3б. При увеличении концентрации  $H_2SO_4$  от 55 до 95%, степень извлечения глинозёма повышается от 25.4 до 90.3%.

На основании выполненных исследований определены оптимальные параметры процесса переработки каолиновых глин с серной кислотой: температура дегидратирующего обжига – 500-700°C; продолжительность обжига – 60 мин.; температура сульфатизации – 180-220°C; продолжительность сульфатизации – 60 мин.; концентрация  $H_2SO_4$  – 98%; дозировка серной кислоты – 110% от стехиометрии, при этих условиях степень извлечения глинозёма составляет 90.3%.

При исследовании процесса сульфатизации каолиновых глин серной кислотой был проведён рентгенофазовый анализ исходных и конечных продуктов реакции, результаты исследований представлены на рис.3.2.4.

Как видно из рентгенограммы 3.2.4а, основные линии составляют минералы каолинит и кварц. После сульфатизации каолиновых глин серной кислотой появляются новые линии (рис. 3.2.4б), характерные для алуногена ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ), что указывает на полноту протекания химических процессов.

Таким образом, при сульфатизации каолиновых глин серной кислотой получают соли сульфата алюминия, используемые в качестве коагулянта для очистки питьевых вод. Далее, полученный раствор подвергался известково-щелочной обработке, а гидроксид алюминия перерабатывают традиционной технологией Байера с целью получения глинозёма, являющегося исходным сырьём для производства криолита, фтористого алюминия и глинозёма.



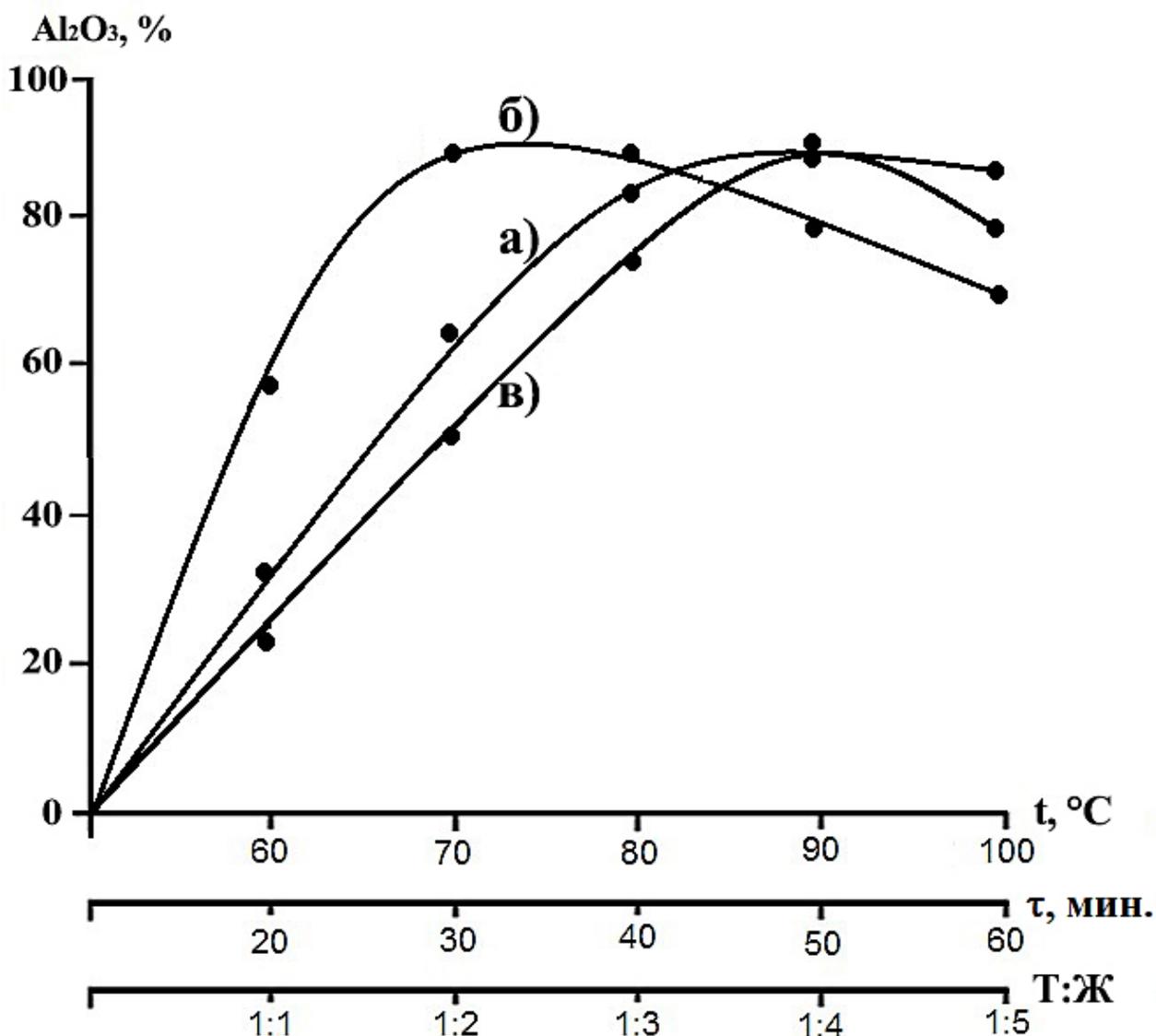
**Рисунок 3.2.4.** – Рентгенограммы: исходного каолина (а) и спек каолина с серной кислотой при оптимальных условиях (б):

1-каолинит ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ); 2-кварц ( $SiO_2$ ); 3-алуноген ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ )

### 3.3. Водная обработка сульфатсодержащего спека

При исследовании процесса сульфатизации каолиновых глин месторождения «Зидды», полученный сульфатизированный спек подвергался рентгенофазовому анализу. В результате проведённых исследований выявлено, что в составе спека, в основном, содержатся растворимые соли – сульфаты алюминия и железа.

С целью разделения сернокислого алюминия был изучен процесс водной обработки сульфатизированного спека. При водной обработке основными влияющими факторами являются температура растворения, длительность процесса и соотношение твёрдой и жидкой фаз (рис. 3.3.1.).



**Рисунок 3.3.1.** – Зависимость степени выхода глинозёма от температуры (а), продолжительности процесса (б) и соотношения Т:Ж (в).

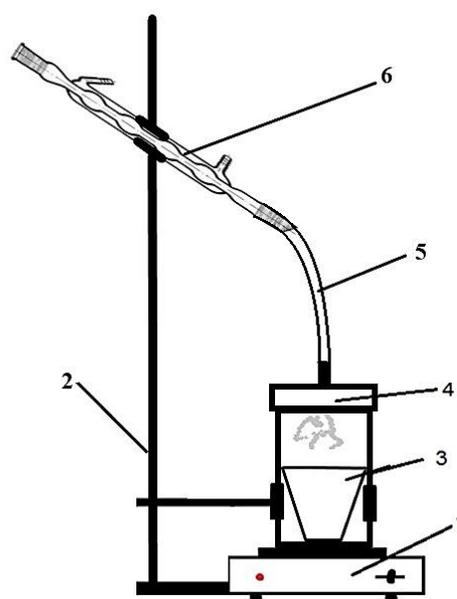
Из рис.3.3.1а, видно, что максимальная степень извлечения сульфата алюминия (в пересчете на глинозём) достигает 90,01%, при температуре обработки 90 °С, дальнейшее увеличение температуры не влияет на степень извлечения глинозёма. При данном технологическом цикле неизменными параметрами являлись продолжительность процесса и соотношение Т:Ж.

Также изучалось влияние продолжительности процесса, результаты которого представлено на рис.3.3.1б. Из рис. 3.3.1б видно, что степень извлечения глинозёма достигается более 90,05% при продолжительности процесса 30 мин.

При нахождении оптимального соотношения твёрдой фаз к жидкой (рис.3.3.1в) выявлено, что максимальная степень извлечения глинозёма (90,03%) достигается при Т:Ж –1:4.

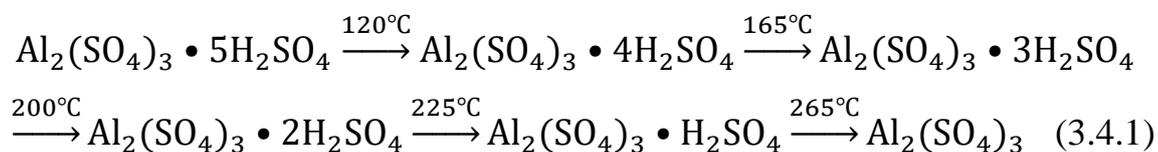
### 3.4. Сульфатизация каолиновых глин месторождения «Зидды»

Для проведения исследований по сульфатизации каолиновых глин использовали лабораторную установку, обеспечивающую полноту взаимодействия серной кислоты с пробой при минимальных потерях кислоты (рис.3.4.1). Расход серной кислоты определяли по стехиометрическому расчёту.

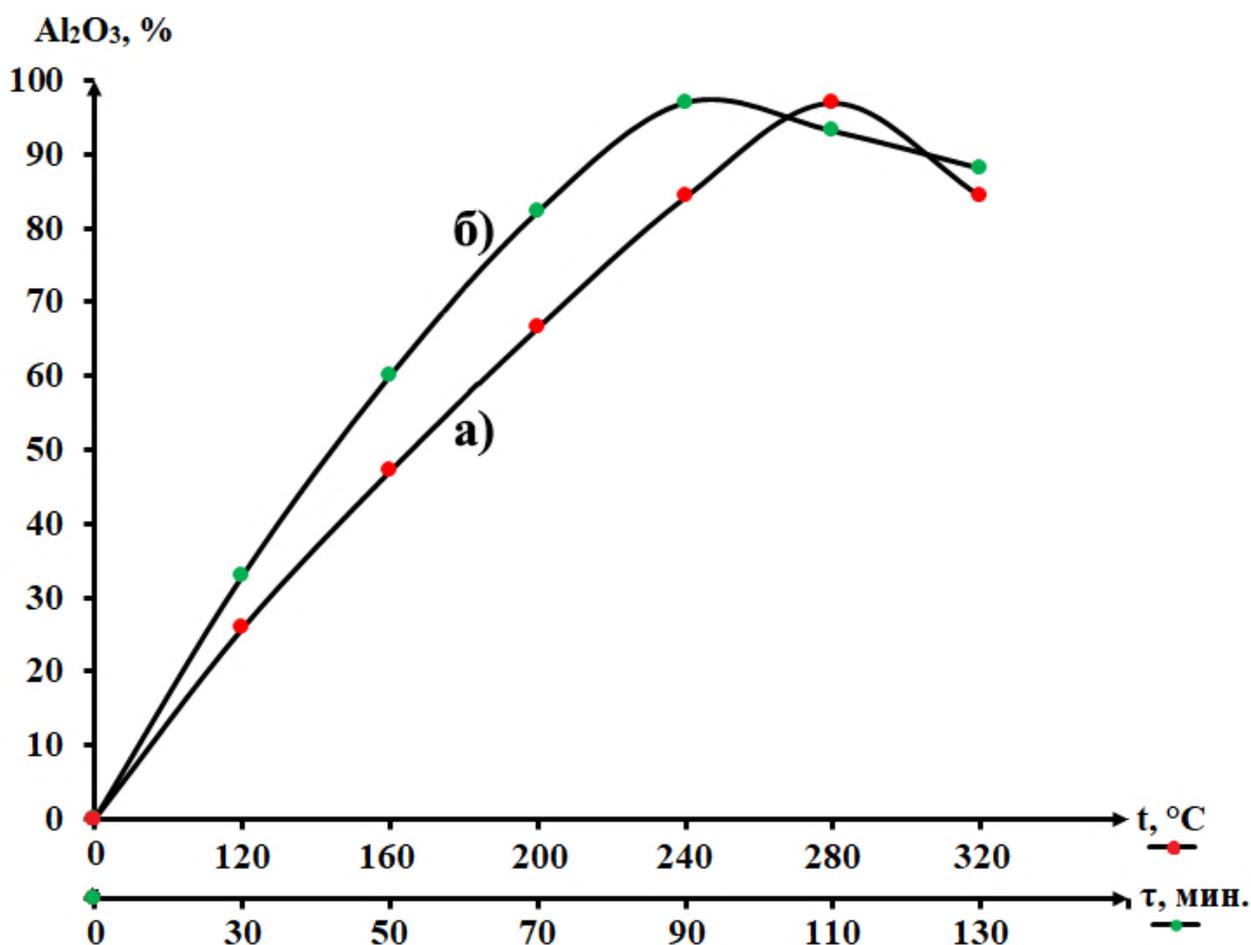


**Рисунок 3.4.1.** – Лабораторная установка для проведения сульфатизации  
 1-электрической нагреватель; 2-штатив; 3-фарфоровой тигель; 4-реактор;  
 5-соединитель; 6-обратный холодильник.

При сульфатизации каолиновых глин возможно образование следующих соединений сульфатов алюминия:

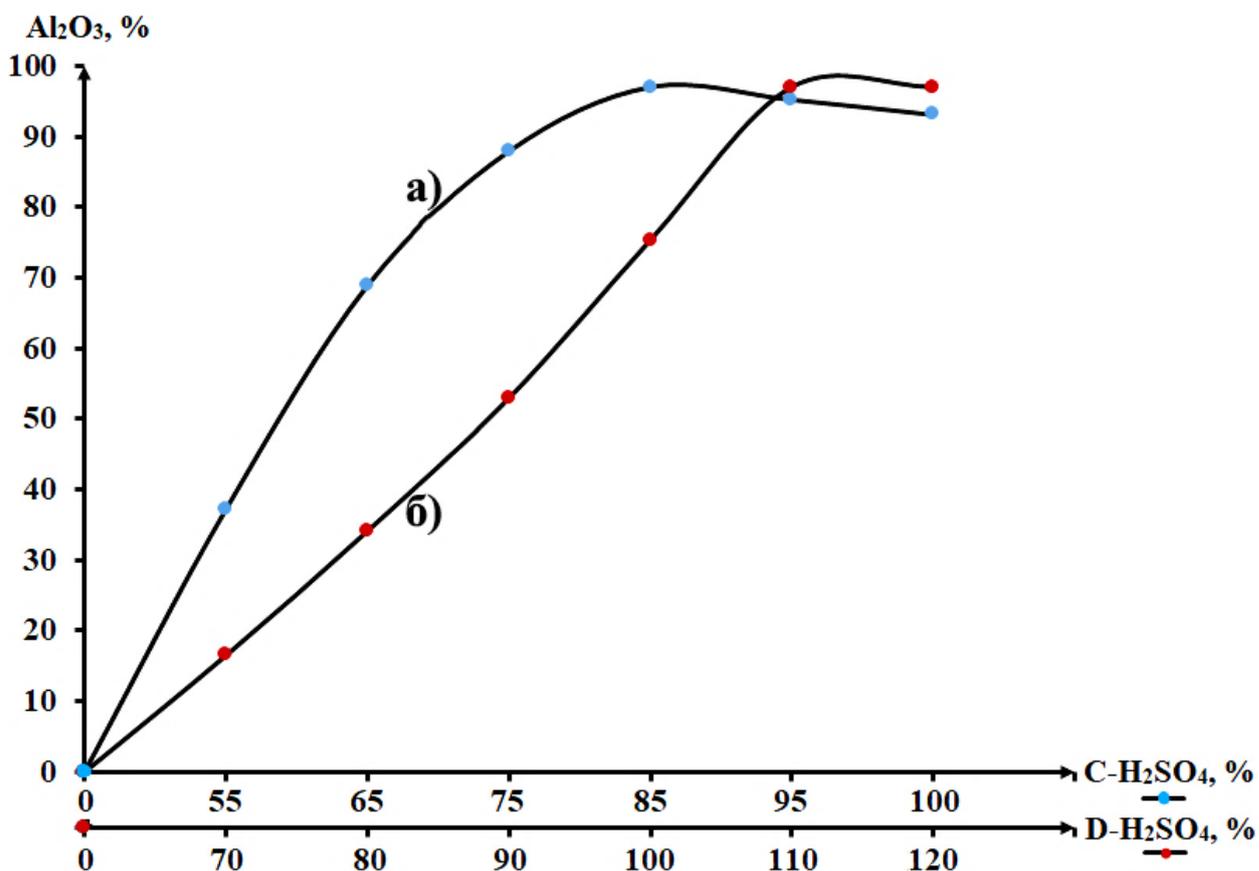


Установлено, что на степень извлечения глинозёма из состава каолиновой глины влияют следующие параметры: температура, продолжительность процесса, концентрация и дозировка кислоты. Результаты исследований представлены на рис.3.4.2. и рис. 3.4.3.



**Рисунок 3.4.2.** – Зависимость степени извлечения глинозёма от температуры (а) и продолжительности процесса (б)

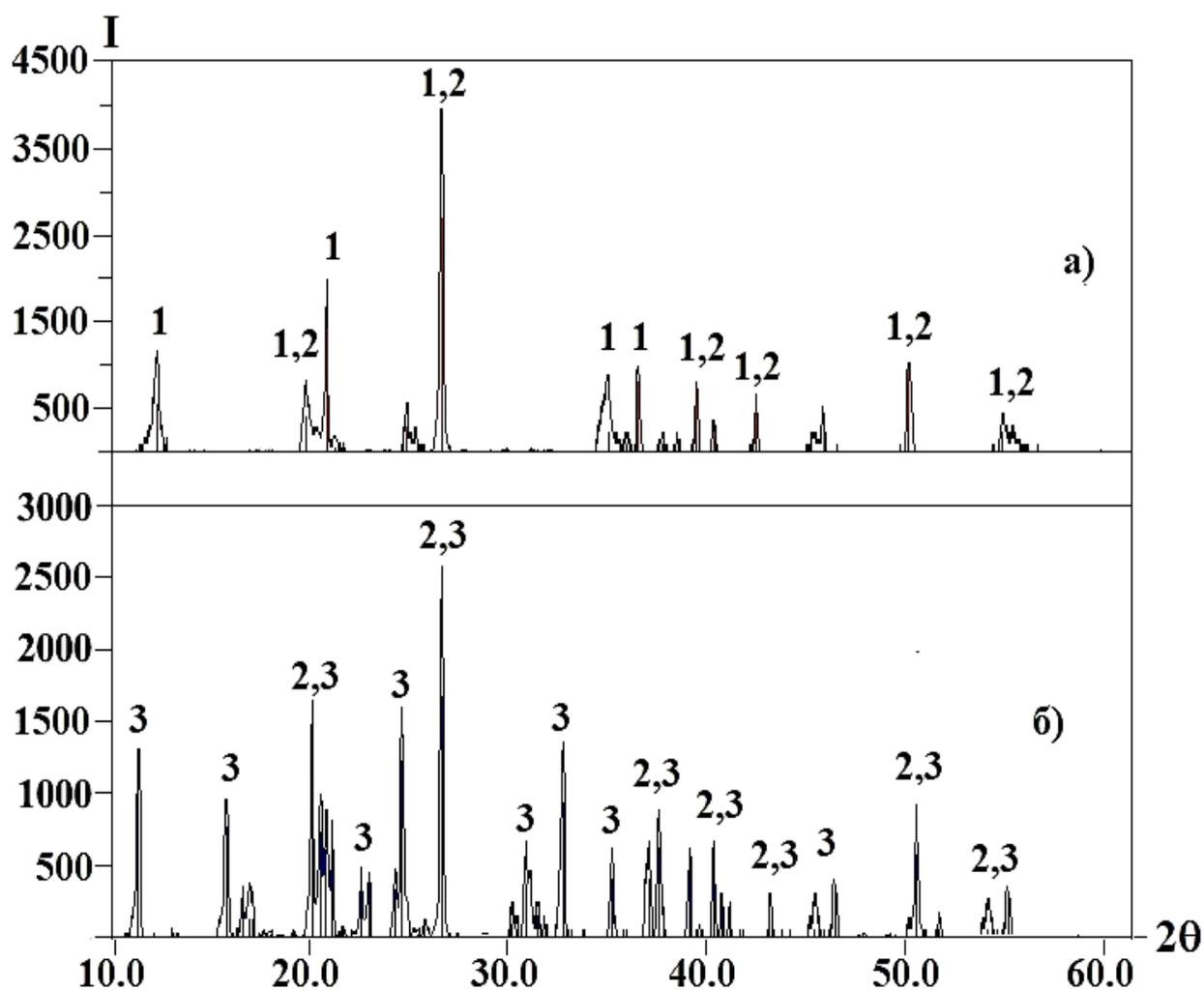
В результате проведённых исследований (рис.3.4.2. и 3.4.3.) определены оптимальные параметры сульфатизации: температура - 280°C, продолжительность процесса - 90 мин., дозировка кислоты - 110% от стехиометрического количества и концентрация серной кислоты - 95%. По традиционной технологии Байера из образовавшегося сульфатизированного спека можно получить глинозём, при этом степень извлечения глинозёма достигает 97-98%.



**Рисунок 3.4.3.** – Зависимость степени извлечения глинозёма от концентрации (а) и дозировки серной кислоты (б).

Исходный каолин и полученный сульфатизированный спек были подвергнуты рентгенофазовому анализу. В результате проведённых исследований (рис. 3.4.4б) выявлено, что в составе спека, в основном, содержатся растворимые соли – сульфаты алюминия и железа.

Как видно из рентгенограммы (рис.3.4.4а), основные линии составляют минералы каолинит и кварц. После сульфатизации каолиновой глины серной кислотой появляются новые линии (рис. 3.4.4б), характерные для алуногена ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ), что указывает на полноту протекания химических процессов.



**Рисунок 3.4.4.** – Рентгенограммы: исходного каолина (а) и спека каолина с серной кислотой при оптимальных условиях (б):

1 – каолинит ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ); 2 - кварц ( $SiO_2$ ); 3 - алуноген ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ )

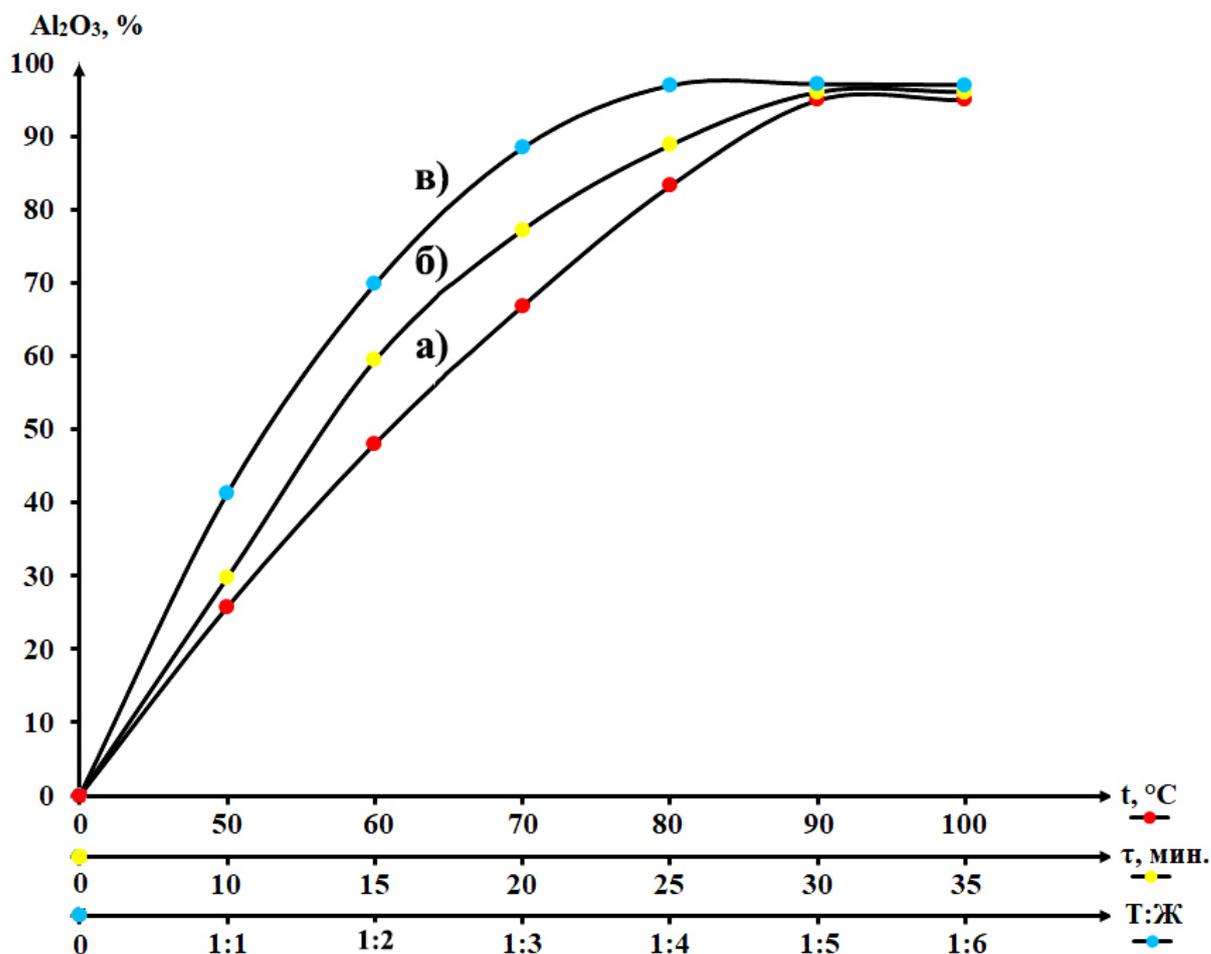
### 3.5. Водная обработка сульфатизированного спека, полученного из каолиновых глин

С целью отделения сернокислого алюминия была изучена водная обработка спека. Параметрами, влияющими на степень извлечения сульфата алюминия при водной обработке, являются температура, продолжительность процесса и соотношение Т:Ж – твердой и жидкой фаз (спека и воды) (рис.3.5.1.).

Исследование процесса водной обработки проводилось в термостатированном реакторе с мешалкой при заданных условиях. Полученная в результате водной обработки пульпа подвергалась фильтрации, и концентрация растворимых солей в фильтрате определялась по известной методике.

Изучалось влияние температуры процесса (рис. 3.5.1а), при повышении температуры с 50°C до 90°C степень извлечения глинозёма изменяется от 25,0% до 97,7%. Как видно из рис.3.5.1б, максимальная степень извлечения сульфата алюминия (в пересчёте на глинозём) достигает 97-98% при продолжительности обработки 30 мин. При этом неизменными параметрами являлись: температура – 90°C, соотношение Т:Ж – 1:4.

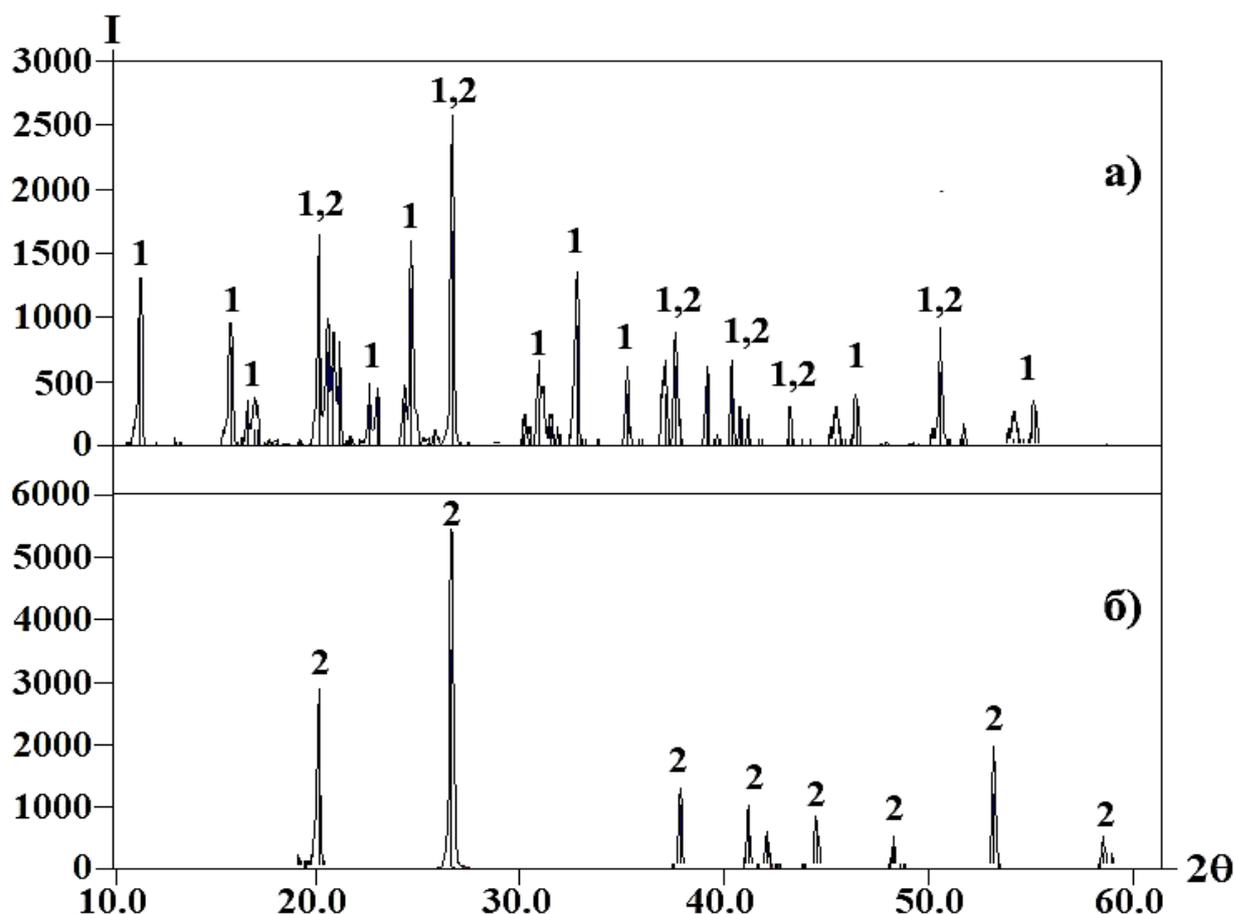
Выявлено, что максимальная степень извлечения глинозёма (98%) достигается при соотношении Т:Ж – 1:4 (рис.3.5.1в).



**Рисунок 3.5.1.** – Зависимость степени извлечения глинозёма от температуры (а), продолжительности процесса (б) и соотношения Т:Ж (в)

### 3.6. Физико-химические анализы исходных, промежуточных и конечных продуктов

С целью изучения протекающих процессов сульфатизации каолиновых глин и водной обработки спека при оптимальных условиях были проведены рентгенофазовые анализы сульфатизированного спека и твёрдого остатка после водной обработки, результаты которых приведены на рис. 3.6.1.



**Рисунок 3.6.1.** – Рентгенограммы: спека каолина с серной кислотой (а) и твёрдого остатка после водной обработки (б):

1 – алуноген ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ); 2 - кварц ( $SiO_2$ );

Как видно из рентгенограммы спека каолина с серной кислотой при оптимальных условиях (рис. 3.6.1а), основными его компонентами являются: алуноген ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ) и кварц ( $SiO_2$ ).

В твёрдом остатке после водной обработки при оптимальном режиме (рис. 3.6.1б), отсутствует алуноген ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ), что объясняет полноты растворения сульфатов с переходом в раствор.

Проведённые исследования позволили выяснить химизм процессов, протекающих при водной обработке сульфатизированного спека, полученного из каолиновое глины.

### **3.7. Математическое моделирование переработки каолиновых глин месторождения «Зидды» методом сульфатизации**

В настоящее время на территории Республики Таджикистан отсутствует высококачественное низкокремнистое сырьё, перерабатываемое с целью получения глинозёма. Следовательно, возникает необходимость импортировать данное сырьё из-за рубежа. Стоит отметить, что логистика таких перевозок становится с каждым годом все более дорогой и проблематичной. В рамках импортозамещения есть потенциальная возможность для перехода на использование собственного низкокачественного высококремнистого местного сырья, которое менее качественное, но представлено огромными запасами и которое расположено в относительной близости от Государственного унитарного предприятия «Таджикская алюминиевая компания» (ГУП «ТАЛКО»). Кроме того, в Таджикистане построено предприятие по производству серной кислоты.

Возможность осуществления селективного разделения труднорастворимого в кислотах кремнезёма от глинозёма на первом технологическом переделе сульфатизации, позволяет разрабатывать технологические схемы переработки высококремнистого алюминиевого сырья.

Поэтому изучение математического моделирования переработки каолиновых глин месторождения «Зидды» методом сульфатизации даёт возможность получения сульфата алюминия, с последующей его

переработкой для выделения гидроксида алюминия и глинозёма, для обеспечения действующих в республике предприятий по производству алюминия и фтористых солей, является актуальной задачей.

Большинство типов корреляции двух переменных характеризуется сведениями, которые изображаются прямыми на логарифмических, полулогарифмических или в обычной шкалах.

Для подбора параметров в эмпирических зависимостях широко пользуются такими методами, как методы избранных точек, средних, наименьших квадратов и номографическими методами.

Целью наших исследований являлось определение степени влияния основных факторов, таких как температура, продолжительность процесса, дозировка и концентрация серной кислоты на степень извлечения глинозёма. В работе использован аппарат корреляционного и регрессионного анализа. Построены парные регрессионные модели (табл. 3.7.1 – 3.7.7).

Предположим, опытные данные  $(x_i, y_i)$ ,  $i = \overline{1, n}$  изображают в декартовой системе координат примерно прямую, т.е. описываются зависимостью вида

$$y = ax + b. \quad (3.7.1)$$

Для быстрого вывода эмпирической формулы при не очень больших экспериментальных точках, неизвестные параметры  $a$  и  $b$  находятся методом избранных точек. Для этого координаты двух точек, расположенных в начале и в конце прямой, ставят в уравнение (3.7.1). Образуется система двух уравнений с двумя неизвестными. Решая её, находятся параметры  $a$  и  $b$ .

Другим методом нахождения неизвестных параметров в эмпирических зависимостях является метод средних. Здесь должно выполняться следующее условие: экспериментальные данные хотя бы для одного переменного должны располагаться в возрастающем или в уменьшающем порядке. При вставлении координат точек в уравнение (3.7.1), получающиеся уравнения разбиваются на две группы и по отдельности их суммируют. Полученные уравнения объединяют в систему и, решая их, находят неизвестные параметры  $a$  и  $b$ .

Универсальным методом нахождения параметров в эмпирических формулах является метод наименьших квадратов. Неизвестные коэффициенты определяются из следующих равенств:

$$a = \left[ n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i \right] / \left[ n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right],$$
$$b = \left[ \sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i \right] / \left[ n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right],$$

где n-количество точек в опытных данных.

Следует отметить, что процентные отклонения (ПО) для каждой пары точек  $(x_i, y_i)$  находились из следующего выражения:

$$(y_{\text{выч.}} - y_{\text{эд}}) \cdot \frac{100\%}{y_{\text{эд}}}.$$

Используя указанные методы, нами получены эмпирические формулы зависимости извлечения оксида алюминия от таких влияющих факторов, как температура сульфатизации, продолжительность процесса, дозировка и концентрация серной кислоты, а также при температура водной обработки, продолжительность процесса и соотношение Т:Ж (табл. 3.7.1 – 3.7.7).

**Таблица 3.7.1.** – Зависимость степени извлечения глинозёма от температуры сульфатизации

ЭД		Метод избранных точек		Метод средних		Метод наименьших квадратов	
		$y = 0,445x_1 - 27,6$		$y = 0,4613x_1 - 28,132$		$y = 0,44825x_1 - 25,522$	
t°C (x <sub>1</sub> )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % (y)	у <sub>выч.</sub>	ПО	у <sub>выч.</sub>	ПО	у <sub>выч.</sub>	ПО
120	25,8	25,8	0	27,2	+5,52	28,3	+9,56
160	47,1	43,6	-7,43	45,7	-3,02	46,2	-1,92
200	66,5	61,4	-7,67	64,1	-3,57	64,1	-3,57
240	84,23	79,2	-5,97	82,6	-1,96	82,1	-2,58
280	97,01	97,0	0	101,0	+4,14	100,0	+3,07
			СПО:4,2		СПО:3,6		СПО:4,1

Примечание: ЭД – экспериментальные данные;

ПО – процентные отклонения;

СПО – среднее процентное отклонение.

**Таблица 3.7.2.** – Зависимость степени извлечения глинозёма от продолжительности процесса сульфатизации

ЭД		Метод избранных точек		Метод средних		Метод наименьших квадратов	
		$y = 1,0687x_2 + 0,839$		$y = 1,07875x_2 + 3,31$		$y = 1,075325x_2 + 3,493$	
τ, мин (x <sub>2</sub> )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % (y)	у <sub>выч.</sub>	ПО	у <sub>выч.</sub>	ПО	у <sub>выч.</sub>	ПО
30	32,9	32,2	0	35,7	+8,43	35,8	+8,66
50	60,02	54,3	-9,57	57,2	-4,62	57,3	-4,6
70	82,2	75,6	-7,97	78,8	-4,11	75,3	-8,43
90	97,02	97,0	0	100,4	+3,48	100,3	+3,35
			СПО:4,4		СПО:5,2		СПО:6,3

**Таблица 3.7.3.** – Зависимость степени извлечения глинозёма от дозировки  
КИСЛОТЫ

ЭД		Метод избранных точек		Метод средних		Метод наименьших квадратов	
		$y = 1,9917x_3 - 122,056$		$y = 2,628x_3 - 170,325$		$y = 1,9623x_3 - 115,791$	
$D_{H_2SO_4}$ ( $x_3$ )	$Al_2O_3$ , %( $y$ )	$u_{выч.}$	ПО	$u_{выч.}$	ПО	$u_{выч.}$	ПО
80	37,21	37,21	0	39,9	+7,27	41,2	+10,7
90	68,9	57,2	-16,98	66,2	-3,92	60,8	-11,73
100	87,92	77,1	-12,29	92,5	+5,18	80,4	-8,51
110	97,03	97,03	0	118,8	+22,39	100,1	+3,12
			СПО:7,3		СПО:9,7		СПО:8,5

**Таблица 3.7.4.** – Зависимость степени извлечения глинозёма от концентрации  
КИСЛОТЫ

ЭД		Метод избранных точек		Метод средних		Метод наименьших квадратов	
		$y = 2,0115x_4 - 94,1125$		$y = 1,99x_4 - 94,08$		$y = 2,021x_4 - 96,4034$	
$C_{H_2SO_4}$ ( $x_4$ )	$Al_2O_3$ , %( $y$ )	$u_{выч.}$	ПО	$u_{выч.}$	ПО	$u_{выч.}$	ПО
55	16,52	16,5	0	15,4	-6,96	14,8	-10,7
65	34,12	36,6	+7,37	35,3	+3,37	35,0	+2,47
75	52,93	56,8	+7,28	55,2	+4,23	55,2	+4,24
85	75,3	76,9	+2,08	75,1	-0,3	75,4	+0,11
95	96,98	97,0	0	95,0	-2,07	95,6	-1,43
			СПО:3,4		СПО:3,4		СПО:3,8

**Таблица 3.7.5.** – Зависимость степени извлечения глинозёма от температуры при водной обработке

ЭД		Метод избранных точек		Метод средних		Метод наименьших квадратов	
		$y = 1,4242x_1 - 45,41$		$y = 1,5156x_1 - 43,793$		$y = 1,4823x_1 - 41,499$	
t°С (x <sub>1</sub> )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % (y)	у <sub>выч.</sub>	ПО	у <sub>выч.</sub>	ПО	у <sub>выч.</sub>	ПО
50	25,8	25,8	0	32,0	+23,98	32,6	+26,42
60	48,12	40,0	-16,79	47,1	-2,03	47,4	-1,42
70	66,91	54,3	-18,87	62,63	-6,89	62,3	-6,95
80	83,31	68,5	-17,74	77,4	-7,03	77,1	-8,97
90	96,91	82,8	-14,59	92,6	-4,44	91,9	-5,16
100	97,01	97,0	0	107,8	+11,09	106,7	+10,2
			СПО:11,3		СПО:9,2		СПО:9,8

**Таблица 3.7.6.** – Зависимость степени извлечения глинозёма от продолжительности процесса при водной обработке

ЭД		Метод избранных точек		Метод средних		Метод наименьших квадратов	
		$y = 3,3605x_2 - 3,805$		$y = 3,4472x_2 + 1,56$		$y = 3,2766x_2 + 4,972$	
τ, мин (x <sub>2</sub> )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % (y)	у <sub>выч.</sub>	ПО	у <sub>выч.</sub>	ПО	у <sub>выч.</sub>	ПО
10	29,8	29,8	0	36,0	+20,91	37,7	+26,64
15	59,5	46,6	-21,64	53,3	-10,47	54,1	-9,04
20	77,3	63,4	-17,98	70,5	-8,79	70,5	-8,79
25	88,91	80,2	-9,79	87,7	-1,32	86,9	-2,28
30	97,01	97,0	0	105,0	+8,46	103,3	+6,45
			СПО:9,9		СПО:10,0		СПО:10,6

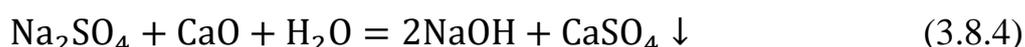
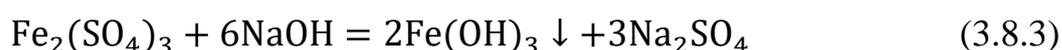
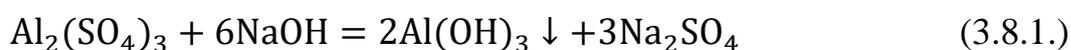
**Таблица 3.7.7.** – Зависимость степени извлечения глинозёма от соотношения Т:Ж при водной обработке

ЭД		Метод избранных точек		Метод средних		Метод наименьших квадратов	
		$y = 139,35x_3 - 111,975$		$y = 154,373x_3 - 128,5$		$y = 138,62x_3 - 101,45$	
Т:Ж (x <sub>3</sub> )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % (y)	у <sub>выч.</sub>	ПО	у <sub>выч.</sub>	ПО	у <sub>выч.</sub>	ПО
1:1	41,31	41,3	0	41,3	0	51,0	+23,53
1:2	69,89	55,2	-20,95	56,8	-18,8	64,9	-7,15
1:3	88,5	69,2	-21,83	72,2	-18,44	78,8	-11,0
1:4	97,03	83,1	-14,34	87,6	-9,7	92,6	-4,54
1:5	96,98	97,1	0	103,1	+6,19	106,5	+9,72
			СПО:11,4		СПО:10,6		СПО:11,2

### 3.8. Известково-щелочная обработка сульфатсодержащего раствора, полученного из сульфатизированной каолиновой глины

С целью превращения сульфата алюминия в алюминат натрия изучалась степень десульфатизации сульфатсодержащего раствора, полученного из сульфатизированного спека в зависимости от объёма, концентрации гидроксида натрия и количества оксида кальция.

При известково-щелочной обработке сульфатсодержащего раствора возможно протекание следующих реакций:



При добавлении оксида кальция в количестве от 0,5 до 4 г осаждение сульфата (десульфатизация) в виде CaSO<sub>4</sub> достигает 90-98%. Процесс десульфатизации протекает согласно реакциям (3.8.1) и (3.8.4). Кроме того, определено, что максимальная степень извлечения алюмината натрия достигает 98% при концентрации гидроксида натрия 75 г/л, согласно реакциям

(3.8.1) и (3.8.2). Результаты проведенных исследований приведены в табл.3.8.1.

Как видно из таблицы 3.8.1, оптимальными условиями процесса десульфатизации сульфатсодержащего раствора являются: объем NaOH-25 мл, концентрация NaOH-75 г/л, масса CaO-3,0 г. При этом, степень десульфатизации достигает 90,30%, максимальная степень извлечения алюмината натрия составляет до 98,51%.

**Таблица 3.8.1.** – Зависимость степени извлечения алюмината натрия от параметров известково-щелочной обработки (объем исследуемого раствора 50 мл)

№	Объем NaOH, мл	Концентрация NaOH, г/л	Масса CaO, г	Десульфатизация, %	Степень извлечения алюмината натрия, %
1	15	100	1,0	69,07	85,14
2	20	100	1,0	69,07	93,32
3	25	100	1,0	69,07	96,15
4	30	100	1,0	69,07	88,52
5	25	25	1,0	69,07	71,92
6	25	50	1,0	69,07	88,01
7	25	75	1,0	69,07	98,51
8	25	100	1,0	69,07	96,92
9	25	125	1,0	69,07	94,74
10	25	75	1,5	75,43	98,51
11	25	75	2,0	81,23	98,51
12	25	75	2,5	86,83	98,51
13	25	75	3,0	90,20	98,51
14	25	75	3,5	91,30	98,51
15	25	75	4,0	94,63	98,51
16	25	75	4,5	98,36	98,51

Полученный раствор алюмината натрия по известной технологии Байера можно переработать с целью получения глинозёма или использовать в производстве фтористого алюминия и криолита.

### **3.9. Физико-химические исследование неочищенного коагулянта, полученного способом сульфатизации из каолиновых глин месторождения «Зидды»**

При изучении процесса сульфатизации каолиновых глин был получен сульфатизированный спек, состоящий, в основном, из кремнезёма, сульфатов алюминия и железа, что выявлено результатами физико-химических анализов. Полученные результаты подтверждаются рентгенофазовым анализом – сульфатизированный спек состоит из алуногена и кварца.

Полученный материал можно использовать в качестве неочищенного коагулянта. С этой целью в лабораторных условиях было выработано более одного килограмма сульфатизированного спека. Испытания проводились в лаборатории Центра контроля качества питьевых вод при ГУП «Душанбеводоканал» по стандартной методике. По результатам испытаний оформлен и утвержден Акт «О проведении испытаний неочищенного коагулянта» от 01.02.2018г., результаты исследований приведены в таблице 3.9.1., в сопоставлении с показателями используемых стандартных коагулянтов для очистки воды.

Данные таблицы 3.9.1. свидетельствуют о том, что основные физико-химические показатели неочищенного коагулянта, полученного из каолиновых глин, соответствуют требованиям ГОСТ 5155-74 для неочищенного сульфата алюминия.

**Таблица 3.9.1.** – Сравнительная характеристика физико-химических показателей экспериментального и стандартного коагулянтов

Определяемый показатель	Вид коагулянта					
	Сульфат алюминия очищенный (ГОСТ 12966-75)			Сульфат алюминия, неочищенный (ГОСТ 5155-74)		Неочищенный каолиновый коагулянт
	Нормативное содержание для сорта, %					
	Высший	I	II	A	B	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не менее	16,3	15,0	14,0	9,5	9,5	12,58
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> свободная, не более	0	0,05	0,1	2,0	3,0	0,408
Fe (в пересчете на Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), не более	0,002	0,04	0,7	0,5	0,9	0,4
As (в пересчете на As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), не более	0,001	0,5	0,7	0,003	0,003	0,002
Нерастворимый в воде остаток по отношению к оксиду алюминия (н. о. /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), не более	-	-	-	2,2	2,7	2,15
Доза коагулянта, мг/л	18,28	19,80	21,28	31,36	31,36	19,12

По показателю «доза коагулянта» – полученный коагулянт соответствует требованиям ГОСТ 12966-75 и ГОСТ 5155-74 (для сульфата алюминия очищенного и сульфата алюминия неочищенного).

Таким образом, в ходе процесса сульфатизации каолиновых глин можно получить сульфатизированный спек, состоящий, в основном, из кремнезёма, сульфатов алюминия и железа.

По известной технологии, из образовавшегося сульфатизированного спека можно получить глинозём, при этом степень извлечения глинозёма достигает 97-98%. Без дополнительных технологических операций, спек можно использовать в качестве неочищенного каолинового коагулянта.

### 3.10. Техничко-экономическое обоснование неочищенного коагулянта, полученного из каолиновых глин Зиддинского месторождения

Каолиновые глины используются в качестве сырья в производстве коагулянта, неочищенного коагулянта, гидроксида алюминия, глинозёма, фарфора, фаянса, электрохимической керамики, производстве огнеупорных изделий, строительной керамики и производстве цемента. Как было отмечено раньше на Зиддинском месторождении Таджикистана над и под пластами угля залегают глинозёмсодержащие каолиновые глины, запасы которых, по предварительным подсчетам геологов Зиддинской партии, составляют более 50 млн т. С учетом стратегии импортозамещения и перехода на местное сырье, а также принимая во внимание промышленное производство серной кислоты на предприятии «ТалКо Кемикал» (г. Яван), был проведен цикл исследований по сульфатизации каолиновых глин, конечной целью которых является получение неочищенного коагулянта и гидроксида алюминия. Рентгенофазовым анализом установлено, что породобразующими минералами каолиновых глин месторождения «Зидды» являются каолинит и кварц; химический состав исходной глины приведён в таблица 3.10.1.

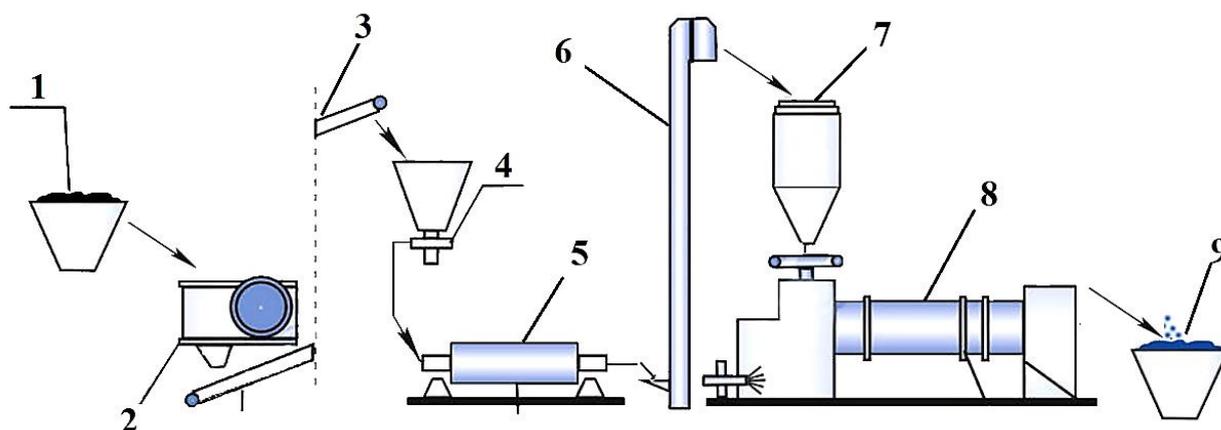
**Таблица 3.10.1.** – Содержание компонентов в составе каолиновых глин Зиддинского месторождения

Наименование	Содержание компонентов, мас. %							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
Каолиновые глины	69.4	21.4	3.22	0.70	1.80	0.80	0.60	1.20

Для проведения процесса сульфатизации каолиновых глин была отобрана проба и подвергалась измельчению до размеров частиц менее 0,5 мм. Проведенные испытания показали, что оптимальными условиями при

переработке с серной кислотой являются следующие: температура сульфатизации – 250-280°C; продолжительность процесса – 120 мин.; концентрация серной кислоты 95% и её дозировка – 100% от стехиометрического расчёта. При этом степень извлечения сульфата алюминия при перерасчёте на глинозём составляет более 97%.

На основе проведенного лабораторного исследования разработана технологическая линия сульфатизации каолиновых глин Зиддинского месторождения, результаты которой представлены на рис. 3.10.1.



**Рисунок 3.10.1.** – Технологическая линия сульфатизации каолиновых глин:  
*1-бункер исходного сырья; 2-дробилка; 3-конвейер; 4-питатель; 5-шаровая мельница; 6-элеватор; 7-реактор с мешалкой; 8-печь для сульфатизации; 9-упаковочная машина.*

В данной технологической линии рассматривается следующее основное технологическое оборудование:

- щековая дробилка;
- конвейер;
- питатель;
- шаровая мельница;
- элеватор;
- смеситель;
- печь для сульфатизации;
- упаковочное оборудование для неочищенного коагулянта.

Образовавшийся сульфатизированный спек можно использовать в химической и народнохозяйственных отраслях:

- как неочищенный коагулянт;
- после обработки спека можно получить сульфат алюминия, гидроксид алюминия и глинозём.

Полученный сульфатизированный каолиновый спеков прошёл испытание как неочищенный коагулянт в лаборатории Центра контроля качества питьевых вод при ГУП «Душанбеводоканал» по стандартной методике в период с 22.01.2018г. по 24.01.2018г. и был составлен акт.

Результаты физико-химического анализа показали, что полученный коагулянт полностью соответствует требованиям ГОСТ 5155-74 (сульфат алюминия неочищенный) и, частично, требованиям ГОСТ 12966-75 (сульфат алюминия очищенный).

### **Транспортировка сырья**

Руда, содержащая каолиновую глину, транспортируется из Варзобского района с помощью грузового транспорта. Место выполнения работ находится в Яванском районе в ООО «Талко Кемикал». Расстояние от месторождения Варзобского района до предприятия ООО «Талко Кемикал» составляет 140 км (и обратно 280 км). Грузоподъёмность грузового транспорта марки Дулан составляет 25 тонн. Согласно техническим требованиям, расход топлива на 100 км составляет 25 литров дизельного топлива солярки. Согласно этим данным, был рассчитан расход дизельного топлива при транспортировке 25 тонн исходной руды:

1 литр солярки – 8 сомони;

Расход топлива – 25 литров на 100 км;

Объём груза – 25 тонн;

Варзоб – Яван и обратно – 280 км;

$X = 280 \cdot 25 / 100 = 70$  литров солярки.

Учитывая эти данные, была рассчитана стоимость доставки исходного сырья:

$X=70 \cdot 8=560$  сомони или 59,36 долларов (для 25 тонн сырья).

Необходимые реактивы для сульфатизации 1000 кг каолиновых глин Зиддинского месторождения:

Согласно стехиометрическому расчету для сульфатизации 1000 кг исходной руды необходимо 900 кг концентрированной серной кислоты. При этом образуется 1800 кг сульфатсодержащего спека или неочищенного коагулянта.

- стоимость концентрированной серной кислоты для 1 тонны сырья = 900 кг = 1697 сомони или 180 долларов (1000 кг – 1886 сомони или 200 доллар).

- стоимость перевозки 1 тонны сырья = 22,4 сомони или 2,37 доллара.

- стоимость 1 тонны сырья = 50 сомони или 5,30 доллара:

При этом сумма 1 тонны сырья и его перевозки составляет = 72,4 сомони или 7,67 долларов.

Учитывая перечисленные данные, были рассчитаны необходимые материалы для получения 1000 кг неочищенного коагулянта:

- расход исходного каолинового сырья (с учётом перевозки) = 555,5 кг = 41 сомони или 4,35 долларов;

- расход концентрированной серной кислоты = 500 кг = 943 сомони или 100 долларов.

Согласно технологической линии рассчитывается расход электроэнергии:

Электродвигатель на щековой дробилке – 5 кВт/час;

Конвейер – 3 кВт/час;

Питатель – 3 кВт/час;

Шаровая мельница – 5 кВт/час;

Элеватор – 3 кВт/час;

Смеситель – 5 кВт/час;

Печь для сульфатизации – 10 кВт/час;

Упаковочное оборудование – 1 кВт/час.

Общая сумма электроэнергии в кВт/час = 35 кВт/час.

Учитывая эти данные, была рассчитана стоимость электроэнергии:

1 кВт электроэнергии = 0,52 сомони;

$X = 0,52 \cdot 35 = 18,2$  сомони или 1,93 доллара.

Результаты проведённых технико-экономических расчетов неочищенного коагулянта, полученного из каолиновых глин Зиддинского месторождения способом сульфатизации приведены в табл. 3.10.2.

**Таблица 3.10.2.** – Расчёты по технико-экономическому обоснованию производства неочищенного коагулянта

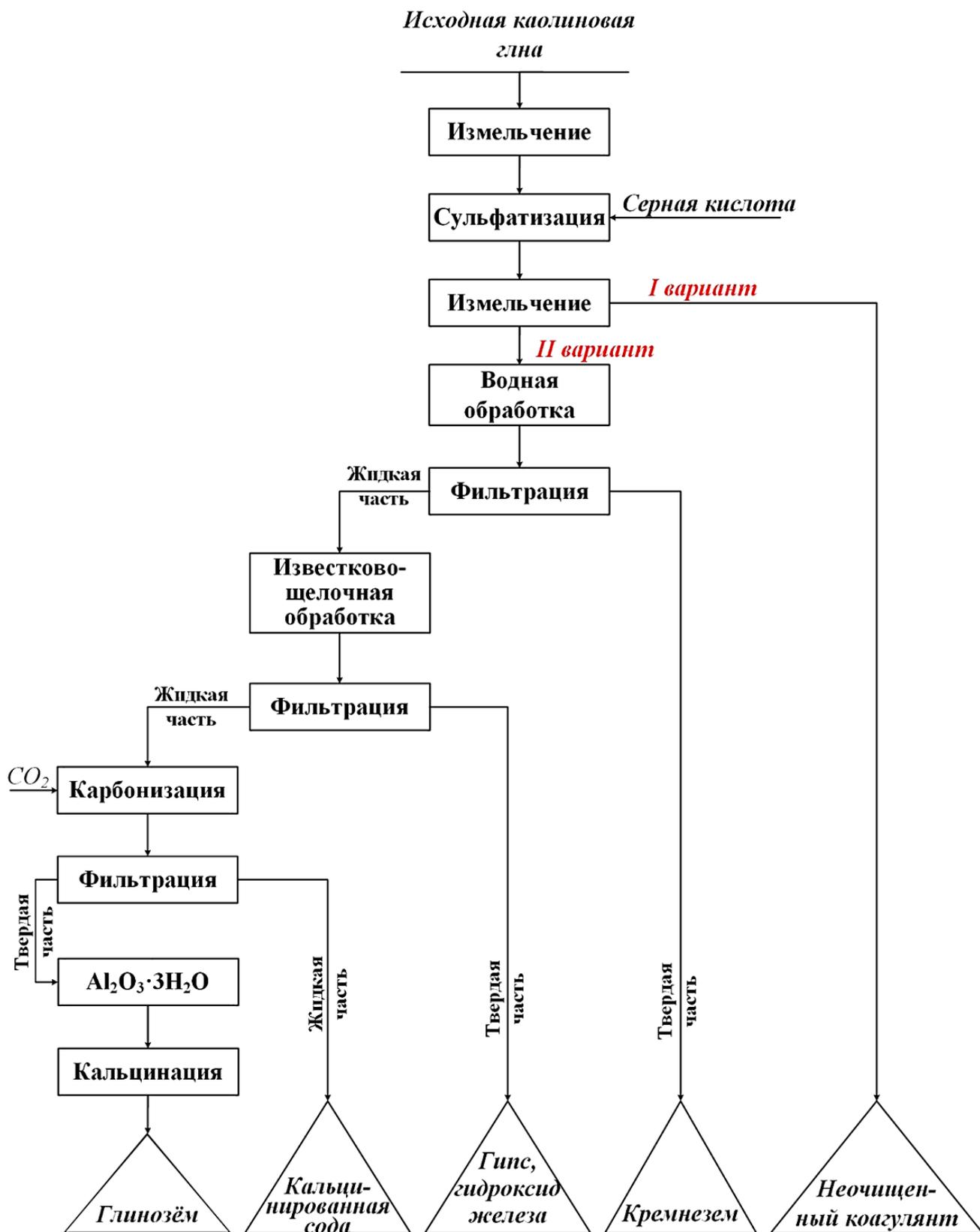
№	Наименование затрат	Ед. измер.	Расход сырья на 1 тонну продукции	Цена на 1 т продукции	
				сомони	доллар
1	Стоимость сырья	кг	555,5	27,77	2,94
2	Расход топлива для перевозки (солярка)	литр	1,55	12,44	1,32
3	Концентрированная серная кислота	кг	500	943	100
4	Электроэнергия	кВт. час	Общ.35	18,2	1,93
	Итого	-	-	1001,41	106,35

Стоимость 1000 кг импортируемого коагулянта на внутреннем рынке Таджикистана составляет 3773 сомони или 400 долларов, а стоимость 1000 кг неочищенного коагулянта, полученного из каолиновых глин месторождения «Зидды» составляет 1001,41 сомони или 106,35 доллара. Полученные результаты свидетельствуют, что стоимость полученного неочищенного коагулянта без учета заработной платы и существующих налогов в 3,76 раз дешевле, чем импортного коагулянта.

### **3.11. Принципиальная технологическая схема переработки каолиновых глин месторождения «Зидды» способом сульфатизации**

Способ переработки каолиновых глин Таджикистана методом сульфатизации заключается в том, что каолиновые глины месторождения «Зидды» измельчают до размера фракции не более 0,5 мм, подвергают сульфатизации концентрированной серной кислотой в течение 90-120 мин. при температуре 250-300°C и 110%-ной дозировке от стехиометрии. Полученный сульфатизированный спек подвергается водной обработке при соотношении Т:Ж-1:4, температуре 80-90°C, в течение 30 мин (Рис. 3.11.1.).

Образовавшаяся пульпа фильтруется, полученный сульфатсодержащий раствор подвергается известково-щелочной обработке с последующей фильтрацией. А полученный алюминатный раствор подвергается карбонизации с целью получения гидроксида алюминия и дальнейшей кальцинации для получения глинозёма.



**Рисунок 3.11.1.** – Принципиальная технологическая схема переработки каолиновых глин Таджикистана методом сульфатизации

## ГЛАВА IV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ СТАВРОЛИТ-МУСКОВИТОВЫХ СЛАНЦЕВ СПОСОБОМ СУЛЬФАТИЗАЦИИ

### 4.1. Переработка ставролит – мусковитовых сланцев методом сульфатизации

Известные методы выделения глинозёма из высококремнистого сырья можно разделить на две большие группы: щелочные и кислотные. При использовании щелочных методов алюминий переходит в водорастворимую форму в виде алюминатов. При переработке высококремнистых глинозёмсодержащих минералов более предпочтительными оказываются кислотные способы, в частности, сернокислотный. Интерес к сернокислотному способу связан со снижением цен на серную кислоту.

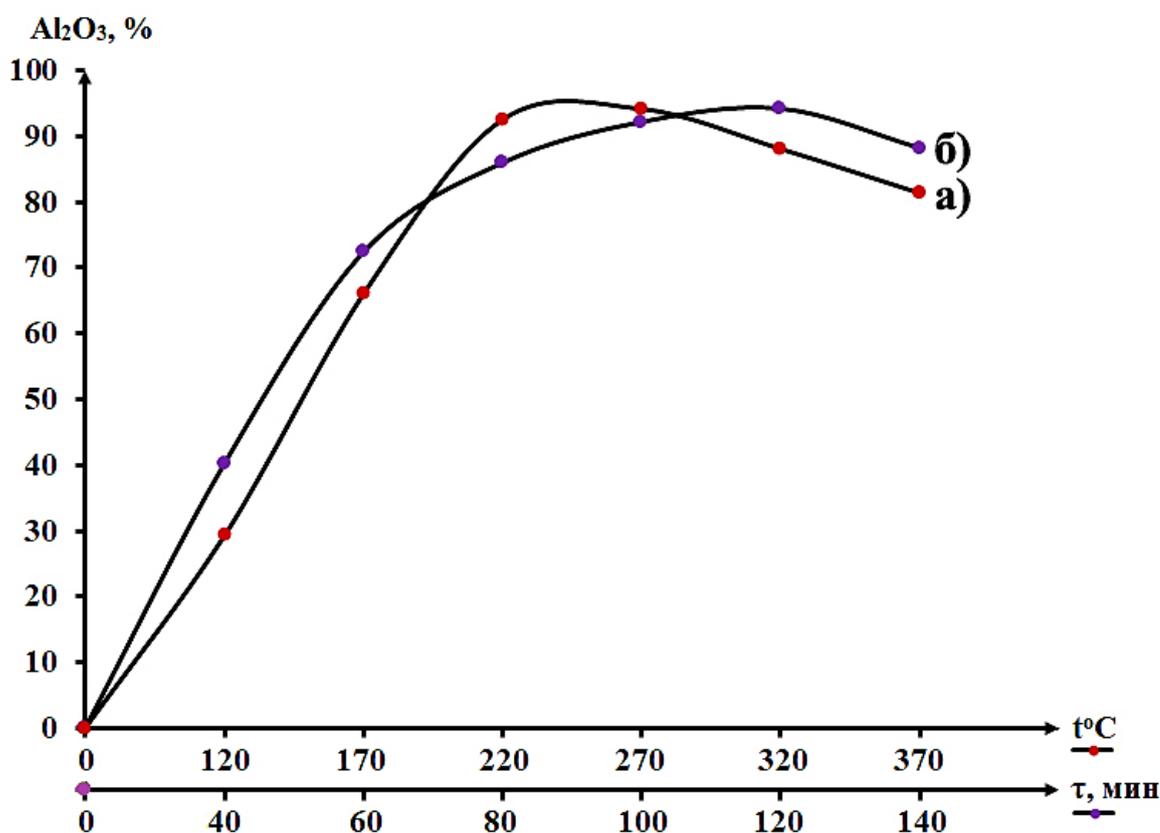
Существуют две разновидности сернокислотного способа. В соответствии с первым, предварительно обожжённую при 550-650°C руду измельчают и обрабатывают при 100-105°C в течение нескольких часов концентрированным раствором серной кислоты. При этом образуется раствор сульфата алюминия, который выпаривают и получают кристаллический сульфат алюминия. По второму способу, измельченное алюминийсодержащее сырьё спекают с серной кислотой при 280-320°C. При этом получают спек, который можно использовать в качестве неочищенного коагулянта для очистки воды или выделить из него кристаллический сульфат алюминия путем обработки горячей водой и последующей кристаллизацией.

С этой целью была, поставлена задача исследовать возможность получения гидроксида алюминия и глинозёма из местного глинозёмсодержащего сырья методом сульфатизации.

Для изучения процесса сульфатизации были использованы ставролит-мусковитовые сланцы Курговладского месторождения, содержащие (мас.%): SiO<sub>2</sub> – 56,0-58,0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 20,0-25,0; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 7,0-9,0; CaO – 1,5-2,0; MgO – 0,8-1,2; Na<sub>2</sub>O – 0,8-1,2 и K<sub>2</sub>O – 4,0-6,0. Относительно высокое содержание

глинозёма (не менее 20%) позволяет перерабатывать сырьё методом сульфатизации. Основными факторами, влияющими на протекание процесса сульфатизации, являются температура, продолжительность процесса, дозировка и концентрация кислоты – результаты исследования этих параметров представлены на рис. 4.1.1 и 4.1.2.

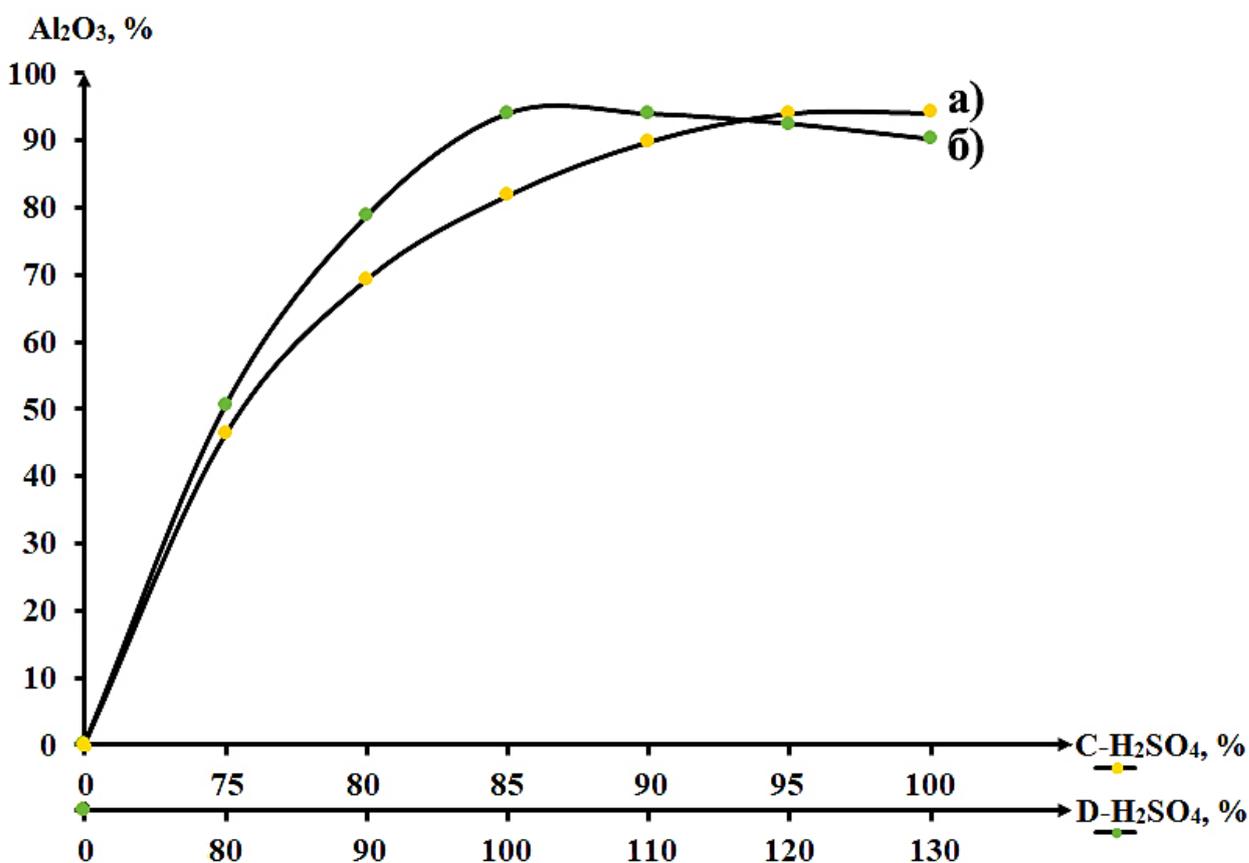
Влияние температуры процесса сульфатизации на степень извлечения сульфата алюминия, в пересчете на глинозём, можно проследить на рис.4.1.1а. Как видно из рисунка, с повышением температуры скорость сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев увеличивается, и степень извлечения  $Al_2O_3$  в интервале температур от 120 до 240°C возрастает от 28,7 до 94,3%. При дальнейшем повышении температуры степень извлечения глинозёма из состава спека уменьшается, что, очевидно, связано с испарением серной кислоты. Варьирование температуры осуществляли при продолжительности процесса – 60 мин., концентрации серной кислоты – 98% и дозировке кислоты – 100% от стехиометрии.



**Рисунок 4.1.1.** – Зависимость степени извлечения глинозёма от температуры (а) и продолжительности процесса сульфатизации (б).

На рис.4.1.1б приведена кривая зависимости степени извлечения сульфата алюминия от продолжительности процесса сульфатизации. За 40 мин. процесса степень извлечения  $Al_2O_3$  составила 37,3%, с плавным возрастанием до 94,5% при 120 мин. Дальнейшего роста степени извлечения по истечении 2 ч не наблюдалось, что свидетельствует о полноте протекания процесса сульфатизации.

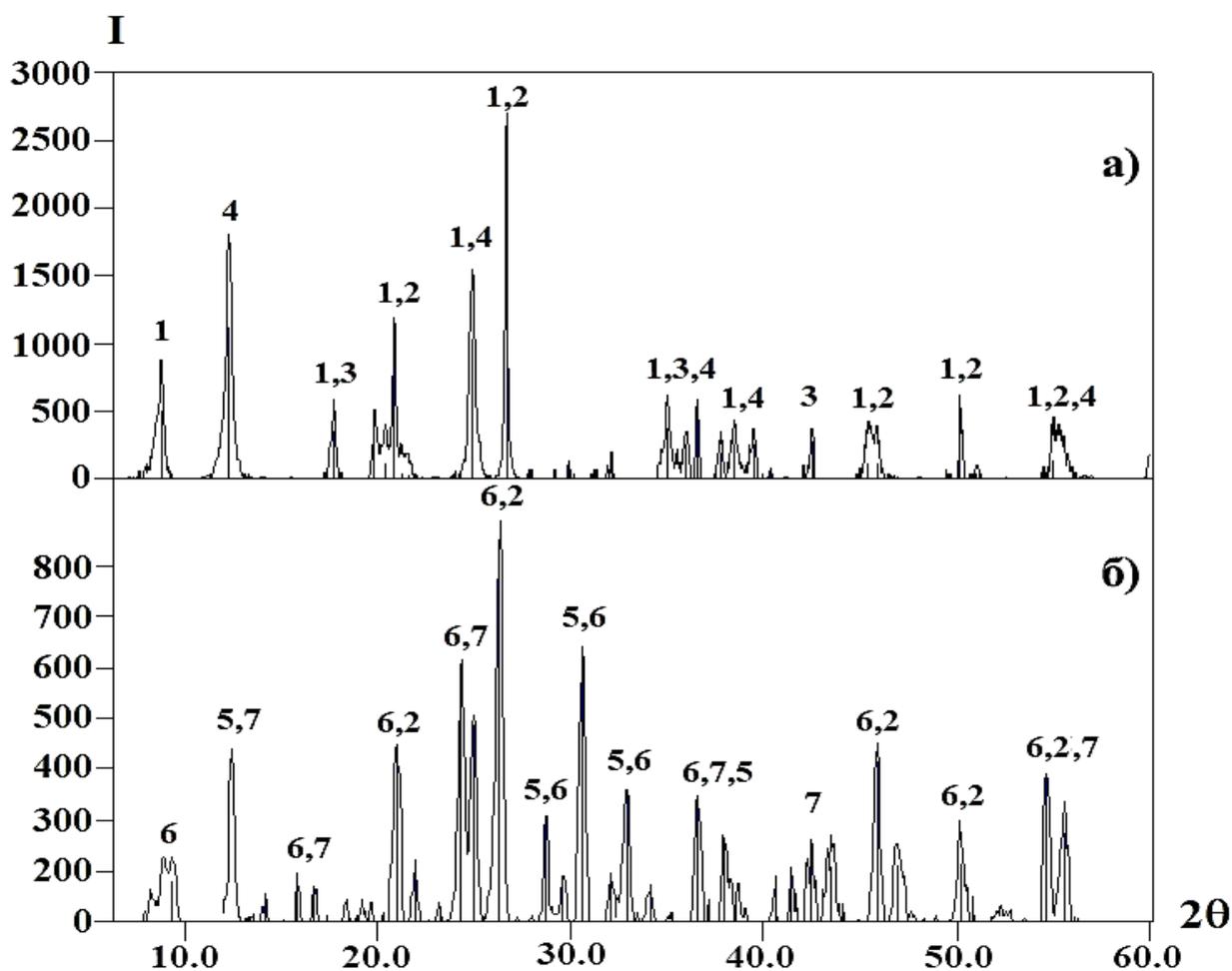
Влияние концентрации серной кислоты на степень извлечения глинозёма представлено на рис. 4.1.2а. В данной серии опытов неизменными факторами являлись: температура сульфатизации – 240°C; продолжительность процесса – 120 мин.; дозировка кислоты – 100% от стехиометрического количества. Концентрацию серной кислоты изменяли в пределах 75-95%. Исследования показали, что с увеличением концентрации кислоты степень извлечения глинозёма возрастает, достигая пика в 94,2%, при максимальной концентрации.



**Рисунок 4.1.2.** – Зависимость степени извлечения глинозёма от концентрации (а) и дозировки кислоты (б)

Дозировку серной кислоты производили, исходя из расчёта содержания легковскрываемой минералогической формы глинозёма (рис.4.1.2б). Максимальный выход глинозёма 94,1% наблюдался при 100-110% от стехиометрического необходимого количества кислоты. Увеличение содержания кислоты приводило к снижению степени извлечения глинозёма, что, по всей видимости, обусловлено повышением вязкости пульпы, замедляющей процесс сульфатизации.

Определение минералогического состава проводили рентгенофазовым анализом (РФА) на модернизированной установке «Дрон-2» с применением  $\text{Cu}_\alpha$ . РФА ставролит-мусковитовых сланцев показал (рис.4.1.3а) наличие линий, характеризующих минералы ставролит, мусковит, кварц и магнетит.



**Рисунок 4.1.3.** – Рентгенограммы: ставролит-мусковитовые сланцы (а) и сульфатизированный спека (б)

1-мусковит ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ); 2-кварц ( $\text{SiO}_2$ ), 3- магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ );

4-ставролит ( $Al_4Fe[Si_2O_{10}](OH)_2$ ); 5-алумогенит ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ); 6- алюмокалиевые квасцы ( $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ); 7-кокимбит ( $Fe^{3+}_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ ).

На рентгенограмме сульфатизированного спека (рис.4.1.3б) отмечено появление линий, относящихся к алумогениту, кокимбиту и алюмокалиевым квасцам.

В ходе проведённых исследований определены оптимальные параметры процесса сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев месторождения «Курговад», что подтверждено РФА и химическим анализом, а также достигнута высокая степень извлечения глинозёма.

#### **4.2. Кинетика процесса сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев**

Основными глинозёмсодержащими рудами, из которых производят крупнотоннажный глинозём, являются высокосортные бокситы и нефелины. При производстве алюминия учитывается расстояние для перевозки высокосортного глинозёмсодержащего сырья – бокситов, что требует транспортных затрат, в частности, автомобильного, морского и железнодорожного, которые (с учётом себестоимости глинозёмсодержащего сырья) являются нерентабельными для алюминиевого предприятия.

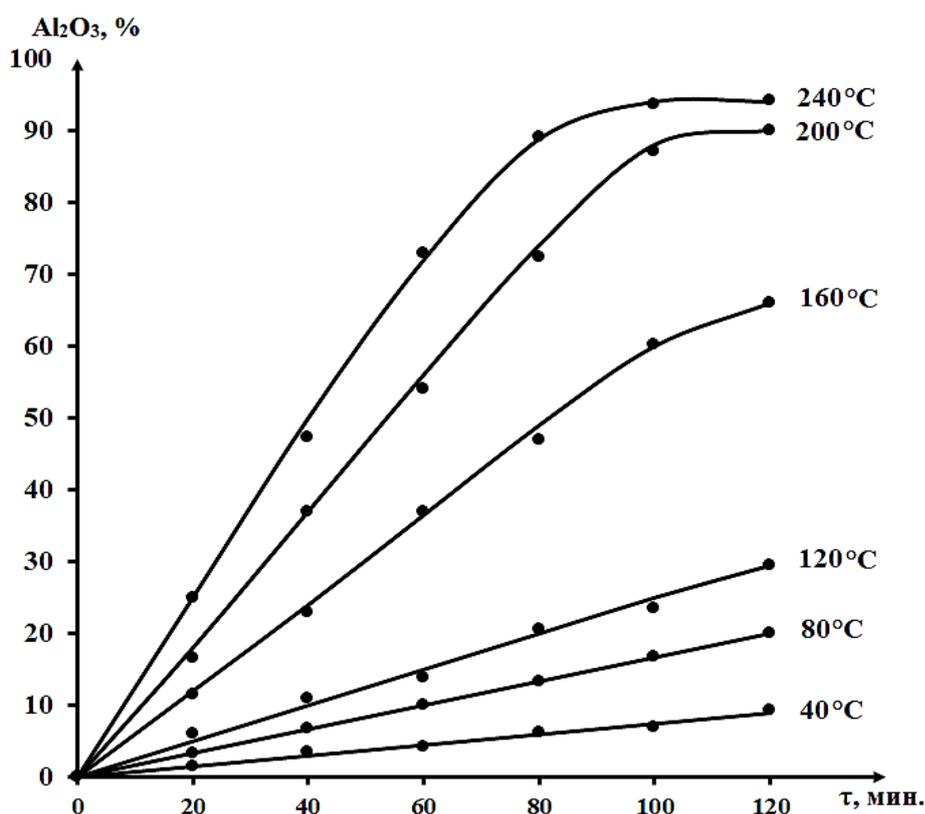
Исходя из этого проводятся исследования по разработке технологии производства глинозёма из глинозёмсодержащих месторождений с доступным географическим расположением.

Глинозёмсодержащее сырьё – ставролит-мусковитовые сланцы Курговадского месторождения, имеет большие запасы исходного материала для химической, металлургической, строительной промышленности, а также для производства керамики и огнеупорных материалов.

С этой целью изучение кинетики процесса сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев позволяет научно обосновать получение исходных материалов для алюминиевой промышленности.

Кинетика сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев исследовалась при следующих технологических режимах: температура сульфатизации от 40 до 240°C, время спекания от 20 до 120 мин.

Изучена зависимость выхода оксида алюминия от длительности процесса при различных температурах; результаты исследования графически показаны на рисунке 4.2.1, из которого видно, что при увеличении температуры и длительности процесса спекания ставролит-мусковитовых сланцев с серной кислотой степень извлечения глинозёма постепенно увеличивается.



**Рисунок 4.1.1.** – Кинетические кривые зависимости степени извлечения глинозёма от продолжительности процесса и различных температур.

Из рисунка 4.2.1 видно, что до температуры 120°C и продолжительности процесса до 120 мин. полученные кинетические кривые расположены

прямолинейно, однако, при повышении температуры, начиная от 160°C до 240°C, наблюдаются прямые линии с параболическими отклонениями. Эти кинетические кривые хорошо описываются уравнением первого порядка:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(1 - \alpha), \quad (4.2.1)$$

где:  $\alpha$  - степень выхода сульфата алюминия (при пересчёте на глинозём);

$\tau$  - время, мин.;

$k$  – константа скорости реакции, мин<sup>-1</sup>.

После несложных математических преобразований уравнение (4.2.1) может быть представлено в виде:

$$\lg \frac{1}{(1-\alpha)} = \frac{k\tau}{2,303}, \quad (4.2.2)$$

При сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев и кинетических расчётах данного исследования получаются следующие результаты, которые отражены на рисунке 4.2.2.

Из графика зависимости  $\lg \frac{1}{(1-\alpha)}$  от времени (рис. 4.2.2а) видно, что полученные прямые линии в результате кинетических расчётов имеют отрицательный наклон. В результате анализа полученных кинетических кривых были рассчитаны значения константы скорости реакции в различных интервалах температур.

Зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

или:

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E}{2.303RT}, \quad (4.2.3)$$

где:  $k$  – константа скорости реакции;

$k_0$  – предэкспоненциальный множитель;

$E$  – кажущаяся энергия активации, кДж/моль;

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

$T$  – абсолютная температура, К.

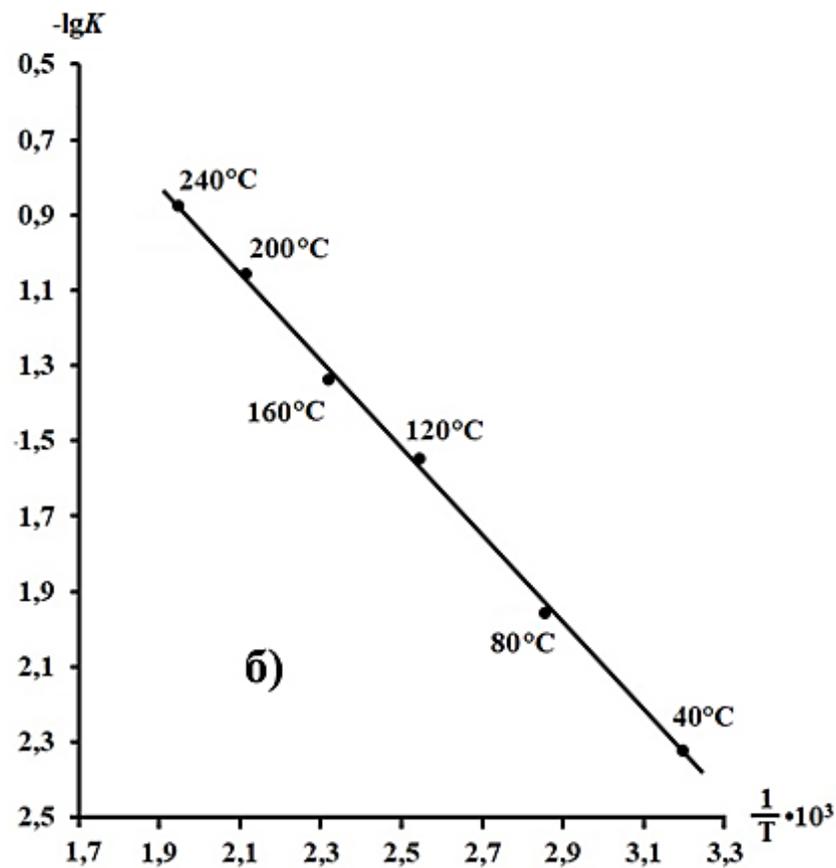
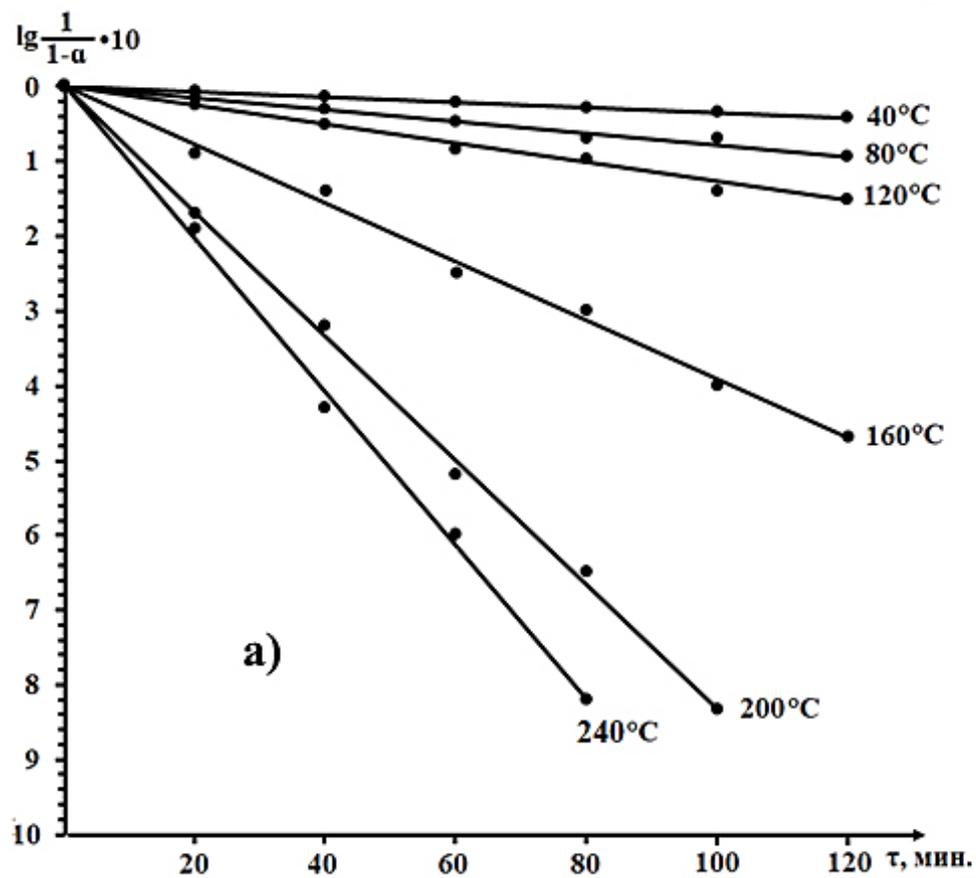


Рисунок 4.2.2. – Зависимости  $\lg \frac{1}{1-a}$  от времени (а) и  $\lg K$  от обратной абсолютной температуры (б).

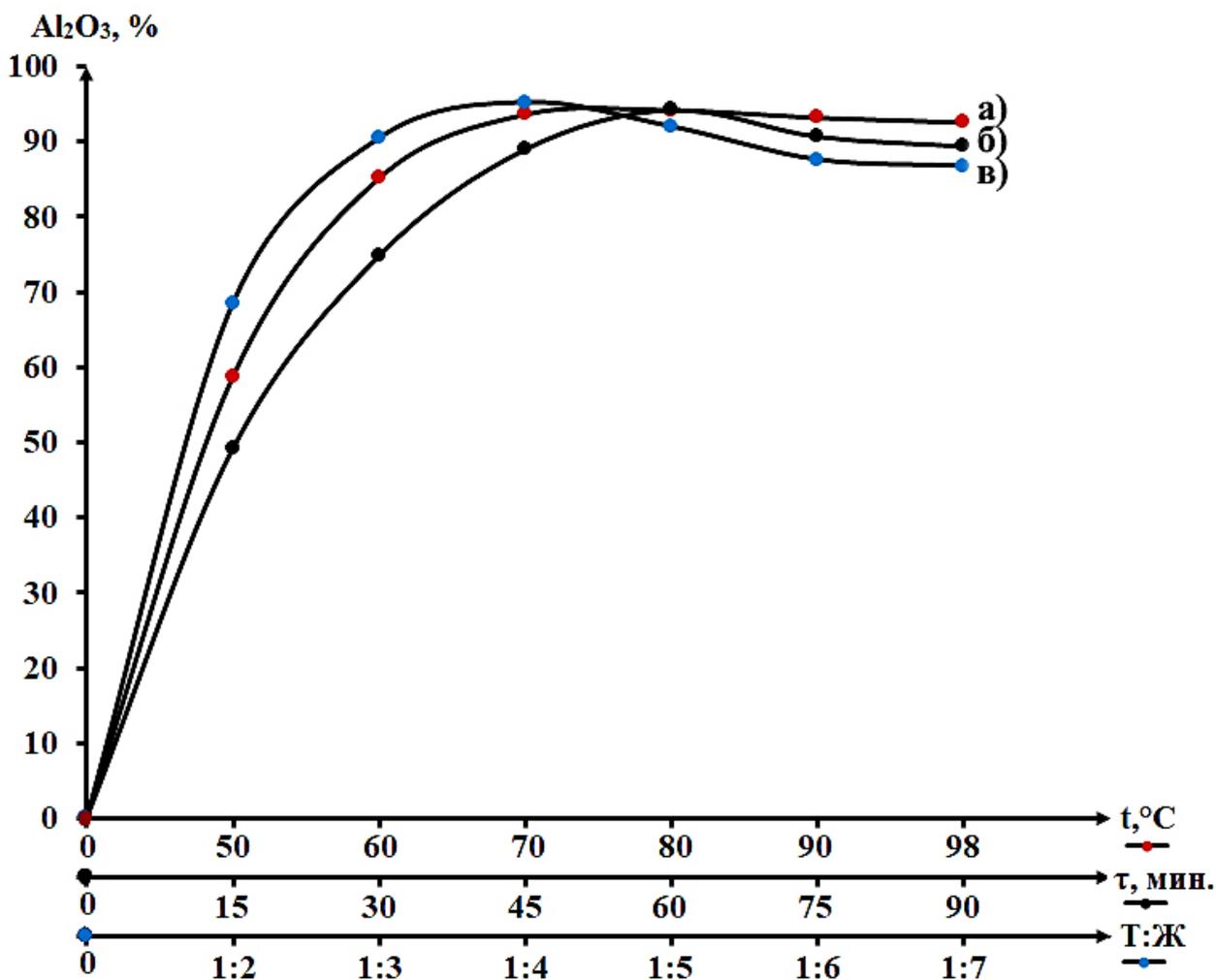
В следующем графике (рис. 4.2.2б) отражена зависимость  $\lg K$  от обратной абсолютной температуры ( $1/T$ ), из которой видно, что примерно все найденные экспериментальные точки укладываются на прямую линию. Исходя из этого, была найдена кажущаяся энергия активации, величина которой составляет 22,99 кДж/моль. Значение рассчитанной энергии активации свидетельствует о том, что процесс сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев протекает в смешанной (диффузионной) области. Этот вывод подтверждается зависимостью скорости реакции от температуры спекания, продолжительности процесса, дозировки и концентрации кислоты.

Значения кинетических характеристик раскрывают механизм протекания процесса сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев и дают возможность выбора оптимального режима осуществления данного процесса.

#### **4.3. Водная обработка сульфатизированного спека, полученного из ставролит-мусковитовых сланцев способом сульфатизации**

С целью отделения содержащихся в составе сульфатизированного спека алуногена и алюмокалиевых квасцов, спек подвергали водной обработке. Основными факторами, влияющими на процесс водной обработки, являются температура, продолжительность процесса и соотношение твердой и жидкой фаз. Результаты проведенного исследования представлены на рисунке 4.3.1.

В ходе проведенных исследований определены оптимальные технологические параметры водной обработки сульфатизированного спека (рис.4.3.1.): температура – 90°C, продолжительность процесса – 60 мин. и соотношение Т:Ж – 1:4. При этом степень извлечения сульфата алюминия в пересчете на глинозём составляет 94,17%.

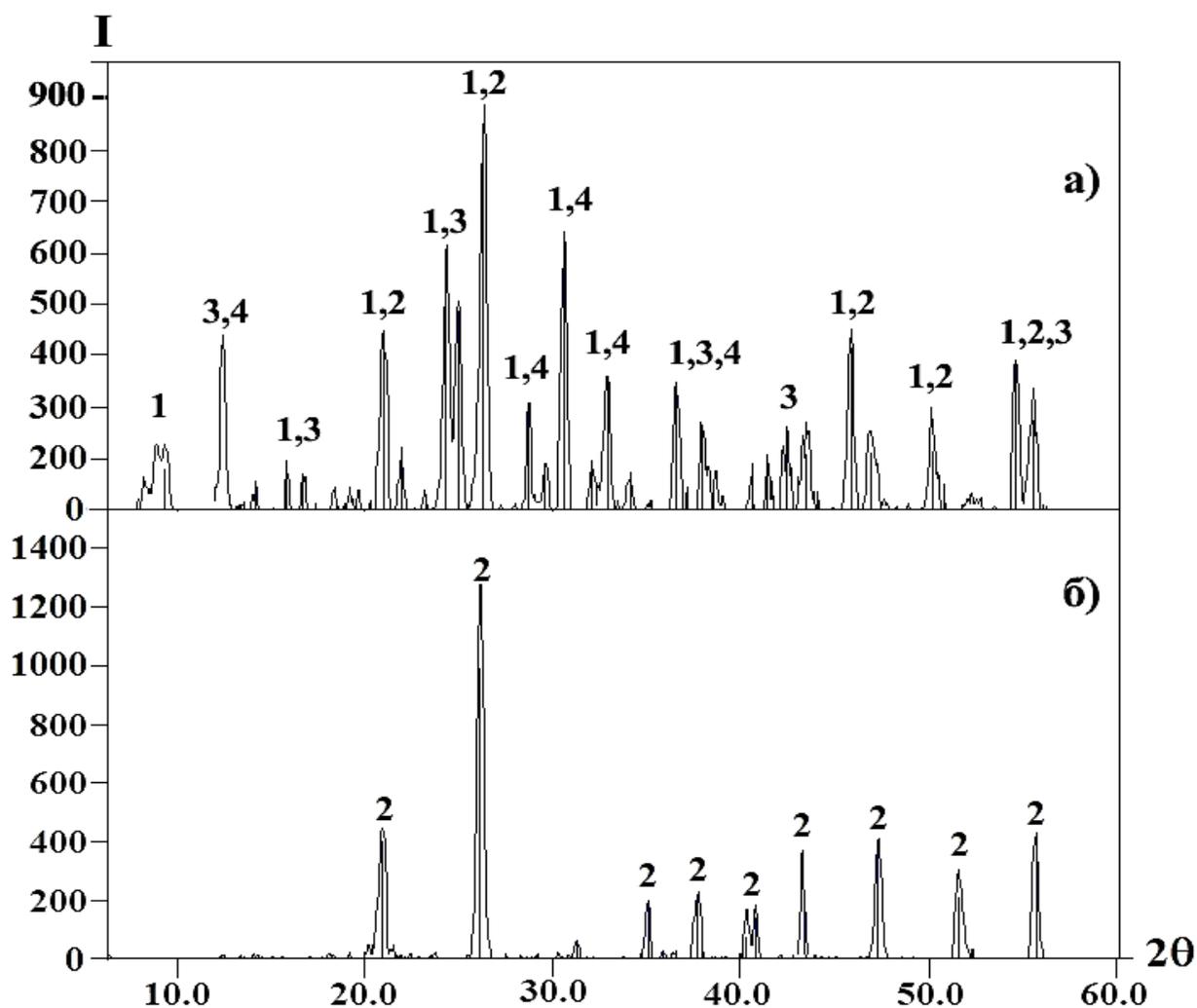


**Рисунок 4.3.1.** – Зависимости степени выхода  $Al_2O_3$  от температуры (а), длительности процесса (б) и соотношения твердой и жидкой фаз (в).

Определение минералогического состава сульфатизированного спека и твердый остаток после водной обработки проводили рентгенофазовым анализом (РФА) на модернизированной установке «Дрон-2» с применением  $Cu_\alpha$ . На рентгенограмме сульфатизированного спека (рис. 4.3.2а) отмечено появление линий, относящихся к алумогениту, кокимбиту и алюмокалиевые квасцы. Из рис. 4.3.2.в видно, что после водной обработки сульфатизированного спека остаётся только линии кварца.

Проведенные исследования являются основой для разработки технологии получения сульфата алюминия из местного глинозёмсодержащего сырья с последующей переработкой для выделения гидроксида алюминия и

глинозёма – сырьевых компонентов для производства фтористых солей и алюминия.



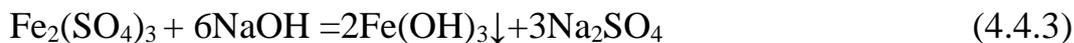
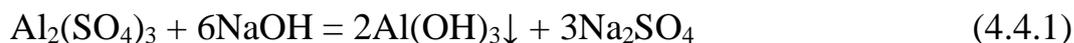
**Рисунок 4.3.2.** – Рентгенограммы сульфатизированного спека ставролит-мусковитовых сланцев (а) и твердый остаток после водной обработки (б):

*1-алюмокалиевые квасцы ( $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ); 2-кварц ( $SiO_2$ ); 3-кокимбит ( $Fe^{3+}_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ ); 4-алумогенит ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ).*

#### **4.4. Известково-щелочная обработка сульфатсодержащего раствора, полученного из сульфатизированных ставролит-мусковитовых сланцев**

С целью превращения сульфата алюминия в алюминат натрия из сульфатизированных ставролит-мусковитовых сланцев, изучалась степень десульфатизации сульфатсодержащего раствора в зависимости от объема и концентрации гидроксида натрия и количества оксида кальция.

При известково-щелочной обработке сульфатсодержащего раствора возможно протекание следующих реакций:



При добавлении оксида кальция в интервале от 0,1 до 1,0 г осаждение сульфата (десульфатизация) в виде  $\text{CaSO}_4$  достигает 80-90%. Процесс десульфатизации протекает согласно реакциям 4.4.1 и 4.4.4. Кроме того, определено, что максимальная степень извлечения алюмината натрия достигает 95% при концентрации гидроксида натрия 90 г/л согласно реакциям 4.4.1 и 4.4.2. Результаты проведенных исследований приведены в табл. 4.4.1.

**Таблица 4.4.1.** – Зависимость степени извлечения алюмината натрия от параметров известково-щелочной обработки (объем исследуемого раствора 50 мл)

№	Объем NaOH, мл	Концентрация NaOH, г/л	Масса CaO, г	Десульфатизация, %	Степень извлечения алюмината натрия, %
1	15	100	0,5	-	85,14
2	20	100	0,5	-	93,32
3	25	100	0,5	-	96,15
4	30	100	0,5	-	90,52
5	25	40	0,5	-	71,92
6	25	70	0,5	-	88,01
7	25	90	0,5	-	98,64
8	25	110	0,5	-	96,92
9	25	130	0,5	-	94,74
10	25	90	0,2	45,48	98,53
11	25	90	0,4	55,33	97,22
12	25	90	0,6	68,81	96,87
13	25	90	0,8	79,20	95,94
14	25	90	1,0	85,70	95,01
15	25	90	1,2	86,43	93,14
16	25	90	1,4	87,26	90,12

Как видно из таблицы, оптимальными условиями процесса десульфатизации сульфатсодержащего раствора являются: объём NaOH-25 мл, концентрация NaOH-90 г/л, масса CaO-1,0 г. При этом степень десульфатизации составляет 85,70%, максимальная степень извлечения алюмината натрия достигает 95,01%.

Полученный раствор алюмината натрия по известной технологии Байера можно переработать с целью получения глинозёма или использовать в производстве фтористого алюминия и криолита.

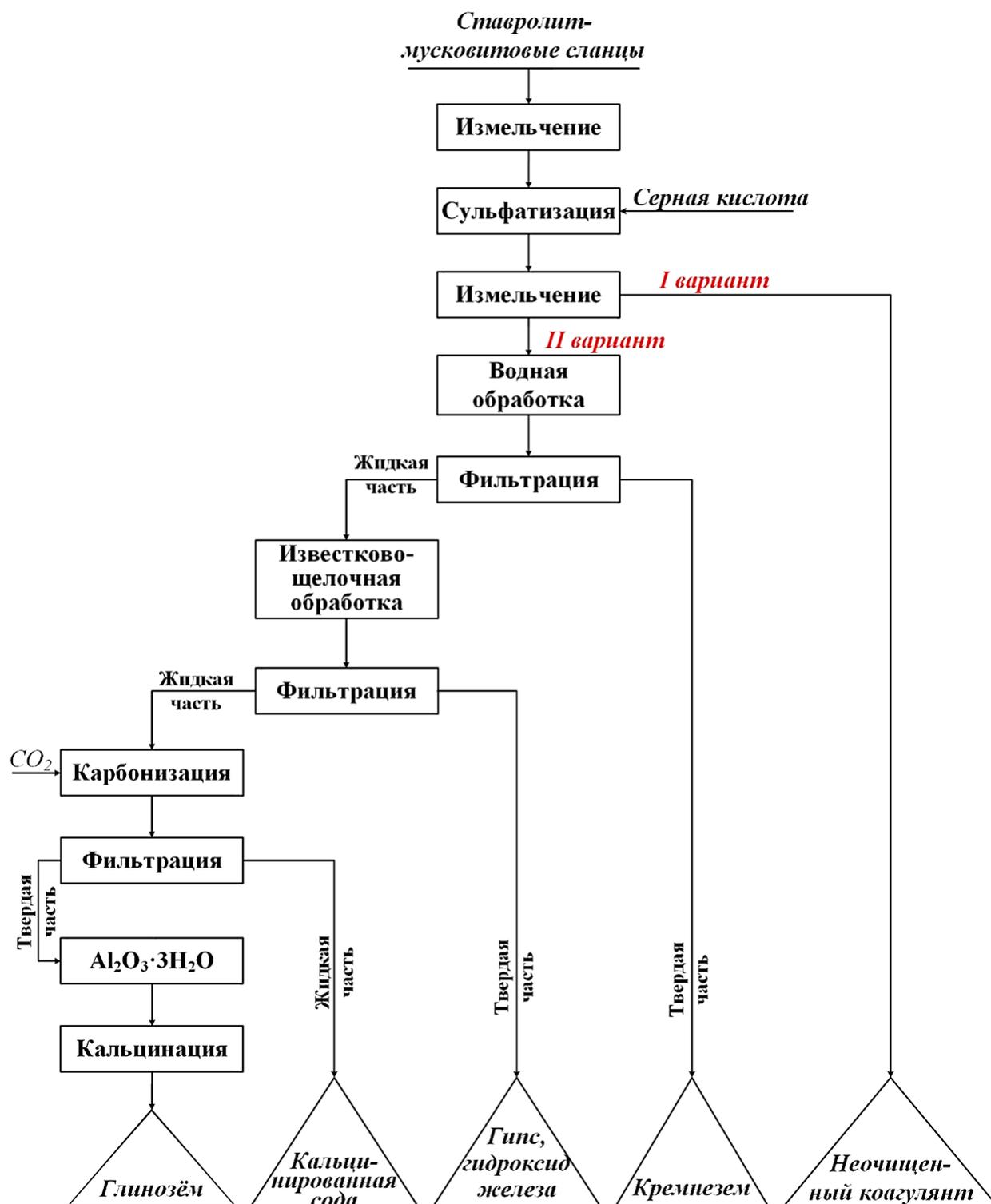
#### **4.5. Принципиальная технологическая схема получения сульфата алюминия и глинозёма из ставролит-мусковитовых сланцев методом сульфатизации**

На основании проведённых исследований была разработана принципиальная технологическая схема получения сульфата алюминия, гидроксида алюминия и глинозёма из ставролит-мусковитовых сланцев методом сульфатизации (рис.4.5.1). Пробы ставролит-мусковитовых сланцев измельчали, просеивали, и фракцию менее 0.1-0,5 мм смешивали с концентрированной серной кислотой (95 мас%).

Наиболее рациональными условиями сульфатизации для ставролит-мусковитовых сланцев являются: концентрация серной кислоты 95 мас%, дозировку кислоты 100% производили, исходя из расчета содержания легковскрываемой минералогической формы глинозёма;  $t = 220-240^{\circ}\text{C}$ ;  $\tau = 120$  мин. При этом степень извлечения глинозёма составляет 92-93 %.

Полученной спек, согласно технологической схеме, подвергается измельчению. В процессе измельчения спек измельчался менее 0,1 мм.

В составе измельченного сульфатизированного спека существуют минерал алуноген и алюмокалиевые квасцы, поэтому спек направляется на процесс водной обработки.



**Рисунок 4.5.1.** – Принципиальная технологическая схема переработки ставролит-мусковитовых сланцев методом сульфатизации.

Процесс водной обработки проводился в термостатированном реакторе при следующем технологическом режиме:  $t=90-95^{\circ}\text{C}$ ;  $\tau = 30-60$  мин;

соотношение Т:Ж= 1:4. При этом степень извлечения глинозёма составляет 93-94%.

Для разделения сульфатсодержащего раствора от нерастворимых в воде остатков проводится процесс фильтрации. После отделения твёрдого остатка от нерастворимой в воде жидкой части, с целью десульфатизации, раствор направляется на процесс известково-щелочной обработки.

Десульфатизированный раствор, с целью отделения нерастворимого остатка, направляется на процесс фильтрации. После фильтрации полученный алюминатный раствор, с целью получения гидроксида алюминия и глинозёма, перерабатывается по способу Байера.

Полученный глинозём можно использовать в производстве фтористых солей и алюминия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

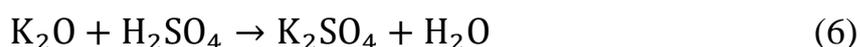
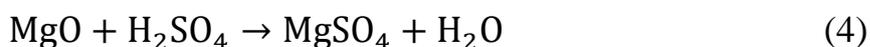
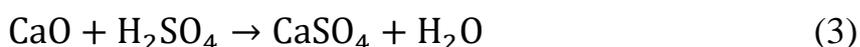
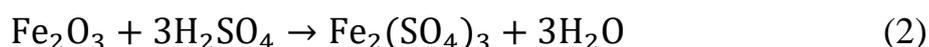
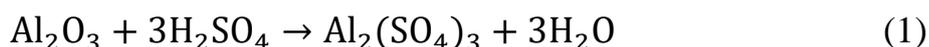
Исследования данной диссертационной работы направлены на получение сульфата алюминия, гидроксида алюминия и глинозёма из местных глинозёмсодержащих руд, способом сульфатизации.

Сернокислотная переработка глинозёмсодержащих руд осуществляется двумя способами. По первому методу руду подвергают дегидратации в области температур от 550 до 700°C и длительности нескольких часов. Далее полученную обожжённую руду разлагают серной кислотой различной концентрации при 100-105°C. После сернокислотного разложения пульпу фильтруют и до получения кристаллов сульфата алюминия упаривают. Согласно 2-ому методу, проводят процесс размола сырья, после чего спекают в области температур от 250 до 320°C с серной кислотой.

Полученный спек, который является неочищенным коагулянтом, можно использовать для очистки сточных и питьевых вод. Также при водной обработке сульфатизированного спека можно получить сульфатсодержащий раствор, с последующей кристаллизацией сульфата алюминия.

Актуальность получения из высококремнистого сырья сульфата алюминия, с последующей его переработкой для выделения гидроксида алюминия и глинозёма, обусловлена необходимостью обеспечения указанными видами сырья (с отказом от импорта), действующие в республике предприятия по производству алюминия и фтористых солей, а также принимая во внимание действующий завод по производству серной кислоты.

При проведении процесса сульфатизации возможно протекание следующих химических реакций:



Для подтверждения протекания данных химических реакций была изучена термодинамика процесса сульфатизации в области температур от 323 до 573К, а также были рассчитаны константы равновесий реакций и свободная энергия Гиббса.

Исходя из этого, полученные данные термодинамических расчетов процесса сульфатизации каолиновых глин свидетельствуют, что почти все предполагаемые реакции протекают в области температур от 323 до 573 К. [127].

Учитывая, что в Таджикистане (г. Яван), наряду с заводами по производству криолита и фтористого алюминия, построено предприятие по выпуску серной кислоты мощностью до 130 тыс. т/г, появилась возможность реализации актуальной задачи – переработки каолиновых глин серноокислотным способом с целью получения солей алюминия или глинозёма в одном промышленном комплексе.

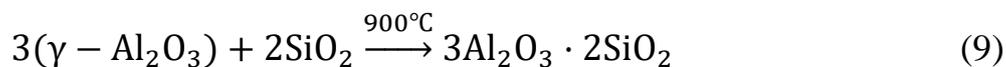
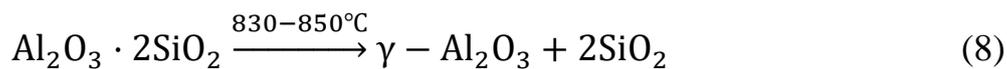
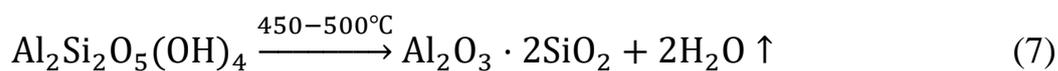
В результате проведенных исследований определен химический состав каолиновых глин (мас.%):  $\text{SiO}_2$ -69,4;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -21,4;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -3,22;  $\text{CaO}$ -1,80;  $\text{MgO}$ -0,80;  $\text{Na}_2\text{O}$ -0,60;  $\text{K}_2\text{O}$ -0,70;  $\text{TiO}_2$ -1,20. Рентгенофазовым анализом установлено, что составляющими минералами руды являются каолинит и кварц.

При взаимодействии исходного каолина с 85-90%-ной серной кислотой, используемой в количестве 90-100% от стехиометрии, при температуре сульфатизация 180-200°C и продолжительности процесса 50-60 мин. степень извлечения оксида алюминия достигала 55%.

В некоторых работах высказывается мнение также о получении метакаолинита, который при 930°C распадается с образованием  $\gamma$ -глинозёма и кремнезёма. При дальнейшем нагревании выше 900°C происходит образование силлиманита или муллита.

В связи с этим был изучен дегидратирующий обжиг каолиновых глин месторождения «Зидды».

При дегидратирующем обжиге каолиновых глин возможно протекание следующих превращений:



В результате проведенных исследований выяснилось, что при повышении температуры прокаливания до 700°C происходит удаление конституционной воды по реакции (1), и степень извлечения глинозёма достигает 90 %.

На основании выполненных исследований определены оптимальные параметры процесса переработки каолиновых глин с серной кислотой: температура дегидратирующего обжига – 500-700°C; продолжительность обжига – 60 мин.; температура сульфатизации – 180-220°C; продолжительность сульфатизации – 60 мин.; концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 98%; дозировка серной кислоты – 110% от стехиометрии; при этих условиях степень извлечения глинозёма составляет 90.3%.

При исследовании процесса сульфатизации каолиновых глин месторождения «Зидды» полученный сульфатизированный спек подвергался рентгенофазовому анализу. В результате проведённых исследований выявлено, что в составе спека, в основном, содержатся растворимые соли – сульфаты алюминия и железа [128].

С целью разделения сернокислого алюминия была изучена водная обработка спека. Параметрами, влияющими на степень извлечения сульфата алюминия при водной обработке, являются температура, продолжительность процесса и соотношение Т:Ж – твердой и жидкой фаз (спека и воды).

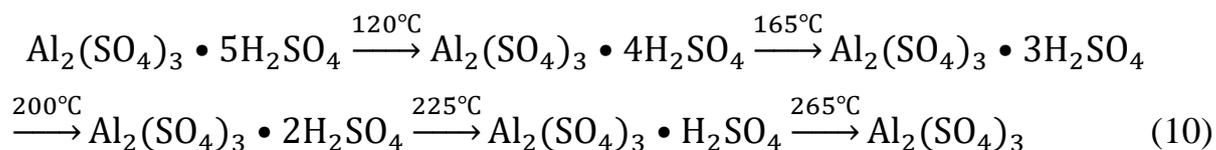
Максимальная степень извлечения сульфата алюминия (в пересчете на глинозём) достигает 90,01% при температуре обработки 90°C, дальнейшее увеличение температуры никак не влияет на степень извлечения глинозёма. При этом неизменными параметрами остались: продолжительность процесса и соотношение Т:Ж. Также изучалось влияние продолжительности процесса – при продолжительности процесса 30 мин. степень извлечения глинозёма

достигается до 90,05%. Выявлено, что максимальная степень извлечения глинозёма (90,03%) достигается при соотношении Т:Ж –1:4.

С учетом стратегии импортозамещения и перехода на местное сырье, а также принимая во внимание промышленное производство серной кислоты на предприятии «ТалКо Кемикал» (г. Яван), был проведен цикл исследований по сульфатизации каолиновых глин, конечной целью которых является получение глинозёма.

Для проведения исследований по сульфатизации каолиновых глин использовали лабораторную установку, обеспечивающую полноту взаимодействия серной кислоты с пробой при минимальных потерях кислоты. Расход серной кислоты определяли по стехиометрическому расчету.

При сульфатизации каолиновых глин возможно образование следующих кристаллогидратов сульфата алюминия:



В результате проведенных исследований определены оптимальные параметры сульфатизации: температура - 280°C, продолжительность процесса - 90 мин., дозировка кислоты - 110% от стехиометрического количества и концентрация серной кислоты - 95%. По традиционной технологии Байера из образовавшегося сульфатизированного спека можно получить глинозём, при этом степень извлечения глинозёма достигает 97-98% [129].

Полученный сульфатизированный спек и исходный каолин были подвергнуты рентгенофазовому анализу. В результате проведённых исследований выявлено, что в составе спека, в основном, содержатся растворимые соли – сульфаты алюминия и железа.

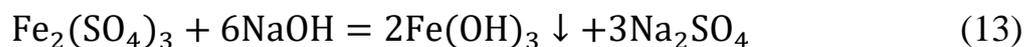
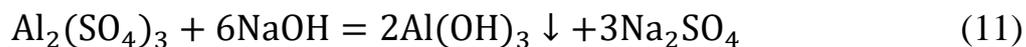
Исследование процесса водной обработки проводилось в термостатированном реакторе с мешалкой при заданных условиях. Полученная в результате водной обработки пульпа подвергалась фильтрации.

Концентрация растворимых солей в фильтрате определялась по известной методике.

Максимальная степень извлечения сульфата алюминия (в пересчете на глинозём) достигает 97-98% при продолжительности обработки 30 мин. Также изучалось влияние температуры процесса – при увеличении интервала температур от 50°C до 90°C степень извлечения глинозёма изменяется от 25,0% до 97,7%. Выявлено, что максимальная степень извлечения глинозёма (98%) достигается при соотношении Т:Ж –1:4.

С целью превращения сульфата алюминия в алюминат натрия из сульфатизированной каолиновой глины, изучалась степень десульфатизации сульфатсодержащего раствора в зависимости от объема и концентрации гидроксида натрия и количества оксида кальция.

При известково-щелочной обработке сульфатсодержащего раствора возможно протекание следующих реакций:



Определено, что оптимальными условиями процесса десульфатизации сульфатсодержащего раствора являются: объём NaOH-25 мл, концентрация NaOH-75 г/л, масса CaO-4,0 г. При этом степень десульфатизации достигает 98,36%, максимальная степень извлечения алюмината натрия составляет до 98,51%.

В лабораторных условиях выработано более одного килограмма сульфатизированного спека для изучения коагулирующей способности неочищенного коагулянта. Испытания проводились в лаборатории Центра контроля качества питьевых вод при ГУП «Душанбеводоканал» по стандартной методике. По результатам испытаний оформлен и утвержден Акт «О проведении испытаний неочищенного коагулянта» от 01.02.2018г.

В результате проведенного изучения коагулирующих свойств выяснилось, что основные физико-химические показатели неочищенного коагулянта, полученного из каолиновых глин, соответствуют требованиям ГОСТ 5155-74 для сульфата алюминия неочищенного.

По показателю «доза коагулянта», полученный коагулянт соответствует требованиям ГОСТ 12966-75 и ГОСТ 5155-74 (для сульфата алюминия очищенного и сульфата алюминия неочищенного).

Для изучения процесса сульфатизации были использованы ставролит-мусковитовые сланцы Курговладского месторождения, содержащие (мас.%):  $\text{SiO}_2$  – 56,0-58,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 20,0-26,0;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 7,0-9,0;  $\text{CaO}$  – 1,5-2,0;  $\text{MgO}$  – 0,8-1,2;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,8-1,2 и  $\text{K}_2\text{O}$  – 4,0-6,0.

Основными факторами, влияющими на протекание процесса сульфатизации, являются температура, продолжительность процесса, дозировка и концентрация кислоты.

Влияние температуры процесса сульфатизации на степень извлечения сульфата алюминия в перерасчете на глинозём показало, что с повышением температуры скорость сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев увеличивается, и степень извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в интервале температур от 120 до 240°C возрастает от 28,7 до 94,3%.

Была изучена зависимость степени извлечения сульфата алюминия от продолжительности процесса сульфатизации. За 10 мин. продолжительности процесса степень извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составила 35,3%, с плавным возрастанием до 94,5% при 120 мин.

Концентрацию серной кислоты на степень извлечения глинозёма изменяли в пределах 75-95%. Исследования показали, что с увеличением концентрации кислоты степень извлечения глинозёма возрастает, достигая пика в 94,2% при максимальной концентрации.

Дозировку серной кислоты производили, исходя из расчета содержания легковскрываемой минералогической формы глинозёма. Максимальный

выход глинозёма 94,1% наблюдался при 100% от стехиометрического необходимого количества кислоты.

Определение минералогического состава проводили рентгенофазовым анализом (РФА) на установке «Дрон-2» с применением  $\text{Cu}_\alpha$ . РФА ставролит-мусковитовых сланцев показал наличие линий, характеризующих минералы ставролит, мусковит, кварц и магнетит. На рентгенограмме сульфатизированного спека отмечено появление линий, относящихся к алуногену и алюмокалиевые квасцы.

В ходе проведенных исследований определены оптимальные параметры процесса сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев месторождения «Курговад», что подтверждено РФА и химическим анализом, а также достигнута высокая степень извлечения глинозёма [130].

Кинетика сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев исследовалась при следующих технологических режимах: температура сульфатизации от 40 до 240°C, время спекания от 20 до 120 мин.

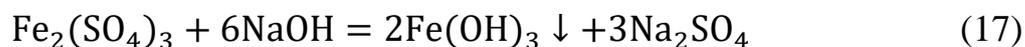
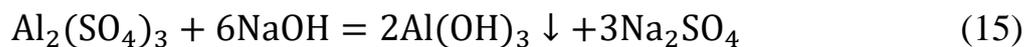
Значения кинетических характеристик раскрывают механизм протекания процесса сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев и дают возможность выбора оптимального режима осуществления данного процесса [131].

С целью отделения содержащихся в составе сульфатизированного спека алуногена и калиевых квасцов спек подвергали водной обработке.

В ходе проведенных исследований определены оптимальные технологические параметры водной обработки сульфатизированного спека: температура - 90°C, продолжительность процесса – 60 мин. и соотношение Т:Ж - 1:4. При этом степень извлечения сульфата алюминия в пересчете на глинозём составляет 94,17%.

С целью превращения сульфата алюминия в алюминат натрия из сульфатизированных ставролит-мусковитовых сланцев, изучалась степень десульфатизации сульфатсодержащего раствора в зависимости от объема и концентрации гидроксида натрия и количества оксида кальция.

При известково-щелочной обработке сульфатсодержащего раствора возможно протекание следующих реакций:



При добавлении оксида кальция в интервале от 0,1 до 1,0 г осаждение сульфата (десульфатизация) в виде  $\text{CaSO}_4$  достигает 80-90%. Процесс десульфатизации протекает согласно реакциям 15 и 18. Кроме того, определено, что максимальная степень извлечения алюмината натрия достигает 95%, при концентрации гидроксида натрия 90 г/л согласно реакциям 15 и 16.

Установлено, что оптимальными условиями процесса десульфатизации сульфатсодержащего раствора являются: объем  $\text{NaOH}$ -25 мл, концентрация  $\text{NaOH}$ -90 г/л, масса  $\text{CaO}$ -1,0 г. При этом, степень десульфатизации достигает 85,70%, максимальная степень извлечения алюмината натрия составляет до 95,01%.

Полученный раствор алюмината натрия по известной технологии Байера можно переработать с целью получения глинозёма или использовать в производстве фтористого алюминия и криолита.

Таким образом разработана комплексная технологическая схема переработки местных глинозёмсодержащих руд методом сульфатизации с получением сульфата алюминия, гидроксида алюминия и глинозёма и их использованием в качестве сырья в электролизном производстве, что позволит последовательно уменьшить расход ценного сырья, снизить себестоимость производимого алюминия.

## ВЫВОДЫ

1. Физико-химическими методами анализа установлены химический и минералогический составы глинозёмсодержащей руды каолиновых глин и ставролит-мусковитовых сланцев. Выявлено, что основными составляющими минералами являются каолинит, кварц, мусковит, ставролит и магнетит.

2. На основе проведённых физико-химических анализов показана возможность образования спека с содержанием сульфата алюминия с целью получения гидроксида алюминия, глинозёма, а также:

а) установлен технологический режим сульфатизации каолиновых глин Зиддинского месторождения:

Температура 280°C, продолжительность сульфатизации 90 мин., при этом выход  $Al_2O_3$  составляет 97,10%;

б) Выявлены технологические параметры сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев Курговадского месторождения:

Температура 240°C и продолжительность сульфатизации 120 мин., в данном технологическом цикле выход глинозёма достигает 94,15%.

3. Исследована кинетика процесса сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев Курговадского месторождения и найдена эмпирическая энергия активации (22,99 кДж/моль), свидетельствующая о прохождении сульфатизации в смешанной (диффузионной) области.

4. Определены оптимальные технологические параметры водной обработки сульфатизированного спека:

а) полученного на основе каолиновых глин Зиддинского месторождения - температура 90°C, длительность процесса - 30 минут, соотношение Т:Ж = 1:4. При данном технологическом режиме выход глинозёма достигает 97,11%;

б) образовавшегося спека на основе ставролит-мусковитовых сланцев Курговадского месторождения - температура 90°C, продолжительность процесса 60 минут, соотношение Т:Ж = 1:4. При этом выход глинозёма составляет 94.12%.

5. Выявлен оптимальный режим известково-щелочной обработки

сульфатсодержащего раствора:

а) установлен технологический режим получения сульфатсодержащего раствора из сульфатизированного спека каолиновых глин. При этом степень десульфатизации достигает 98,36%, максимальная степень извлечения алюмината натрия составляет до 98,51%.

б) установлены оптимальные условия получения сульфатсодержащего раствора из сульфатизированного спека ставролит-мусковитовых сланцев. При этом степень десульфатизации достигает 85,70%, максимальная степень извлечения алюмината натрия составляет до 95,01%.

**6.** Разработана комплексная принципиальная технологическая схема получения сульфата алюминия, гидроксида алюминия и глинозёма из каолиновых глин и ставролит-мусковитовых сланцев способом сульфатизации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лепезин, Г.Г. Минералы группы силлиманита – новый вид сырья для создания в России промышленных производств глинозёма, силумина и алюминия / Г.Г. Лепезин // III Международный конгресс «Цветные металлы – 2011»: матер. конф. – Красноярск, 2011. – С. 28-36.
2. Панов, А.А. Состояние и перспективы развития кислотных способов получения глинозёма / А. А. Панов, А. С. Сенюта, А. Г. Сусс, Ю. А. Лайнер // Международный конгресс «Цветные металлы – 2012»: матер. конф. – Красноярск, 2012. – С. 272-277.
3. Senyuta, A. Innovative technology for alumina production from low-grade raw materials / A. Senyuta, A. Panov, A. Suss, Y. Layner // Light Metals 2013.– P. 203-208.
4. Лайнер, Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными методами / Ю.А. Лайнер. – М.: Наука, 1982. – 208 с.
5. Вайтнер, В.В. Обзор способов кислотного получения глинозёма из алюмосиликатного сырья / В.В. Вайтнер, И.И. Калиниченко. УГТУ-УПИ. – Екатеринбург, 2002. – 28 с. – Деп. в ВИНТИ 28.06.02, №1214.
6. Вайтнер, В.В. Использование аргиллита Волчанского угольного разреза для получения глинозёма / В.В. Вайтнер, И.И. Калиниченко // Химическая технология. – 2003. – №6. – С. 32-34.
7. Вайтнер, В.В. Выщелачивание аргиллита азотной кислотой / В.В. Вайтнер, И.И. Калиниченко // Вестник УГТУ-УПИ.–2003. – № 3 (23). – С. 185-191.
8. Пат. 2202516 Российская федерация, МПК C01F7/24. Способ получения оксида алюминия / И.И. Калиниченко, В.В. Вайтнер, В.Г. Березюк, С.Д. Ващенко, В.Г. Антаниади, С.А. Томилов, В.Ф. Матвеев; заявитель и патентообладатель Калиниченко Иван Иванович. - № 2002111603/12 от 29.04.2002; опубл. 20.04.2003.

9. Вайтнер, В.В. Использование нитратного крокуса при обезжелезивании азотнокислых растворов алюминия / В.В. Вайтнер, И.И. Калиниченко // Вестник УГТУ-УПИ. – 2003. – № 3 (23). – С. 32-34.
10. Пат. 2480413, Российская федерация, МПК C01F7/24, C01F7/66, C02F7/64. Способ очистки от железа кислых растворов солей, содержащих нитрат алюминия / М.В. Таук, И.И. Николаева, Т.Н. Черкасова; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Акрон». - № 2011131637/05 от 27.07.2011; опубл. 27.04.2013, Бюл. № 12. – 9 с.
11. Исследование кинетики термического гидролиза нитратов алюминия и магния / В.В. Вайтнер, И.И. Калиниченко, О.А. Антропова, Е.Г. Печерских, А.Н. Габдуллин // В мире научных открытий. – 2010. – № 4-15. – С. 33-34
12. Вайтнер, В.В. Исследование азотнокислотной переработки алюмосиликатов для получения оксида алюминия: дис. канд. техн. наук: 06.16.07 / Вайтнер Виталий Владимирович. – Екатеринбург, 2004. – 145 с.
13. Вайтнер, В.В. Исследование азотнокислотной переработки алюмосиликатов для получения оксида алюминия: автореф. дис. канд. техн. наук: 06.16.07 / Вайтнер Виталий Владимирович. – Екатеринбург, 2004. – 23с.
14. Матвеев, В.А. Перспективы азотнокислотного метода переработки нефелина на глинозём / В.А. Матвеев, В.И. Захаров, Д.В. Майоров // Цветные металлы. – 2011. – № 10. – С. 72-74.
15. Пат. 2460691, Российская федерация, МПК C01F7/24. Способ переработки нефелина / М.В. Таук, С.Г. Федоров, И.И. Николаева, Т.Н. Черкасова, М.В. Цимбалист, В.Т. Калинин, В.И. Захаров, В.А. Матвеев; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Акрон». - №2011102711/05 от 25.01.2011; опубл. 10.09.2012, Бюл. № 25. – 10 с.
16. Направления комплексной переработки нефелинсодержащего сырья / В.И. Захаров, В.Т. Калинин, В.А. Матвеев, Д.В. Майоров, Н.Я. Васильева, А.И. Алексеев // Цветные металлы. – 2000. – №10. – С. 31-35.
17. Пат. 2372290, Российская федерация, МПК C01F7/24. Способ переработки нефелин-полевошпатового сырья / Е.С. Горбунова, В.И. Захаров,

С.Г. Федоров, Ф.И. Алишкин, В.А. Матвеев, Д.В. Майоров ; заявитель и патентообладатель Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН) и ЗАО «Северо-Западная Фосфорная Компания» (СЗФК). - №2008105853/15 от 15.02.2008; опубл.10.11.2009, Бюл. № 31. – 11 с.

18. Физико-химические свойства аморфного диоксида кремния, выделенного из нефелина / В.А. Матвеев, В.И. Захаров, Д.В. Майоров, Т.В. Кондратенко // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56. – № 3. – С. 380-382.

19. Перспективы использования нефелина / С.Г. Федоров, В.С. Селин, Е.В. Каретников, Ф.Д. Ларичкин // Цветные металлы. – 2000. – № 10. – С. 26-30.

20. Структура и свойства плазмохимических порошков оксида алюминия / С.П. Андриец, Н.В. Дедов, Э.М. Кутявин, А.М. Селиховкин, В.Н. Серенков, Н.И. Ситников, И.А. Степанов, Ю.Ф. Иванов, Э.В. Козлов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2008. – № 3. – С. 64-70.

21. Production of activated clay for bleaching of red palm oil / O.D. Onukwuli, O. Ukwuoma, P. Igbokwe, L.E. Aneke // Discovery and Innovation. – 1996. – V. 8 (4). – P. 333-338.

22. Ajemba, R.O. Dissolution kinetics and mechanisms of reaction of Udi clay in nitric acid solution / R.O. Ajemba, O.D. Onukwuli // American Journal of Scientific and Industrial Research. – 2012. – V. 3 (3). – P. 115-121.

23. Нуркеев, С.С. Исследование сернокислотного выщелачивания лигитовых бокситов Северного Казахстана / С.С. Нуркеев, А.Д. Телеш // Комплексное использование минерального сырья. – 1994. – № 4. – С. 57-60.

24. Получение алюможелезистого коагулянта из некондиционных бокситов / С.С. Нуркеев, Я.В. Штоллер, У.Ш. Мусина, А.Д. Телеш // Новости науки Казахстана. Экспресс - информация. – 1994. – № 3. – С. 21-23.

25. Нуркеев, С.С. Исследование процесса хлопьеобразования при использовании алюможелезистого коагулянта, полученного из бокситов

- Северного Казахстана / С.С. Нуркеев, А.Д. Телеш // Комплексное использование минерального сырья. – 1994. – № 5. – С. 51-55.
26. Алюможелезистый коагулянт – перспективный реагент для очистки сточных и питьевых вод / С.С. Нуркеев, А.И. Озеров, У.Ш. Мусина, А.Д. Телеш // Новости науки Казахстана. Экспресс - информация. – 1994. – № 4. – С. 23-25.
27. Телеш, А.Д. Исследование сернокислотного разложения Краснооктябрьских бокситов с получением коагулянтов и их использование для водоочистки: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.01 / Телеш Андрей Дмитриевич. – Алматы, 1995. – 26 с.
28. Hussain. S.A. Evaluation of an HCl process for leaching of low-grade highly siliceous bauxite ore / S.A. Hussain, R. Jamal // Developments in Mineral Processing.– 2000. – V. 1 (C). – P. C6-8-C6-14.
29. Zafar, Z.I. Determination of semi empirical kinetic model for dissolution of bauxite ore with sulfuric acid: Parametric cumulative effect on the Arrhenius parameters / Z.I. Zafar // Chemical Engineering Journal.– 2007. – V. 141 (1-3). – P. 233-241.
30. Recovery of alumina from Khushab bauxite by leaching with sulphuric acid and removal of iron impurity by ethanol / M. Tariq, M.M. Iqbal, A. Aziz, M. Shafiq, B. Mohammad // Journal of the Chemical Society of Pakistan.– 2014. – V. 36 (4). – P.624-629.
31. Colina, F.G. High-temperature of kaolin with sulfuric acid / F.G. Colina, S. Esplugas, J. Costa // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2002. – V. 41 (17). – P. 4168-4173.
32. Hosseini, S.A. Production of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from Kaolin / S.A. Hosseni, A. Naiei, D. Salari // Open Journal of Physical Chemistry. – 2011. – V. 1. – P. 23-27.
33. Lima, P.E.A. Dissolution kinetics of metakaolin in sulfuric acid: Comparison between heterogeneous and homogeneous reaction methods / P.E.A. Lima, R.S. Angelica, R.F. Neves // Applied Clay Science.– 2014. – V. 88-89. – P. 159-162.

34. Chigondo, F. Extraction of water treatment coagulant from locally abundant kaolin clays / F. Chigondo, B.C. Nyamunda, V. Bhebhe // *Journal of Chemistry*. – 2015. – V. 2015. – Article number 705837. – 7 p.
35. Synthesis of hydrated aluminum sulfate from kaolin by microwave extraction / S.S. Park, E.H. Hwang, B.C. Kim, H.C. Park // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2000. – V. 83 (6). – P. 1341-1345.
36. Химический и минералогический состав буроугольной отвальной породы Кимовского разреза Подмосковского бассейна / В.В. Платонов, А.П. Смоликов, В.А. Проскуряков, Т.В. Смоликова, Г.Ф. Лебедева. *Ж. Прикл. Химии РАН*. – С.-Пб. 2004. – 12 с. – Деп. в ВИНТИ 16.12.04, №2008.
37. Сернокислотная переработка буроугольной отвальной породы Кимовского разреза Подмосковского бассейна / В.В. Платонов, А.П. Смоликов, В.А. Проскуряков, Т.В. Смоликова, Г.Ф. Лебедева. *Ж. Прикл. Химии РАН*. – С.-Пб. 2004. – 22 с. – Деп. в ВИНТИ 16.12.04, №2007.
38. Смоликов, А.И. Сернокислотное выщелачивание глинозёма из породугольной отвальной массы: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Смоликов Артур Игоревич. – Санкт-Петербург, 2005. – 19 с.
39. Manfredi, O. Characterizing the physical and chemical properties of aluminum dross / O. Manfredi, W. Wuth, I. Bohlinger // *JOM*. – 1997. – V. 49 (11). – P. 48-51.
40. Acid dissolution of alumina from waste aluminium dross / B. Dash, B.R. Das, B.C. Tripathy, I.N. Bhattacharya, S.C. Das // *Hydrometallurgy*. – 2008. – V. 98. – P. 48-53.
41. Production of  $\eta$ -alumina from waste aluminum dross / B.R. Das, B. Dash, B.C. Tripathy, I.N. Bhattacharya, S.C. Das // *Minerals Engineering*. – 2007. – V. 20 (3). – P. 252-258.
42. Amer, A.M. Aluminum extraction from aluminum industrial wastes/ A.M. Amer // *JOM*. – 2010. – V. 62 (5). – P. 60-63.
43. Amer, A.M. Extracting aluminum from dross tailings / A.M. Amer // *JOM*. – 2002. – V. 54 (11). – P. 72-75.

44. Optimization of process for total recovery of aluminum from smelting slag 2. removal of aluminum sulfate / R. Teodorescu, V. Badilita, M. Roman, V. Purcaru, P. Capota, C. Tociu, M. Gheorghe, A. Crisan // *Environmental Engineering and Management Journal*.– 2014. – V. 13 (1). – P. 7-14.
45. Tociu, C. Minimization of chemical risk by using recovered aluminium from metallurgical slag as coagulant in wastewater treatment / C. Tociu, E. Djacu, C. Maria // *Environmental Engineering and Management Journal*.– 2014. – V. 13 (2). – P. 429-434.
46. Tociu, C. Quality assessment of the aluminium sulphate coagulant recovered from metallurgical slag based on a correlation of the removed phosphorous from municipal wastewaters / C. Tociu, E. Djacu // *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*. – 2015. – V. 77 (2). – P. 29-40.
47. High purity alumina powders extracted from aluminum dross by the calcining-leaching process / L. Qingsheng, Z. Chunming, F. Hui, X. Jilai // *Light Metals* 2011. – P. 197-200.
48. Thermal expansion of alunite up to dehydroxylation and collapse of the crystal structure / M. Zema, A.M. Callegari, S.C. Tarantino, E. Gasparini, P. Ghigna // *Mineralogical Magazine*.– 2012. – V. 76 (3). – P. 613-623.
49. Sengil, I.A. The utilization of alunite ore as a coagulant aid / I.A. Sengil // *Water Research*.– 1995. – V. 29 (8). – P. 1988-1992.
50. Froisland, L.J. Acid sulfation of alunite / L.J. Froisland, M.L. Wouden, D.D. Harbuck // *Report of Investigations - United States, Bureau of Mines*. – 1989. – 9222 16 p.
51. Extraction of Al and K salts from associated alunite tailings by an acid calcination-water leaching method / W. Zhao, X. Yao, S. Zhong, Y. Zhu, X. Yang, L. Yi, G. Li, J. Song, H. Yu, R. Ruan, T. Qi // *Journal of Cleaner Production*.– 2015. – V. 107. – P. 786-792.
52. Ozdemir, M. Extraction kinetics of alunite in sulfuric acid and hydrochloric acid / M. Ozdemir, H. Cetisli // *Hydrometallurgy*. – 2005. – V. 76 (3-4). – P. 217-224.

53. Kucuk, A. Thermal decomposition of şaphane alunite ore / A. Kucuk, M.S. Gulaboglu // *Industrial and Engineering Chemistry Research*.– 2002. – V. 41 (24). – P. 6028-6032.
54. Kucuk, F. The decomposition kinetics of mechanically activated alunite ore in air atmosphere by thermogravimetry / F. Kucuk, K. Yildiz // *Thermochimica Acta*.–2006. – V. 448 (2). – P. 107-110.
55. Yarkadas, G. Effects of mechanical activation on alumina extraction from alunite ore and its thermal behaviour // G. Yarkadas, K. Yildiz // *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*.– 2008. – V. 117 (3). – P. 175-178.
56. Взаимодействие каолинита с серной кислотой в процессе механохимической обработки / Б.Н. Дудкин, И.В. Лоухина, В.П. Исупов, Е.Г. Аввакумов // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2004. – Т. 12. – С. 327-330.
57. Пат. 2241674, Российская Федерация. МПК C01F7/74. Способ переработки слоистых алюмосиликатов (варианты) / Б.Н. Дудкин, В.П. Исупов, И.В. Лоухина, Е.Г. Аввакумов ; заявитель и патентообладатель Государственное учреждение Института химии Коми научного центра Уральского отделения РАН и Научно-исследовательское учреждение Института химии твердого тела и механохимии СО РАН. - № 2003126945/15; заявл. 03.09.2003; опубл. 10.12.2004.
58. Dubkin, B.N. Mechanical activation of kaolinite in the presence of concentrated sulfuric acid / B.N. Dubkin, I.V. Loukhina, V.P. Isupov, E.G. Awakumov // *Russian Journal of Applied Chemistry*.– 2005. – V. 78 (1). – P. 33-37.
59. Dubkin, B.N. Mechanical activation of kaolinite in the presence of aluminum sulfate / B.N. Dubkin, I.V. Loukhina // *Russian Journal of Applied Chemistry*.– 2010. – V. 83 (6). – P. 1077-1079.

60. Variations in acid-base properties of kaolinite upon mechanical treatment / M.A. Ryazanov, B.N. Dubkin, I.V. Loukhina, O.V. Turova // *Colloid Journal*. – 2005. – V. 67 (6). – P. 751-754.
61. Лоухина, И.В. Механохимическое разложение каолинита серной кислотой: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.01 / Лоухина Инна Владимировна. – Сыктывкар, 2006. – 23 с.
62. Alumina Extraction from Mexican Fly Ash / J. López-Cuevas, D. Long-González, C.A. Gutiérrez-Chavarría, J.L. Rodríguez-Galicia, M.I. Pech-Canul // 18th International Materials Research Congress: abstr. – Cancun; Mexico. 2009. – Code 85958.
63. Seidel, A. Mechanism and kinetics of aluminum and iron leaching from coal by ash by sulfuric acid / A. Seidel, Y. Zimmels // *Chemical Engineering Science*. – 1998. – V. 53 (22). – P. 3835-3852.
64. Nayak, N. Aluminum extraction and leaching characteristics of Talcher Thermal Power Station fly ash with sulphuric acid / N. Nayak, C.R. Panda // *Fuel*. – 2010. – V. 89 (1). – P. 53-58.
65. Self-inhibition of aluminum leaching from coal fly ash by sulfuric acid / A. Seidel, A. Sluszný, G. Shelef, Y. Zimmels // *Chemical Engineering Science*. – 1999. V. 72 (3). – P. 195-207.
66. Thermal decomposition of coal fly ash by concentrated sulfuric acid and alumina extraction process based on it / G. Bai, Y. Qiao, B. Shen, S. Chen // *Fuel Processing Technology*. – 2011. – V. 92 (6). – P. 1213-1219.
67. Aluminium recovery from NALCO fly ash by acid digestion in the presence of fluoride ion / A.K. Tripathy, C.K. Sarangi, B.C. Tripathy, K. Sanjay, I.N. Bhattacharya, B.K. Mahapatra, P.K. Behera, B.K. Satpathy // *International Journal of Mineral Processing*. – 2010. – V. 138. – P. 44-48.
68. Extraction of aluminum and iron from boiler slag by sulfuric acid / J. Li, H. Hou, J. Gan, S. Zhu, Y. Xie // *Wuhan University Journal of Natural Sciences*. – 2007. V. 12 (3). – P. 541-547.

69. Li, J.P. Acid leaching aluminum from boiler slag - effect of fluoride additives on the aluminum dissolution / J.P. Li, J.H. Gan, Y.M. Chen // *Applied Mechanics and Materials*. – 2011. – V. 71-78. – P. 688-693.
70. Aluminum extraction from coal ash by a two-step acid leaching method / P.-W. Zhu, H. Dai, L. Han, X.-L. Xu, L.-M. Cheng, Q.-H. Wang, Z.-L. Shi // *Journal of Zhejiang University: Science A*.– 2015. – V. 16 (2). – P. 161-169.
71. Efficient Extraction of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from Coal Gangue by Means of Acidic Leaching / L. Dong, Y. Li, J. Yan, X.Q. Shu // *Advanced Materials Research*.– 2014. – V. 878. – P. 149-156.
72. Matjie, R.H. Extraction of alumina from coal fly ash generated from a selected low rank bituminous South African coal / R.H. Matjie, J.R. Bunt, J.H.P. Van Heerden // *Minerals Engineering*.– 2005. – V. 18 (3). – P. 299-310.
73. Extraction of aluminium from coal fly ash: Identification and optimization of influential factors using statistical design of experiments / A. Shemi, S. Ndlovu, V. Sibanda, L.D. Van Dyk // *International Journal of Mineral Processing*.– 2014. – V. 127. – P. 10-15.
74. Extraction of alumina from coal fly ash using an acid leach-sinter-acid leach technique / A. Shemi, S. Ndlovu, V. Sibanda, L.D. Van Dyk // *Hydrometallurgy*.– 2015. – V. 157. – P. 348-355.
75. Bark M. Y., Mitwally H. H. Die Herstellung von Aluminiumsulfat aus agyptischen Kaolinen.–*Sprechsaal Keram., Glas, Email, Silik.*, 1964, 97, N 14, S. 405 – 409.
76. Kretschmar, H. Ton als Kommender Rohstoff neben Bauxit. – *Aluminium*. 1963, 39, N 10, S. 624 – 628.
77. Scott, T. R. Alumina by acid extraction. – *J. Metals*, 1962, N 2, p. 121 – 125.
78. Fetterman I. W., S u n Shiou-Chuan. Alumina extraction from Pennsylvania diaspore clay by an ammonium sulfate process. – In: *Extract metallurgy aluminium*. New York etc.:Intersci., 1963, 1, p. 333 – 349.

79. Кузнецов В. М. Производство сернокислого глинозёма. – М.: ОНТИ, 1932. – Приводится по: Позин М. Е. Технология минеральных солей. –Л.: Химия, 1970, т. 1. – 659 с.
80. Пат. 1347556 (Франция). Procédé de preparation de sulfate d'aluminium a partir de liquer re iduelle de de'capage et de mineral d'aluminium/ The North American Coal Corporation. – Оpubл. 18.11.63.
81. Пат. 1013983 (Великобритания). Improvements in the hydrometallurgical production of aluminium sulphate/J. C. Everret. – Оpubл. 22.12.65.
82. Пат. 3216792 (США). Hydrometallurgical process / U. Marvin. – Оpubл. 09.11.65.
83. Пат. 20933 (ГДР). Verfahren zur Herstellung von Aluminiumsalzen aus toner dehaltigen Rohstoffen mittels Mineralsäuren / W. Singer, F. Seidel. – Оpubл. 14.02.61.
84. Woznicka, A. Nowa metoda produkcji siarczanu glinowego w procesie ciaglym z glin o niskiej zawartosci tlenkow glinu. – Przem. chem., 1963, 42, N 11, s. 649 – 650.
85. Шварцман, Б. Х. Кислотные методы переработки глинозёмсодержащего сырья. – Сравнительный обзор процессов по отечественным и зарубежным данным. М.: Цветметинформация, 1964. – 83 с.
86. Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья / А. К. Запольский – Киев: Наук. думка. 1981. – 208 с.
87. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ / М. Е. Позин, Б. А. Копылев, Е. С. Тумаркина и др. – Л.: Госхимиздат, 1963. – 376 с.
88. Гладушко, Л. В. Разложение каолинов Владимирского месторождения серной кислотой. Гладушко Л. В., Сажин В.С., Запольский А.// Хим. пром-сть Украины, 1967, № 6, с. 9 – 12.
89. Куковский, Е. Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. – Киев: Наук, думка, 1966. – 132 с.

90. Овчаренко, Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961, – 291 с.
91. Eisele, J.A. Producing alumina from clay by the hydrochloric acid process, a bench-scale study / J.A. Eisele. – United States, Bureau of Mines. Report of Investigations: 8476, 1980. – 23 p.
92. Eisele, J.A. Bench-scale studies to recover alumina from clay by a hydrochloric acid process / J.A. Eisele, D.J. Bauer, D.E. Shanks // Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1983. – V. 22 (1). – P. 105-110.
93. Bremner, P.R. Aluminum extraction from anorthosite by leaching with hydrochloric acid and fluoride / P.R. Bremner, J.A. Eisele, D.J. Bauer. – United States, Bureau of Mines. Report of Investigations: 8694, 1982. – 7 p.
94. Alumina extraction from northeastern red soils of Argentina / E.F. Aglietti, E.L. Tavani, P.H. Tedesco, J.M. Porto Lopez // Hydrometallurgy. – 1987. – V. 17 (2). – P. 167-176.
95. The use of coal spoils as feed materials for alumina recovery by acid-leaching routes. 1. The suitability and variability of the feed materials / W.R. Livingston, D.A. Rogers, R.J. Chapman, N.T. Bailey // Hydrometallurgy. – 1983. – V. 10 (1). – P. 79-96.
96. The use of coal spoils as feed materials for alumina recovery by acid-leaching routes. 2. The effect of the calcination conditions on the leaching properties of the colliery spoil / W.R. Livingston, D.A. Rogers, R.J. Chapman, A.G. Gregory, N.T. Bailey // Hydrometallurgy. – 1983. – V. 10 (1). – P. 97-109.
97. The use of coal spoils as feed materials for alumina recovery by acid-leaching routes. 3. The effect of the leaching conditions on the extraction of aluminium and iron from a fluidised bed ash / W.R. Livingston, D.A. Rogers, R.J. Chapman, N.T. Bailey // Hydrometallurgy. – 1985. – V. 13 (3). – P. 283-291.
98. Bailey, N.T. The use of coal spoils as feed materials for alumina recovery by acid-leaching routes. V. The effect of fluoride additions on the extraction of

aluminium with hydrochloric acid / N.T. Bailey, R.J. Chapman // Hydrometallurgy. – 1987. – V. 18 (3). – P. 337-350.

99. Mahi, P. The use of coal spoils as feed materials for alumina recovery by acidleaching routes. 4. The extraction of iron from aluminiferous solutions with amines, in particular alamine 336 / P. Mahi, N.T. Bailey // Hydrometallurgy. – 1985. – V. 13 (3). – P. 293-304.

100. Mahi, P. Extraction of iron from aluminiferous chloride leach solutions by alamine 336/ P. Mahi, N.T. Bailey // Chemistry and Industry (London). – 1984. – V. 1. – P. 18-21.

101. Robin, A. Corrosion behavior of niobium, tantalum and their alloys in hot hydrochloric and phosphoric acid solutions / A. Robin, J.L. Rosa// International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2000. V.18 (1). P.13-21.

102. Asselin, E. Corrosion of niobium in sulphuric and hydrochloric acid solutions at 75 and 95 °C / E. Asselin, T.M. Ahmed, A. Alfantazi // Corrosion Science. – 2007. V. 49 (2). P.694-710.

103. We are developing a new innovative process for environmentally friendly extraction of alumina from anorthosite with low waste streams and substantial consumption of CO<sub>2</sub> [Электронный ресурс] / Nordic Mining ASA. – Режимдоступа: <http://www.nordicmining.com/alumina-from-anorthosite/category8.html>

104. High purity alumina (HPA) project [Электронный ресурс] / Altech Chemicals Limited.– Режим доступа: <http://www.altechchemicals.com/high-purity-aluminahpa-project>

105. Bazin, C. Sequential leaching for the recovery of alumina from a Canadian clay / C. Bazin, K. El-Ouassiti, V. Ouellet // Hydrometallurgy. – 2009. – V. 88 (1-4). – P. 196-201.

106. Game changing technology; extracting all value [Электронный ресурс] / Orbite Technologies Inc. – Режим доступа: <http://www.orbitetech.com/English/technology/the-orbite-process/default.aspx>

107. Пат. 2471010 РФ, МПК С22В 21/00 Способ извлечения алюминия и железа из глинозёмистых руд / Р. Будро, С. Алекс, Ф. Биазотто; заявитель и патентообладатель Орбит Элюминэ Инк. - №2009147266/02; заявл. 07.05.2008; опубл. 27.12.2012, Бюл. № 36. – 16 с.
108. Пат. 2510365 РФ, МПК С01F7/02, В09В3/00 Способ получения металлургического глинозёма с применением летучей золы, образующейся в кипящем слое / Чжаохуа Го, Цуньди Эй, Пэйпин Чжан, Цзяньго Хань, Цзюньчжоу Чи, Яньбинь Сунь, Исинь Чжао; заявитель и патентообладатель Чайна Шэньхуа Энерджи Компани Лимитед. - №2012144553/02; заявл. 27.04.2011; опубл. 27.03.2014, Бюл. № 9. – 21 с.
109. Сафиев, Х.С. Бобоев Х.Э., Гайдаенко Н.В. и др. Кислотное разложение предварительно обожженных каолиновых глин Таджикистана. Сафиев Х.С. Бобоев Х.Э., Гайдаенко Н.В. и др. // Докл. АН Респ. Таджикистан, 1995. – Т.38. – №5-6. –С.67-70.
110. Запольский А.К., Мирзоев Б., Сафиев Х.С., Сернокислотное разложение нефелиновых сиенитов месторождения Турпи// Докл. АН Респ. Таджикистан, 1984. – Т.27. – №11. –С.655-658.
111. Саттарова М.А., Таджибаев Г., Сафиев Х.С., Мирзоев Б. Физико-химическое исследование продуктов солянокислотного разложения нефелиновых сиенитов Турпи // Комплексное использование минерального сырья, 1992. – №4. –С.51-55.
112. Мирзоев Б., Сафиев Х.С., Мирсаидов У.М., Шарипов А. Опытные заводские испытания кислотной переработки нефелиновых сиенитов // Изв. АН ТаджССР. Сер. физ.-мат., хим. и геол. наук, 1992. – №1. –С.64-66.
113. Сафиев Х., Мирзоев Б., Рахимов К., Мирсаидов У.М. Солянокислотное разложение нефелиновых сиенитов // Изв. АН ТаджССР. Сер. физ.-мат., хим. и техн. наук, 1995. – №3. –С.66-68.
114. Сафиев Х.С., Мирзоев Б., Рахимов К., Мирсаидов У.М. Солянокислотное разложение минералов нефелинового сиенита Турпи // Докл. АН Респ. Таджикистан, 1995. – Т.38. – №5-6. –С.52-56.

115. Патент №298 ТҶ (Таджикистан). Способ переработки глинозёмсодержащего сырья / Ш.Б.Назаров, Запольский А.К., Мирсаидов У.М., Сафиев Х.С., Рузиева Д.Р., Амиров О.Х., – Опувл. в Б.И., 1998, №12.
116. Рузиева Д.Д., Амиров О.Х., Назаров Ш.Б. Рентгенофазовый анализ нефелиновых сиенитов Турпи и продуктов их кислотного разложения. – Деп. в НПИ Центре. – Душанбе, 1999. – №017 (1258). – 6 с.
117. Назаров Ш.Б., Амиров О.Х., Рузиева Д.Д., Мирсаидов У.М., Сафиев Х.С., Новый способ получения глинозёма // Докл. АН Респ. Таджикистан, 1998. – Т.12. – №1-2. – С.67.
118. Сафиев Х.С., Назаров Ш.Б., Амиров О.Х. Метод разложения нефелиновых сиенитов Турпи // Информационный листок НПИ Центра. – Душанбе, 2000. – Серия 61.31. – №76.
119. Мирзоев Б. Хлорное и кислотное разложение нефелиновых сиенитов: Дисс. ... канд. хим. наук. – Душанбе, 1994.
120. Рузиева Д.Д. Двухстадийное разложение нефелиновых сиенитов азотной и соляной кислотами: Дисс. ... канд. техн. наук. – Душанбе, 1999.
121. Амиров О.Х. Селективное извлечение компонентов нефелиновых сиенитов методом термохимической активации: Дисс. ... канд. техн. наук. – Душанбе, 1999.
122. Назаров Ш.Б. Физико-химические основы комплексной переработки высококремнистых алюминиевых руд: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Душанбе, 2000.
123. Валиев Ю.Я., Сафиев Х., Бобоев Х.Э., Маджидов Т.С., Раджабова Дж.А. Физико-химический анализ минерального сырья месторождения Зидды // Изв. АН РТ. Отд-ние физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. 2016. – №2 (163). – С.88-93.
124. Аскарлов М.К., Валиев Ю.Я., Бердиев М., Сафиев Х., Асоев А.Дж. Технологические испытания глинистого минерального сырья Зиддинского месторождения в производстве огнеупорной продукции на ГУП «ТАЛКО» // Материалы Республиканской научно-практической конференции

«Комплексная переработка местного сырья и промышленных отходов». – г. Душанбе, 6-7 декабря 2013 г. – с.26-30.

125. Салимова П.Т., Валиев Ю.Я., Сафиев А.Х., Рузиев Д.Р. Физико-химические исследования глинозёмсодержащего сырья ставролит – мусковитовых руд Курговатского месторождения // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. 2012. - № 1/1(77). С.134-138.

126. Тураев С.С., Мирзоев Б.М., Валиев Ю. Технология выделения тяжелой фракции ставролитового концентрата и исследование ее минералогического состава // Материалы VI Нумановских чтений. –Душанбе, 2009. –С.205-207.

127. Наимов Н.А., Суяров К.Дж., Аминджони Г., Бобоев Х.Э., Салимова П.Т., Сафиев Х. Термодинамика процесса переработки каолиновых глин Таджикистана методом сульфатизации // ДАН РТ.- Т.61.- 2018.- №11-12.- с.878-882.

128. Наимов Н.А., Рузиев Дж.Р., Сафиев А.Х., Бобоев Х.Э., Сафиев Х. Физико-химические аспекты сульфатизации каолиновых глин Таджикистана // ДАН РТ. Т.60.- 2017.- №7-8.- с.356-361.

129. Наимов, Н.А. Рузиева Дж.Р., Аминджони Г., Сафиев А.Х., Бобоев Х.Э., Мухамедиев Н.П., Рафиев Р.С., Сафиев Х. Комплексная переработка каолиновых глин месторождения «Зидды». // ДАН РТ.- Т.61.- 2018.- №3.- с.286-292.

130. Наимов Н.А., Аминджони Г., Рузиев Дж.Р., Рафиев Р.С., Бобоев Х.Э., Сафиев Х. Физико-химические аспекты переработки ставролит-мусковитовых сланцев способом сульфатизации // ДАН РТ. Т.61.- 2018.- №2.- с.194-199.

131. Наимов Н.А., Аминджони Г., Рузиев Дж.Р., Бобоев Х.Э., Салимова П.Т., Сафиев Х. Кинетика процесса сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев Таджикистана // ДАН РТ.- Т.62.- 2019.- №1-2.- с.104-107.

## **ПРИЛОЖЕНИЕ**

«Согласовано»

«Утверждаю»

Директор ГУ «НИИМ»  
ГУП «ТалКо»

Директор ГУП  
«Душанбеводоканал».



Сафиев Х.



Убайдов М.Д.

2018г.

«01» 02 2018г.

**АКТ**

**о проведении лабораторных испытаний неочищенного коагулянта**

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе: сотрудники лаборатории Центра контроля качества питьевых вод ГУП «Душанбеводоканал» – начальник Кароматуллоева Н.С., инженер-химик I-й степени Эшбоева З.С., инженер-химик II-й степени Саидзода А.Д. и сотрудники ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо» – заместитель директора по научной работе Бобоев Х.Э., зав. лабораторией экологических исследований и переработки промышленных отходов Сафиев А.Х., главный научный сотрудник Рузиев Д.Р. аспирант Наимов Н.А., аспирант Аминджони Г., составили настоящий Акт о проведении испытаний неочищенного коагулянта, полученного специалистами ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо» в лабораторных условиях сернокислотным разложением каолиновых глин месторождения «Зидди».

Испытания проведены в лаборатории Центра контроля качества питьевых вод при ГУП «Душанбеводоканал» по стандартной методике в период с 22.01.2018г. по 24.01.2018г. В табл. приведены результаты испытаний полученного неочищенного коагулянта в сопоставлении с показателями используемых коагулянтов для очистки воды.

Таблица

**Сравнительная характеристика физико-химических показателей полученного и используемых коагулянтов**

Определяемый показатель	Вид коагулянта					
	Сульфат алюминия очищенный (ГОСТ 12966-75)		Сульфат алюминия, неочищенный (ГОСТ 5155-74)		Неочищенный каолиновый коагулянт	
	Нормативное содержание для сорта, %					
	Высший	I	II	A	B	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не менее	16,3	15,0	14,0	9,5	9,5	<b>12,58</b>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> свободная, не более	0,02	0,05	0,1	2,0	3,0	<b>0,408</b>

Fe (в пересчете на Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), не более	0,002	0,04	0,7	0,5	0,9	0,4
As (в пересчете на As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), не более	0,001	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002
Нерастворимый в воде остаток по отношению к оксиду алюминия (н. о. /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), не более	-	-	-	2,2	2,7	2,15
Доза коагулянта, мг/л	18,28	19,80	21,28	31,36	31,36	19,12

**Примечание:** Расчетная доза коагулянта  $D_k \frac{29,8 \cdot a}{b}$ , где а-оптимальная доза коагулянта; b-содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в сернокислом алюминии; 29,8-процентное содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в 100%-м сернокислом алюминии.

Данные таблицы свидетельствуют о том, что основные физико-химические показатели неочищенного коагулянта, полученного из каолиновых глин, соответствуют требованиям ГОСТ 5155-74 для сульфата алюминия неочищенного.

По показателю «доза коагулянта» полученный коагулянт соответствует требованиям ГОСТ 12966-75 и ГОСТ 5155-74 (для сульфата алюминия очищенного и сульфата алюминия неочищенного).

#### Заключение

Результаты физико-химического анализа показали, что полученный коагулянт полностью соответствует требованиям ГОСТ 5155-74 (сульфат алюминия неочищенный) и, частично, требованиям ГОСТ 12966-75 (сульфата алюминия очищенный).

Комиссия считает результаты проведенных лабораторных исследований положительными и, учитывая актуальность проблемы обеспечения чистой водой, рекомендует провести опытно-промышленные испытания коагулянта, полученного из каолиновых глин месторождения «Зидди».

#### Подписи:

Представители лаборатории  
Центра контроля качества  
питьевых вод  
ГУП «Душанбеводоканал»

Кароматуллоева Н.С.

Эшбоева З.С.

Саидзода А.Д.

Представители  
ГУ «НИИМ» ГУП «ТАЛКО»

Бобоев Х.Э.

Сафиев А.Х.

Рузиев Д.Р.

Наимов Н.А.

Аминджони Г.

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН  
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Наимов Н.А.**

Является автором изобретения *Способ получения неочищенного сульфата алюминия*

На изобретение выдан малый патент №ТJ 1013

Патентообладатель ГУ "НИИМ" ГУП "ТАЛКО"

Страна Республика Таджикистан

Соавторы Кабир Шерали, Сафиев Х., Бобоев Х.Э., Рузиев Дж.Р., Сафиев А.Х.,  
Аминджони Гиёсиддин, Мухамедиев Н.П.

Приоритет изобретения 11.03.2019

Дата подачи заявления 11.03.2019

Заявление № 1901288

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан 11 июля 2019

Малый действителен с 11 марта 2019 г. по 11 марта 2029 г.  
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот, установленных действующим законодательством

