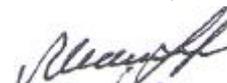


АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА

На правах рукописи

УДК 546.621(575.3)



МИРЗОЕВ БОДУР

**ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ
ТАДЖИКИСТАНА**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

доктора технических наук по специальности

05.17.01 – Технология неорганических веществ

Научные консультанты:

доктор химических наук, профессор,
академик НАН Таджикистана

Мирсаидов Ульмас Мирсаидович;

доктор химических наук, профессор,
академик НАН Таджикистана

Сафиев Хайдар Сафиевич

Душанбе – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	8
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ НИЗКОГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩИХ РУД (Литературный обзор).....	14
1.1. Характеристика глинозёмсиликатных руд.....	14
1.2. Способы переработки глинозёмсодержащего сырья.....	19
1.2.1. Кислотный способ.....	19
1.2.2. Спекательный способ.....	31
1.2.3. Хлорный способ.....	46
1.3. Заключение по литературному обзору и выбору основного направления исследований.....	54
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ГЛИНОЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ КУРГОВАТСКО- ГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ И КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ	59
2.1. Методы анализа глинозёмсодержащего сырья.....	59
2.2. Геологическая характеристика глиноземсодержащего сырья Курговатского месторождения.....	60
2.3. Технология выделения легкой и тяжелой фракций из метаморфических пород и исследование их минералогического состава.....	62
2.4. Технологические основы переработки глинозёмсодержащего сырья ставролит-слюдистого сланца соляно кислотным способом.....	72
2.5. Кинетика процесса соляно кислотного разложения ставролит-слюдистого сланца.....	77
2.6. Принципиальная технологическая схема переработки глинозёмсодержащего сырья ставролит-слюдистых сланцев	

кислотным способом.....	83
ГЛАВА 3. ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ	
ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМ-КРИОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО	
КОНЦЕНТРАТА СПОСОБОМ СПЕКАНИЯ ИЗ	
СТАВРОЛИТ-СЛЮДИСТЫХ СЛАНЦЕВ И КАЛЬЦИЙ-	
ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ.....	
	85
3.1. Исследование процесса получения криолит-глиноземного	
концетрата из ставролит-слюдистых сланцев способом спекания.....	85
3.2. Выщелачивание алюминатного спека.....	90
3.3. Технологические основы получения криолит-глиноземного	
концетрата из алюмофторсодержащего сырья.....	92
3.4. Кинетика спекания шихты и выщелачивание	
алюминатно-фторидного спека.....	100
3.5. Обескремнивание и карбонизация алюминат-фторидного раствора	
и термическая обработка криолит-гидраргиллитового осадка.....	104
3.6. Принципиальные технологические схемы получения глинозема	
из ставролит-слюдистого сланца и криолит-глиноземного концетрата	
из глинозёмфторсодержащего сырья способом спекания.....	112
3.6.1. Технологическая схема получения глинозема из	
ставролит-слюдистого сланца способом спекания.....	112
3.6.2. Технологическая схема получения криолит-глиноземного	
концетрата из глинозёмфторсодержащего сырья способом спекания.....	114
ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ	
ПЕРЕРАБОТКИ ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ	
НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТУРПИ	
ХЛОРНЫМ И КИСЛОТНЫМ СПОСОБАМИ.....	
	116
4.1. Оценка термодинамической вероятности протекания	
процесса хлорирования.....	116
4.2. Хлорирование нефелиновых сиенитов различными	
хлорирующими агентами в присутствии восстановителей.....	119
4.2.1. Общая методика хлорирования и хлорирование	

газообразным хлором в присутствии активированного угля.....	119
4.2.2. Хлорирование газообразным хлором с использованием природного газа и стеблей хлопчатника.....	130
4.3. Исследование кинетики хлорирования глинозёмсодержащего сырья нефелиновых сиенитов и минералов месторождения Турпи.....	131
4.4. Обезжелезивание нефелиновых сиенитов.....	139
4.5. Использование отходов хлорорганического производства при переработке нефелиновых сиенитов.....	142
4.6. Принципиальной технологической схемы хлорный способ переработки нефелиновых сиенитов и сернокислотное разложение нефелиновых сиенитов.....	144
4.7. Солянокислотное разложение нефелиновых сиенитов.....	146
4.7.1. Исследование влияния температуры и продолжительности процесса, концентрации и дозировки соляной кислоты, дисперсности сиенитов на степень извлечения компонентов.....	152
4.7.2. Солянокислотное разложение минералов нефелинового сиенита месторождения Турпи.....	157
4.8. Солянокислотное разложение механически активированных нефелиновых сиенитов.....	161
4.9. Исследование фильтруемости солянокислых пульп.....	168
4.10. Физико-химические и технологические свойства нефелиновых сиенитов.....	172
4.11. Технологическая схема переработки нефелиновых сиенитов кислотным способом.....	175
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ НА ВСКРЫВАЕМОСТЬ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТУРПИ И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ.....	178
5.1. Влияние фторсодержащих отходов на вскрываемость нефелиновых сиенитов.....	178
5.2. Переработка нефелиновых сиенитов спекателным способом.....	180

5.3. Извлечение глинозема из нефелиновых сиенитов бактериологическим методом.....	185
5.4. Технологии получения портландцемента из нерастворимого остатка процесса после выщелачивания спека.....	188
5.5. Получение коагулянтов из местного сырья и промышленных отходов и исследование коагулирующих свойств хлоридных глинозёмсодержащих растворов.....	190
5.5.1. Коагулянты из местного сырья и промышленных отходов.....	190
5.5.2. Коагулирующая способность хлоридных глинозём- железосодержащих растворов коагулянта.....	192
5.5.3. Санитарно-гигиенические исследования разработанных коагулянтов.....	195
5.6. Опытно-промышленные испытания кислотной переработки нефелиновых сиенитов.....	199
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	200
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	204
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	207
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	238

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и необходимость проведения исследования. В последнее время сырьевая база алюминиевой, химической и фарфорофаянсовой промышленности значительно расширилась благодаря изучению других видов глиноземсодержащего сырья. К ним относятся нефелиновые сиениты, каолиновые глины, алуниты, ставролит слюдистых сланцев, низкокачественные бокситы и другие, запасы которых огромны и имеют повсеместное распространение. Эти виды сырья, несмотря на низкое содержание глинозема, имеют в своем составе помимо алюминия и другие полезные компоненты [1]. Для промышленной переработки этих руд необходима разработка комплексной безотходной технологии.

Получение алюминия и его солей из указанных алюминиевых руд требует принципиально новых технологических разработок, где одним из важных этапов процесса переработки являются разложение сырья и извлечение всех полезных компонентов.

Перспективным видом сырья для этой технологии могут быть и нефелиновые сиениты и ставролит слюдистых сланцев Таджикистана. Они характеризуются низким содержанием и наличием в породе калия и натрия, которые могут значительно интенсифицировать процесс хлорирования, кроме того, подобная смесь хлоридов алюминия, калия, натрия и кальция, полученная после хлорирования сиенитов, может служить электролитом при получении алюминия электролизом [2].

Комплексное использование нефелиновых сиенитов и других низкокачественных алюминисодержащих руд в алюминиевой, химической и фарфоро-фаянсовой промышленности позволит расширить сырьевую базу, устранить имеющийся в среднеазиатском регионе дефицит в таких ценных продуктах, как глинозем, сода, коагулянты для очистки воды, калийные удобрения, полевошпатовые материалы [3].

В свете сказанного представляют научный и практический интерес

исследования по химии и технологии процесса переработки нефелиновых сиенитов Турпи и ставролит слюдистого сланцы результаты, которых излагаются в представленной работе.

Степень изученности научной проблемы. Для алюминисодержащего сырья которое содержит большая количества кремнезема и меньшие количества полезных компонент, при комплексной переработки с различными методами имеются ряд трудности.

Для выяснения этих трудности в настоящей работе хлорными, спекательными и кислотными методами были изучении переработки алюмосержащего руд Таджикистана.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью настоящей работы являлась разработка технологических основ комплексной переработки нефелиновых сиенитов Таджикистана, для чего необходимо было изучить следующие основные процессы: хлорирование в присутствии различных восстановителей с исследованием его термодинамики, кинетики и состава образующихся продуктов; соляно и сернокислотное разложение руды. Изучение этих процессов включило детальные физико-химические исследования.

Наряду с нефелиновыми сиенитами были исследованы местные ставролит слюдистые сланцы месторождения Курговата, запасы которого огромные.

Объект исследования. Объектом исследования является получение глинозема и криолит-глиноземного концентрата и других полезных компонентов из глиноземсодержащих нефелиновых сиенитов месторождения Турпи и ставролит слюдистые сланцы месторождения Курговат хлорированными, кислотными методами и спеканием. Исследование влияния различных технологических параметров на степень извлечения полезных компонентов.

Предмет исследования. Переработка местных глиноземсодержащих руд Таджикистана для получения глинозема и криолит-глиноземного концентрата и других полезных компонентов.

Задачи исследования:

1. Изучение химического и минерального составов нефелинового сиенитов и ставролит- слюдистых сланцев Таджикистана.
2. Нахождение оптимальных условий переработки сырья, обеспечивающих высокую степень извлечения полезных компонентов в зависимости от различных физико-химических факторов.
3. Установление оптимального режима спекания на выход алюмината натрия; - изучение кинетики и механизма процессов, протекающих при

получении алюмината натрия способом спекания из алюмофторсодержащего сырья.

4. Физико-химический анализ исходных материалов и образующихся в ходе их переработки продуктов.

Методы исследования. Хлорирование нефелиновых сиенитов, а также проведением различных восстановителей с исследованием термодинамики и кинетики, физико-химического анализа образующих продуктов; соляно и серноокислотное разложение руды и физико-химическое исследование полученных фаз, а также проведение опытно-промышленных испытаний полученных продуктов на ряде предприятий республики.

Отрасль исследования. Диссертационная работа соответствует отрасли технологии неорганических веществ: разработка способов получения глинозема и криолит-глиноземного концентрата из глиноземсодержащего и кальций фторсодержащего сырья хлорными, кислотными и спекательными методами.

Этапы исследования:

- установление минералогического состава глиноземсодержащего сырья методом РФА и расчёт термодинамических характеристик протекающих реакций при кислотном разложении и спекании указанного сырья;

- установление оптимальных условий переработки сырья, обеспечивающих высокую степень извлечения полезных компонентов в зависимости от различных физико-химических факторов;

- разработка принципиальная технологическая схема получения глинозема и криолит-глиноземного концентрата способом спекания и кислотным способом.

Основная информационная и экспериментальная база охватывает поиск исследовательский работ через научные журналы с использованием международных информационных систем. Особое внимание уделено электронным научным материалам, использованию компьютерных сетей. Работа выполнена в основном на базе лаборатории переработки минерального

сырья и промышленных отходов Института химии НАН Таджикистана. В институте имеются все необходимые приборы и установки, применяемые в ходе исследования.

Достоверность диссертационных результатов. Результаты исследований, основных выводов и положений диссертации подтверждены необходимым объёмом экспериментальных данных, а также идентичностью результатов теоретических и обширных экспериментальных исследований, полученных с помощью сертифицированного лабораторного оборудования с привлечением современных физико-химических методов исследований, в частности рентгенофазового анализа (Дрон-2), ДТА (Q-1000), пламенной фотометрии (ПМФ) и др. методов. Новизна и степень достоверности результатов диссертационной работы подтверждается Национальным патентно-информационным центром Республики Таджикистан, оформившим по результатам деятельности автора диссертационной работы – 17 патента.

Научная новизна исследования:

1. Установлен химизм процессов получения криолит-глиноземного концентрата из ставролит- слюдистых сланцев способом спекания кислотным и спекательными способами.

2. Разработана принципиальная технологическая схема получения глинозема и криолит-глиноземного концентрата способом спекания и кислотным способом.

3. Проведено термодинамическое и кинетическое исследование процессов хлорирования нефелиновых сиенитов и составляющих их минералов, а также соляно-сернокислотного разложения.

Теоретическая ценность исследования основана на ряде законов физической химии; надёжность сделанных выводов и рекомендаций подтверждается широким обсуждением на конференциях и публикациями в рецензируемых журналах.

Практическая ценность исследования заключается в том, что предложенные способы переработки местных минеральных ресурсов

способом спекания и кислотным способом позволяют получить глинозем и криолит-глиноземную смесь для производства алюминия, а также в разработке хлорного способа переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи, состоящего из следующей основной стадии переделов: хлорирование и обезжелезивание сырья, разделение полученной смеси хлоридов на отдельные продукты различными методами. Исследовано серно- и соляно кислотного разложения сиенитов. Разработанные технологии могут значительно снизить себестоимость производства глинозема по сравнению с привозным глиноземом.

Результаты исследований по получению коагулянтов и сырья для производства фарфора были внедрены на научно-производственном предприятии «Падида» и на Турсунзадевском фарфоровом заводе.

Положения, выносимые на защиту:

На защиту выносятся нижеследующие результаты исследований:

1. Физико-химические исследования состава и свойств алюмофторсодержащего сырья на основе ставролит-слюдистых сланцев, флюорита, и соды, и продуктов их переработки.
2. Кислотное разложение ставролит-слюдистых сланцев и установления оптимальных параметров разложения.
3. Кинетические исследования процессов кислотного разложения ставролит-слюдистых сланцев и спекания шихты.
4. Принципиальная технологическая схема переработки местных алюмофторсодержащих руд.
5. Термодинамические расчеты процесса хлорирования нефелиновых сиенитов и составляющих их минералов.
6. Процесс хлорирования нефелиновых сиенитов газообразным хлором, при использовании природного газа и стеблей хлопчатника.
7. Кинетические исследования процесса хлорирования нефелиновых сиенитов.
8. Процесс хлорирования отдельных минералов входящих в состав

нефелиновых сиенитов.

9. Серно- и соляно кислотного разложения нефелиновых сиенитов и составляющих их минералов.

10. Вскрываемости нефелиновых сиенитов смещением с фторсодержащими отходами.

11. Исследования коагулирующей способности смещанных коагулянтов.

Личный вклад соискателя охватывает постановку задач исследования, анализ литературных источников по теме диссертации, определение методов решения поставленных задач и обработку экспериментальных данных.

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов.

Результаты диссертационной работы обсуждены и изложены на: семинаре-совещании «Наука-производству» (Душанбе, 2007); республиканской научно-практической конференции (НПК) (Чкаловск, 2007); Международной конференции «Наука и современное образование: проблемы и перспективы», посв. 60-летию ТГНУ (Душанбе, 2008), НПК «VI Нумановские чтения» (Душанбе, 2009), Научно-теоретической конференции профессорского преподавательского состава ТНУ (Душанбе, 2008). Международной НПК «Перспективы развития науки и образования XXI веке» (Душанбе, 2006); республиканской НПК связи науки с производством (Душанбе, 2008). IV-ой международной НПК «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, 2010); ежегодных научных конференциях АН Республики Таджикистан (Душанбе; 1984-2016); всесоюзном совещании по кислотным методам комплексной переработки алюмосиликатного сырья (Апатиты, 1990); всесоюзном совещании по коллоидно-химическим проблемам экологии (Ашгабат, 1991); IX всесоюзном симпозиуме по химии неорганических фторидов (Москва, 1990); международной НПК по техническим системам и социально-правовым принципам экологической безопасности (Ленинград, 1991); всесоюзной НПК по теории и практике электрохимических процессов, экологическим аспектам их использования

(Барнаул, 1990), международной конференции «Горные регионы Центральной Азии, проблемы устойчивого развития» (Душанбе, 1999). международной конференции «Водные ресурсы Центральной Азии и их рациональное использование» (Душанбе, 2001), международной НПК, посв. 20-летию XVI Сессии Меджлисы Оли РТ (Душанбе, 2012); Международной научной конференции «Современные проблемы естественных и гуманитарных наук и их роль в укреплении научных связей между странами», посвящённой 10 – летию ФМГУ имени М.В.Ломоносова в г. Душанбе. 2019; Международной научно – практической конференции «Ускоренная индустриализация – основной фактор развития Таджикистана» (Кушониён-2019 г.); ежегодных НПК Филиала МГУ имени М.В.Ломоносова в г. Душанбе (Душанбе, 2014-2021).

Опубликование результатов диссертации. По теме диссертации опубликованы 81 статей, в том числе 28 статей в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан, 53 статей в материалах международных и республиканских конференций, 2 информационных листов, получены 17 патентов.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пять глав, заключения, обсуждения результатов, а также опытно-промышленных испытаний, и списка использованной литературы, включающего 184 наименований, изложена на 275 странице текста компьютерного набора, иллюстрирована 59 рисунками и 38 таблицами.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ НИЗКОГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩИХ РУД (Литературный обзор)

1.1. Характеристика глинозёмсиликатных руд

Известно около 250 различных минералов, содержащих алюминий, свыше 40% которых представлена алюмосиликатами. Среди алюмосиликатов наиболее распространены полевые шпаты, ортоклаз - $K[AlSi_3O_8]$, альбит - $Na[AlSi_3O_8]$, являющиеся породообразующими минералами многих магматических пород. Из других алюмосиликатов, имеющих промышленное значение, необходимо отметить также лейцит, нефелин, силлиманит и кианит.

В результате разрушения алюмосиликатов первичного происхождения (главным образом полевых шпатов) образовались многочисленные вторичные породы, характеризующиеся более высоким содержанием алюминия (бокситы, алуниты, каолины и др.)

Нефелины. Нефелиновыми породами называют горные породы, в которых одним из основных породообразующих минералов является нефелин, входящий в состав щелочных изверженных горных пород-нефелиновых сиенитов, уртитов, нефелиновых базальтов и т.д.

Нефелин- минерал, входящий в состав щелочных изверженных пород, бедных кремнеземом: нефелиновых сиенитов, уртитов, нефелиновых базальтов. Состав нефелина можно представить следующей формулой:



Нефелин легко разлагается минеральными и некоторыми органическими кислотами даже на холоде [4]. При нагревании процесс значительно ускоряется. Холодная вода на нефелин почти не действует. После кипячения мелкоразмолотого нефелина в воде раствор приобретает щелочную реакцию. Нефелин разлагается растворами едких щелочей высоких концентраций в присутствии CaO в автоклавных условиях при высоких температурах (250-300⁰C).

Нефелин по химическому и минералогическому составу – комплексное сырьё, позволяющее получать разнообразные ценные продукты: глинозём, соду, поташ, цемент, сернокислые соли алюминия, калия, натрия и др. В промышленных масштабах освоена переработка нефелинового концентрата, полученного из хвостов обогащения апатит-нефелиновых руд Хибинского месторождения, а также руд Кия-Шалтырского месторождения. В странах СНГ в качестве перспективных для промышленности месторождений, можно отметить следующие: Горчегорское; Ургусуьское; Медведкинское; Андреюшкинско и Тулууюльское в Восточной Сибири. Аналогичными по качеству являются руды Кибасадырского месторождения, расположенного в Центральном Казахстане, а также месторождение Турпи в Таджикистане [5]. Нефелиновые породы беднее бокситов по глинозему, но содержат другие ценные компоненты - Na_2O , K_2O , которые извлекаются и используются для получения соды и поташа, а получаемый белитовый шлам успешно применяется в производстве цемента. Все это повышает экономическую эффективность переработки руды.

В минералогическом отношении алунит представляет собой основные алюминиевые квасцы $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$, в состав которых вместо калия или наряду с ним может входить и натрий.

Наличие сульфатных групп в алуните представляет большой интерес для переработки этого вида сырья сернокислотным методом. К группе алунита относятся тригональные основные сульфаты алюминия или железа (III) с одно- или двухвалентными металлами. Минерал алунит имеет следующие химический состав, (в%): K_2O - 11,4; Al_2O_3 - 37,7; SO_3 - 38,6 и H_2O - 13,0. Часто оксид калия бывает замещен оксидом натрия (натроалунит). Встречающиеся мелкие кристаллы имеют ромбоэдрический, псевдокубический или толстотаблитчатый, что обычно наблюдается в тонкозернистых, землистых, иногда волокнистых массах. Цвет алунита белый с сероватым или красноватым оттенком. Блеск стеклянный, на плоскостях спайности иногда перламутовый. Алунит теряет воду лишь при

прокаливании. В воде и соляной кислоте не растворим. Растворяется в концентрированной серной кислоте, особенно хорошо при нагревании выше 200°C . При обработке водой алуниита, прокаленного при температуре выше 500°C , в раствор переходят квасцы. Алуниит разлагается под действием едких щелочей, а после обжига при температуре 500°C слабой серной кислотой. Другие кислоты оказывают более слабое действие.

Алуниитовые руды, встречающиеся в природе, содержат значительное количество примесей: кварц, каолинит, диксит, диаспор, серицит, барит и др. Кремнезем встречается в алуниитовых рудах в виде кварца и в аморфной форме (опал, халцедон, вулканическое стекло и др.). Из-за наличия примесей содержание полезного компонента – алуниита в руде снижается и колеблется в довольно широких пределах – от 4 до 90% и выше.

В Таджикистане известно Токмакское месторождение алуниитов, расположенное в северной его части. Алунииты по химическому составу являются комплексным сырьем химической и металлургической промышленности, позволяющим получать глинозем, серную кислоту, серноокислый калий, квасцы, серноокислый алюминий, цемент и др. [1]. Примерный состав алуниитовой породы, содержащий 50-55% алуниита, (в %): Al_2O_3 – 20-22; Fe_2O_3 – 3-4; SiO_2 – 35-40; Na_2O – 1,5-2; K_2O – 2,5-3; SO_3 – 20-21; H_2O – 6-7.

Глины и каолины. Глины – наиболее распространенные алюминийсодержащие породы, основными минералами которых являются каолинит, галлузиат, монтмориллонит и др. В глинах обычно присутствуют кварц, чешуйки слюд, полевые шпаты, кальцит, гематит и другие минералы. Одна из разновидностей глин – каолин, представляет собой белую с разными оттенками мелкозернистую, рыхлую, жирную на ощупь, малопластичную породу. Основным минералом каолина – каолинитом состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что соответствует 46,5% SiO_2 , 39,5% Al_2O_3 13,96% H_2O .

Глины и каолины образуются преимущественно в условиях выветривания изверженных и метаморфических горных пород, богатых

алюмосиликатами (граниты, гнейсы и др.). Поскольку каолины образуются преимущественно в результате физико-химического выветривания полевошпатовых и слюдистых пород, то в числе примесей могут находиться как полевые шпаты, так и слюды. Содержание гидрослюд в каолине непостоянно и иногда доходит до 30-40% [2]. Кроме глинистых и других алюмосиликатных минералов, в составе каолинов могут находиться и другие примеси. Содержание кварца колеблется в пределах от сотых долей процента до 60% и более. Кремнезем может также присутствовать в виде опала и реже халцедона. Железо в виде различных железистых минералов (лимонит, гематит, сидерит и др.) содержится в каолинах до 5% и более. Диоксид титана в виде рутила или ильменита находится в пределах 1-2% и реже менее 1%. Оксид алюминия в свободном состоянии в виде минералов диаспора и гиббсита встречается в некоторых каолинах, вследствие чего в них содержится повышенное количество глинозема. Из других примесей в каолинах часто встречаются карбонаты, пирит, глауконит, гипс, алунит, левигит, циркон и др. Вследствие наличия примесей химический состав каолинов изменяется в довольно широких пределах. Крупные месторождения глин и каолинов имеются в странах СНГ – Украине, в Узбекистане и на Урале. В Таджикистане известны каолиновые глины месторождения Зидды Варзобского района [6].

Для переработки этих минералов на глинозем можно применить способ спекания, известный в двух вариантах: спекание с известняком и содой, и спекание только с известняком с получением саморассыпающихся спеков.

Каолины и глины могут быть переработаны в глинозем также кислотными способами, которые позволяют уже на первых ступенях технологического процесса чисто механическим путем, т.е. без затраты реагентов, вывести SiO_2 из процесса и дают таким образом принципиально более правильное, чем щелочные способы, решение проблемы получения глинозема из высококремнистого сырья. При кислотных способах надобность в предварительном обогащении каолинов и глин отпадает.

Однако в этом случае исходное сырье должно быть подвергнуто предварительному обжигу, назначение которого – разрушить структуру каолинита, и тем самым повысить реакционную способность содержащегося в нем оксида алюминия по отношению к кислотам.

Кианиты, сиаллиты, серициты. Среди прочих видов алюминиевого сырья в кратце рассмотрим кианитовые руды, сиаллиты и серициты.

Крупнейшие запасы кианитовых сланцев стран СНГ имеются на Кольском полуострове. Китайское месторождение силлиманитовых сланцев расположено в Иркутской области, Кяхтинское – в Бурятии. Кианит-силлиманитовые россыпи обнаружены на Украине. Кианитовые и силлиманитовые сланцы должны подвергаться обогащению. В концентрате содержание глинозема составляет около 57%, кремнезема -37,5%, оксида железа - 1,5%, TiO_2 - не более 0,5%, $\Sigma(K_2O, Na_2O)$ - не более 0,7% и $\Sigma(CaO, MgO)$ - не более 0,6% [7].

Сиаллиты. Породы генетически связаны с верхнетриасовой континентальной бокситоносной формацией платформенного типа. В Центральном Таджикистане они имеют внезональный характер распространения. Однако наибольшее количество этих образований известно на южном склоне Гиссарского хребта (бассейны рек Зидды, Ханака, Каратаг, Оби-Заранг и др.) [6, 8]. Поиск и изучение бокситоподобных пород особенно активизировались в 70-е годы 20 века в связи с усилением работ по выявлению сырья для намечавшегося к строительству в Республике Таджикистан алюминиевого завода. Однако в связи с низким кремниевым модулем, резко отличающим их от бокситов, сиаллиты неизменно получали отрицательную оценку и многие годы, по причине отсутствия необходимых технологических схем переработки подобного сырья, представлялись непригодными для глиноземной промышленности. Содержащееся в сиаллитах большое количество железа препятствовало также использованию их в естественном виде в производстве фарфорово-фаянсовых изделий.

1.2. Способы переработки глинозёмсодержащего сырья

1.2.1. Кислотный способ

Большой интерес для переработки низкосортных алюминиевых руд представляют кислотные способы, которые позволяют уже в самом начале технологического процесса при разложении сырья осуществить селективное разделение глинозема и диоксида кремния [8-10]. Это в значительной степени снижает удельные грузопотоки и облегчает всепоследующие операции. Поэтому кислотные способы могут оказаться экологически выгодными при переработке низкосортного сырья. Для вскрытия низкосортных алюминиевых руд могут, в принципе, применяться все минеральные кислоты. Имеется много работ, в которых предлагается использовать азотную [11-13], соляную [14-16] и серную [9, 17-19] кислоты. Из всех вышеперечисленных кислот предпочтительнее использовать серную и соляную кислоты как более дешевые, имеющие меньшую упругость паров и менее агрессивные.

Они могут оказаться экономически целесообразными для переработки высококремнистого алюминийсодержащего сырья - алунитов, каолинов, бокситов с повышенным содержанием кремнезема, щелочных алюмосиликатов, зол и других пород, для которых применение щелочного способа спекания малоэффективно из-за необходимости расходования больших количеств топлива и известняка. Для разложения руд используют главные минеральные кислоты: азотную, соляную, серную, сернистую, или их ангидриды. Предложены многочисленные кислотные способы, общими для которых являются пять основных стадии первичной обработки исходной руды: перевод алюминия в раствор; выделение и очистка промежуточного соединения с получением чистого оксида алюминия; регенерация растворов, полученных на предыдущих стадиях. Наиболее перспективные кислотные способы рассмотрены в работах [1, 9]. Разложение нефелина фосфорной кислотой изучалось в ГИПХе в 1932-1933 гг., а затем в НИУИФ. Одновременно в ГИПХе проводились исследования по обработке

нефелина азотной кислотой с целью получения глинозема и смеси калиевой и натриевой селитр. Разложение нефелиновой породы оксидами азота изучалось Т.И. Авдеевой с сотрудниками М.Е. Позиным [20] и Э. Сабо [21] были проведены работы по комплексной переработке апатит-нефелиновых пород азотной кислотой. Азотнокислотный способ переработки отечественных глин и каолинов детально разработан Х.Р. Исмаевым с сотрудниками [22-23].

В настоящее время, как в странах СНГ, так и за рубежом, сульфат алюминия, который широко применяется в качестве коагулянта для очистки воды, получают преимущественно из гидроксида алюминия [18, 19], который вследствие намечаемых высоких темпов развития производства алюминия является дефицитным и дорогостоящим продуктом. Большое распространение этого способа производства сульфата алюминия обусловлено относительной его простотой и возможностью получения высококачественного продукта. В последние годы большое внимание уделяется разработке способов производства коагулянтов из низкокачественного алюминийсодержащего сырья (нефелины, каолины, алуниты, низкосортные бокситы и др.), запасы которого огромны.

Из отечественного сырья в настоящее время наиболее широко применяется нефелиновый концентрат, выпускаемый комбинатом «Апатит». Производство неочищенного нефелинового коагулянта осуществляется по различным технологическим схемам.

Во многих странах проводятся широкие исследования по разработке способов получения сульфата алюминия из каолинов и глин [24, 25]. Сущность большинства способов сводится к обжигу сырья при температуре 750-850°C и выщелачиванию обожженного продукта раствором серной кислоты при температуре кипения пульпы. Пульпу разбавляют и фильтруют. Раствор упаривают, и кристаллизуют готовый сульфат алюминия. К недостаткам этого способа следует отнести то, что перед обжигом необходимо производить измельчение глины. Во время обжига образуется

много пыли, удаляющейся с дымовыми газами. При высоких температурах обжига может образоваться трудно растворимое в серной кислоте соединение - муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), что приводит к потере со шламом глинозема.

ИОНХом АН Украины разработан метод двухстадийной сульфатизации каолинов, заключающийся в грануляционном спекании их с частью серной кислоты с последующим проточным выщелачиванием гранул остатков кислоты [26-28]. Двухстадийная сульфатизация позволяет уменьшить запыленность производственных помещений и пылеунос при обжиге, значительно снизить потери кислоты при спекании. Получение прочных пористых спеков позволяет проводить процесс их выщелачивания проточным методом в барабанных аппаратах непрерывного действия с высокими показателями по извлечению оксида алюминия и, таким образом, эффективно решить одну из наиболее трудных задач - отделение сернокислого раствора от шлама.

Широко проводятся также исследования с целью получения коагулянтов из алунинов ИОНХом, Институтом газа АН Украина. Сумским химическим комбинатом проведены исследовательские и опытные работы по получению коагулянтов из алунинов Беганьского месторождения Украины [29-31].

ВАМИ совместно с МИС и с ИМЕТ АН СССР и УНИХИМом разработан способ получения коагулянтов из алунинов Загликского месторождения Азербайджанской ССР. Проведены опытно-промышленные испытания на алуниновой пыли Кировабадского алюминиевого завода, по результатам которых разработан технический проект цеха по производству коагулянта на указанном заводе [32-33]. Вопросами получения нефелинового коагулянта из нефелина при обработке его серной и соляной кислотой занимались Н.К. Саракуз и С.И. Савчук и др. [34- 38]. Разложение нефелина вели 70%-ной H_2SO_4 . Степень разложения составляла 85-90%.

Широко рекламируется способ, разработанный французской фирмой

«Пэшинэ - Южин - Кульман» совместно с канадской фирмой «Апкан» и получивший название «Н+ процесс» согласно которому алюминиевая руда обрабатывается горячей концентрированной серной кислотой при атмосферном давлении. Затем среду меняют - сульфат алюминия переводят в хлорид. Серную кислоту регенерируют, а осажденный хлорид $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ очищают перекристаллизацией. После прокалики последнего получают глинозем высокой чистоты, а соляную кислоту возвращают обратно в процесс.

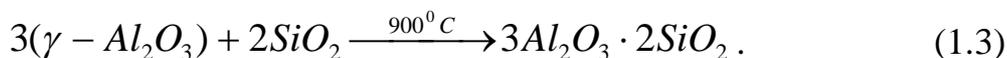
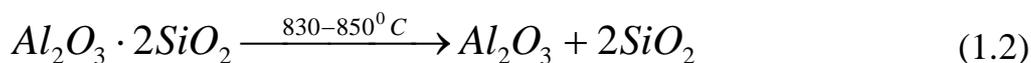
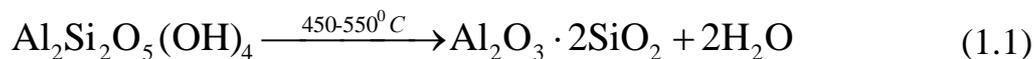
В работе подробно представлен химизм процесса разложения нефелинового концентрата соляной кислотой, определены основные факторы, от которых зависит состав и степень извлечения в раствор основных продуктов разложения.

Кинетика разложения различных форм и соединений оксида алюминия в соляной кислоте изучена С.С. Нуркеевым с сотрудниками [39, 40]. Этими же авторами проведены исследования по автоклавному солянокислотному выщелачиванию зол низкотемпературного сжигания Экибастузских углей в целях извлечения глинозема. В оптимальных условиях достигается 95-96%-ное извлечение Al_2O_3 .

Разложение высококремнистых алюминиевых руд серной кислотой может быть осуществлено способом разложения предварительно обожженной руды (метод варки) или методом спекания руды с серной кислотой и ее солями. Разложение обожженного каолина осуществляется раствором серной кислоты различной концентрации. Г.М. Бунич, Е.И. Хазанов считают оптимальной концентрацию серной кислоты - 70% [41], В.М. Кузнецов [42] - 48%. Авторы работы [43] пришли к выводу, что концентрация серной кислоты не влияет на извлечение оксида алюминия из руды. Исследуя разложение Украинских глин растворами серной кислоты с концентрацией от 10 до 50%, И.Е. Ададунов [44] установил, что с увеличением концентрации кислоты извлечение алюминия повышается от 80 до 100%.

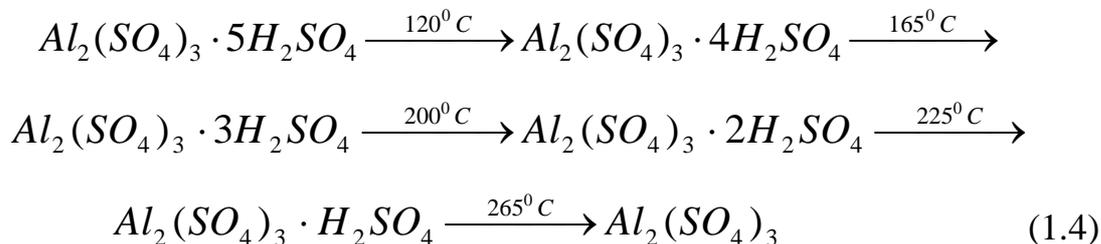
Обработку алюмосиликатных материалов в автоклавных условиях при 200-300°C осуществляют сернокислыми солями железа [45-50]. Исключить дегидратирующий обжиг можно спеканием руды с серной кислотой с последующим выщелачиванием спеков водой или слабыми растворами серной кислоты. Температуру спекания рекомендуют в пределах 100-400°C [47-50].

Рентгенофазовый и ИК-спектроскопический анализы показывают, что каолинит при нагревании испытывает следующие химические превращения:



При обжиге до температуры 450°C молекулы каолинита практически не претерпевают химических превращений, и степень извлечения глинозема при кислотном разложении не превышает 2-3%.

При 500-600°C происходит удаление кристаллизационной воды по реакции (1.1). Извлечение оксида алюминия в растворе резко повышается, достигая 89,6%. Выше 850°C наблюдается образование муллита, трудно растворимого в кислоте [51-52] по реакциям (1.2) и (1.3). В работе [53-54] химизм взаимодействия каолина с серной кислотой сводится к образованию некоторого количества сернокислого алюминия, который взаимодействует затем с серной кислотой, образуя ряд кислых солей сернокислого алюминия по следующей схеме:



Выполнены термографические, термогравиметрические и рентгенографические исследования с целью выяснения химизма взаимодействия серной кислоты с каолином при спекании.

Целью работы [38-39] являлось выявление условий комплексной переработки аргиллитов солянокислотным способом. В основу этой работы была положена технологическая схема, включающая обжиг породы, выщелачивание огарка соляной кислотой, очистка солянокислых растворов от железа, ионообменными смолами, выделение глинозема путем термического разложения хлористого алюминия.

В работе [55] была изучена кинетика выщелачивания алюминия из каолина после его обжига. Исследована скорость выделения алюминия из тонкого метакаолина при различных температурах и концентрациях серной кислоты. На основании экспериментальных данных разработана подлинная модель и замерены кинетические параметры процесса выщелачивания. Определено, что реакция выщелачивания является реакцией первого порядка.

Величина энергии активации (67,4 кДж/моль) соответствует результатам, полученным в других исследовательских работах. С точки зрения промышленного производства противоточное выщелачивание уплотненной постели метакаолина является альтернативой однопоточному выщелачиванию тонкого каолина. Вследствие этого было исследовано влияние гранулирования (диаметр гранул 2-9,5 мм) на процесс выщелачивания при той же температуре и концентрации, какие применялись в исследованиях с тонким метакаолином. Установлено, что скорость выщелачивания прямо пропорциональна диаметру гранул; она является контролируемой химической реакцией и лимитируется не только диффузией через пористый слой продукта. Разработана модель процесса выщелачивания гранулированного каолина.

В работе [56] предложено обрабатывать нефелиновый концентрат, проходящий через тарельчатый питатель на лопастной шнек, серной кислотой, предварительно нагретой до 85°C. Серную кислоту, дозируют так, чтобы обеспечить ее введение в процесс в количестве, соответствующем 90% от стехиометрии по отношению к оксидам алюминия, натрия и калия, содержащимся в нефелиновом концентрате, а воду подают так, чтобы

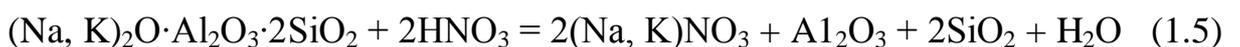
концентрация кислоты в шнеке была равной 75%. Температура в шнеке за счет реакций поднимается до 172°C. При этом получается хорошо фильтруемая масса, где степень извлечения Al_2O_3 - 95%.

Авторами работы [57] предлагается обрабатывать нефелин при перемешивании 18-20%-ной азотной кислотой, полученная пульпа направляется в печь с температурой 300°C на 20-30 мин. Сухой продукт выщелачивают водой при температуре 80°C и извлекают нитраты калия и натрия в виде готового продукта фильтрацией. Остаток обрабатывают 50%-ной серной кислотой, переводя алюминий и железо в раствор. Из полученного сернокислого алюминия получают глинозем.

В другой работе [57-58] переработка нефелиновых сиенитов осуществлена методом спекания с минерализующими добавками, например, карбонатом натрия при 900°C, с последующим измельчением спека и разложением его 40%-ной азотной кислотой. Обработка спека кислотой осуществляется в автоклаве при 120°C в течение 2 часов. Извлечение Al_2O_3 составляет 63,4%.

Для увеличения степени извлечения глинозема авторами работы [59-62] предложено проведение процесса спекания при молярном соотношении кремнезема и минерализующей добавки, равном 5:1. При этом степень извлечения Al_2O_3 составляет 72%, а материальные потоки снижаются в десять раз.

Сущность наиболее рациональной технологии азотнокислотной переработки нефелинового сырья [63] заключается в том, что сырье обрабатывается 30-40%-ной HNO_3 . Расход кислоты должен быть не менее 120% стехиометрии для взаимодействия только со щелочной составляющей сырья. Процесс вскрытия нефелина протекает в течение 3-5 мин по следующей реакции:



В результате в растворе остаются нитраты Na и K, а в осадок выпадает глинозем и кремнезем, которые необходимо разделить.

Авторы работы занимались сернокислотным разложением нефелинов Турпи, определили оптимальные условия переработки нефелинового сырья с H_2SO_4 методом спекания: температура спекания - 150-200°C; продолжительность процесса - 110-120 мин; концентрация H_2SO_4 - 45-55%; дозировка серной кислоты - 140% от стехиометрии.

Известен также способ переработки нефелина разложением серной кислотой с получением алюмокалиевых и натриевых квасцов, отличающийся тем, что алюмокалиевые и натриевые квасцы совместно или отдельно спекают при температуре 1000-1200°C в присутствии восстановителя, например, угля. В результате получают глинозем, соду и поташ.

В работах [64-66] изучено взаимодействие нефелиновых сиенитов и составляющих их минералов с серной и соляной кислотами. Найдены оптимальные условия кислотного разложения нефелиновых сиенитов. Предварительная механическая активация нефелиновых сиенитов с переводом активированного продукта в рентгеноаморфное состояние при оптимальных условиях последующего солянокислотного разложения обеспечивает высокое извлечение в раствор алюминия, калия и натрия – 90-100 мас%, с одновременным выделением кремния в осадок в форме гидросиликагеля. Рентгенофазовым, дифференциально-термическим, кристаллооптическим и силикатным методами анализа изучены физико-химические свойства исходных нефелиновых сиенитов и продуктов их разложения серной и соляной кислотами.

Авторами [64, 65] исследовано влияние физико-химических факторов на сернокислотное разложение нефелиновых сиенитов и солянокислотное разложение их нерастворимого осадка методом двухстадийного кислотного разложения с получением сульфатов натрия, калия и кальция, хлоридов алюминия и железа, а также полевошпатового материала. Кинетические кривые сернокислотного разложения нефелиновых сиенитов и солянокислотного разложения их нерастворимого осадка удовлетворительно описываются уравнением Ротиняна-Дроздова. Установлено, что разложение

исходного сырья вначале лимитируется кинетическими факторами ($E=35,6$ кДж/моль), а затем, по мере увеличения в реакционной массе свободного кремнезема и его геля кремниевой кислоты, определяющими становятся диффузионные факторы ($E = 5,1$ кДж/моль). Показано, что процесс солянокислотного разложения нерастворимого остатка, в основном, лимитируется диффузионными факторами ($E = 5,9$ кДж/моль). Определены оптимальные условия кислотного разложения нефелиновых сиенитов с учетом состава получаемых продуктов: а) сернокислотное разложение: концентрация кислоты - 8-10%; температура - 95-100⁰С; продолжительность – 90-120 мин; дозировка кислоты на натрий, калий и кальций – 140-150% от стехиометрического количества; б) солянокислотное разложение: концентрация кислоты – 15-20%; температура – 100-105⁰С; продолжительность – 100-120 мин; дозировка кислоты на алюминий и железо – 120-150% от стехиометрического количества.

Авторами [66, 67] исследованы селективные способы разложения нефелиновых сиенитов методом двухстадийного разложения сырья «серно-соляной», «азото-соляной» и «азотно-азотной» кислотами с получением сульфатов, нитратов калия, натрия, кальция, хлоридов алюминия и железа. Определены рациональные условия кислотного разложения сырья и промежуточных продуктов переработки, а также оптимальные технологические режимы ведения процессов.

На основании рентгенофазового, дифференциально-термического, кристаллооптического и силикатного методов анализа авторами [66, 67] изучены физико-химические свойства исходных нефелиновых сиенитов, промежуточных и конечных продуктов их разложения серной, азотной и соляной кислотами. Установлено, что на первой стадии кислотного разложения, в зависимости от выбора кислоты, разлагаются минералы нефелин и кальцит, с образованием сульфатов и нитратов калия, натрия и кальция, а на второй стадии разлагаются минералы биотит, гиббсит с образованием хлоридов алюминия и железа. Выявлено, что твердый остаток

от кислотного разложения представляет собой смесь полевошпатовых минералов (альбит, микролин, ортоклаз) и кремнезем, являющихся исходным сырьем для фарфорово-фаянсового производства. В работах [67-74] подробно исследовано кислотное разложение различного алюминийсодержащего сырья с получением глинозема и других ценных продуктов.

В работах [75-77] подробно представлен химизм процесса разложения нефелинового концентрата соляной кислотой, определены основные факторы, от которых зависит состав и степень извлечения в раствор основных продуктов разложения.

Кинетика растворения различных форм и соединений оксида алюминия в соляной кислоте изучена Нуркеевым С.С. с сотрудниками [39-40]. Этими же авторами проведены исследования по автоклавному солянокислотному выщелачиванию зол низкотемпературного сжигания экибастузских углей в целях извлечения глинозема. В оптимальных условиях достигается 95-96%-ное извлечение Al_2O_3 .

При разработке кислотных способов переработки высококремнистого алюминиевого сырья на глинозем наибольшее развитие получили сернокислотные способы. Серная кислота наиболее дешевая, имеет меньшую упругость паров и менее агрессивна. Сущность сернокислотных способов заключается в том, что предварительно обожженную или сырую алюминиевую руду обрабатывают серной кислотой или ее солями. Растворы очищают от железа. Выделение глинозема из сернокислых растворов обычно осуществляют кристаллизацией сернокислых солей алюминия: сульфата алюминия, алюминиевых квасцов или основных солей. Затем посредством обжига с последующим водным выщелачиванием получают глинозем. На процесс сульфатизации значительно влияют концентрация серной кислоты и ее норма.

Взаимодействие нефелина с серной кислотой [84-А] протекает по следующей реакции: $(Na, K) AlSiO_4 + 2H_2SO_4 + nH_2O \rightarrow (Na, K) Al (SO_4)_2 \cdot 12H_2O + SiO_2 + (n-10) H_2O$ (1.6)

В зависимости от концентрации кислоты в раствор могут извлекаться натриево-калиевые квасцы либо образовываться твердые кристаллогидраты с различным содержанием кристаллизационной воды. Чем выше концентрация серной кислоты подаваемой на сульфатизацию, тем до более высокой температуры нагревается реакционная масса за счет выделившегося тепла реакции, тем больше выделяется вода в паровую фазу и, таким образом, происходит образование кристаллогидратов квасцов с меньшим содержанием кристаллизационной воды, и в пределе можно получить безводные квасцы - двойные натрий-калиевые сульфаты алюминия $(\text{Na}, \text{K})_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Выбор концентрации серной кислоты для разложения нефелина определяется в первую очередь возможностью осуществления отделения кремнеземистого шлама от сернокислого раствора. Для определения оптимальных условий разложения нефелина и достижения максимальных скоростей фильтрации процесс сульфатизации более детально изучался в работах [67-73], [84, 85-А]. Описан метод сульфатизации нефелинового концентрата камерным способом. При осуществлении процесса в камере происходит частичное обезвоживание гидратированного кремнезема, что способствует лучшему выщелачиванию продукта разложения водой и особенно увеличение скорости фильтрации при отделении сернокислого раствора от кремнеземистого шлама. При концентрации 75-78% достигнуто извлечение глинозема и щелочей 92-95% и получены высокие показатели скорости фильтрации [78-81].

Температура оказывает значительное влияние на основные показатели сульфатизации нефелинового концентрата, так как при более низких температурах выщелачивания растворимость солей резко уменьшается, а вязкость значительно возрастает, что мешает проведению процесса. Комплексный сернокислотный способ переработки нефелинов был предложен и разработан [70, 82-88] в двух вариантах: первый предусматривает совместную переработку алюмонатриевых и

алюмокалиевых квасцов с получением глинозема, соды и поташа, второй - отдельную переработку алюмокалиевых и алюмонатриевых квасцов с получением глинозема, соды и сульфата калия. Минералогический состав оказывает существенное влияние на разложение нефелиновых концентратов и пород кислотами. Где содержится до 80% минерала нефелина и не более 9% щелочных полевых шпатов, авторами достигнуты высокие показатели по степени разложения и фильтрования сульфатной массы. Из породы, содержащей 65% нефелина и 18-20% продуктов которое (содалита, канкринита и т.д.) переход глинозема и щелочной находится на уровне 86-88%, но фильтрование пульпы проходило хуже, чем у нефелинового концентрата.

Наиболее существенным недостатком сернокислотных способов переработки алюминийсодержащего сырья является трудность очистки от железа, что осложняет возможность получения чистого глинозема. Решение этой проблемы французской фирмой "Пешинэ-Южин-Кульман" и (ПЮК) найдено в последовательной обработке сырья сначала серной, а затем соляной кислотами. Фирмой "Пешенэ-южин-куль-ман" совместно с канадской фирмой "ПЮК" разработан кислотный способ (носящий название H^+ -процесс) получения глинозема из высококремнистого алюминиевого сырья (глин, сланцев, отходов переработки угля и других), содержащего (в%): 15-35 Al_2O_3 ; 40-60 SiO_2 1-10 оксидов железа, путем вскрытия сырья серной кислотой с последующей очисткой солей алюминия соляной кислотой [70, 89-92].

Азотнокислотное разложение нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикистана в автоклавных условиях освещено в работе Б.С. Макарова и др [11]. Использование азотной кислоты в качестве реагента дает возможность сочетать производство глинозема с получением азотных удобрений. Максимальный выход глинозема - 54,5% получен при температуре выщелачивания $200^{\circ}C$, количестве кислоты 15% от

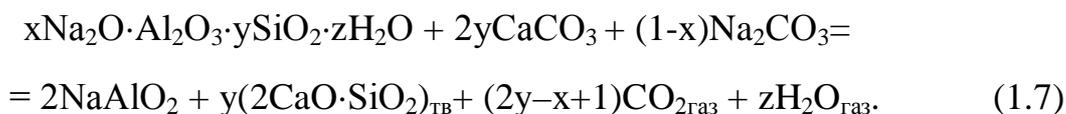
стехиометрии, выдержке 2 часа. Применение обжига сиенитов при 1000°C с добавкой 10% NaNO₃ от содержания Al₂O₃ в породе повышает извлечение глинозема до 86,3%, но при этом образуется стекловидный сплав, трудно поддающийся измельчению. Из чего следует, что азотнокислый способ также не дает возможности полно и эффективно перерабатывать нефелиновые сиениты.

Таким образом, анализ литературы по кислотным способам переработки (низкокачественного) глиноземсодержащего сырья показал, что при использовании данных методов возникают затруднения при отделении кремнеземистого шлама от кислых растворов, очистке последних от солей железа, регенерации кислоты и применения кислотостойкой аппаратуры, что не дало возможности внедрения их в промышленность.

1.2.2. Спекательный способ

Сущность сухого щелочного способа производства глинозема заключается в спекании глиноземсодержащего сырья с содой при высокой температуре [93-97].

Если алюминиевые руды содержат значительное количество кремнезема, то для его связывания в шихту вводят известняк [98]. Процесс спекания в этом случае можно описать следующим суммарным уравнением:



Полученный спек направляют на измельчение и выщелачивание водой или содовым раствором. При выщелачивании в раствор переходят алюминат натрия и некоторое количество кремнезема. Поэтому концентрированный раствор алюмината после некоторого разбавления обескремнивают, нагревая раствор алюмината с добавкой извести. Известь связывает кремнезем в нерастворимый силикат кальция, который отделяют от алюминатного раствора сгущением и последующим фильтрованием. Чистый алюминатный раствор для извлечения гидроксида алюминия разлагают методом

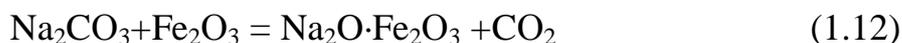
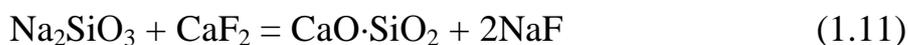
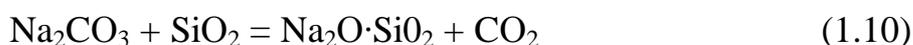
карбонизации: через раствор пропускают топочные газы, содержащие CO_2 , который взаимодействует с раствором алюмината натрия по схеме:



Выпавший в осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ отделяют от раствора на вакуум-фильтрах и подвергают кальцинации. Применяя щелочный способ, можно совместить процессы получения глинозема и криолита. С этой целью в нормальную боксито-содово - известковую шихту, применяемую для получения глинозема способом спекания, вводят добавки. При спекании такой четырехкомпонентной шихты наряду с алюминатом натрия образуется фторид натрия. При выщелачивании спека оба продукта одновременно переходят в раствор, который далее обескремнивают без извести. Обескремненные растворы поступают на карбонизацию путем отдельной карбонизации возможно в начале процесса выделить гидроксид алюминия с небольшой примесью криолита, а после дополнительной карбонизации маточного раствора – получают криолит с небольшой примесью гидроксида алюминия.

В основе сухого щелочного способа производства криолита также лежат два процесса:

- спекание плавикового шпата с содой и оксидами кремния и железа;
- карбонизация алюмината натрия для выделения криолита.
- при спекании протекают следующие основные реакции:



Таким образом, при получении фтористого натрия спеканием соды, плавикового шпата и кремнезема температура процесса не должна превышать 875°C , а во избежание оплавления спека ее следует поддерживать пределах $800-850^\circ\text{C}$. Если же в шихте присутствует значительное количество

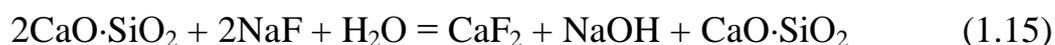
Fe_2O_3 , температура процесса спекания должна быть повышена до 900-1000°C.

Важно, отметить, что достаточно легко и полно взаимодействие соды и кремнезема в процессе спекания протекает только в том случае, если применяются активные (аморфные) формы SiO_2 . Кварц (песок) в этих условиях почти не реагирует с содой, которая вступает во взаимодействие с CaF_2 :



Получающийся по этой реакции NaF образует с Na_2CO_3 и CaF_2 легкоплавкие эвтектики, плавящиеся соответственно при 640 и 810°C; потому оплавление во вращающейся печи наблюдается уже при 520°C. Если в шихту в качестве кремнеземистого компонента ввести не песок, а активнореакционное вещество, например, аморфную кремнекислоту, то получают более тугоплавкие спеки, содержащие NaF , так как сода, в первую очередь, реагирует с активной SiO_2 , а NaF , будет образовываться за счет разложения CaF_2 : метасиликатом натрия.

Для обеспечения достаточно высокого извлечения NaF при выщелачивании полученных спеков весьма большое значение имеет соотношение между CaO и SiO_2 в спеке. Наилучшим является молярное отношение, приводящее к образованию метасиликата кальция $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ если же в спеке получится двукальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, то он при выщелачивании будет разлагаться раствором NaF с образованием CaF_2 :



Что, естественно, сильно снижает извлечение из спека фторида натрия.

Процесс карбонизации смеси раствора фтористого натрия и алюмината натрия [94], протекает по следующей схеме: при пропускании через указанный раствор углекислого газа происходит нейтрализация едкой щелочи и разложение алюмината натрия по известной реакции карбонизации. Выделяющийся при этом осадок гидроксида алюминия взаимодействует с фторидом натрия, образуя криолит и едкую щелочь. Углекислый газ

пропускают до тех пор, пока вся введенная и образующаяся едкая щелочь не будет превращена в соду:



Полученный криолит после отделения от маточного раствора фильтрованием поступает на сушку. Сухой криолит содержит до 15% Al_2O_3 .

Применяя щелочной способ, можно совместить процессы получения глинозема и криолита. С этой целью в нормальную боксито-содово известковую шихту, применяемую для получения глинозема способом спекания, вводят CaF_2 . При спекании такой четырехкомпонентной шихты наряду с алюминатом натрия образуется фторид натрия. При выщелачивании спека оба продукта одновременно переходят в раствор, который далее обескремнивают без извести. Обескремненные растворы поступают на карбонизацию путем отдельной карбонизации возможно в начале процесса выделить гидроксид алюминия с небольшой примесью криолита, а после дополнительной карбонизации маточного раствора – криолит с небольшой примесью гидроксида алюминия.

Как следует из вышеизложенного, для производства глинозема и криолита сухим щелочным способом требуется много щелочи, поэтому важен вопрос о замене соды сульфатом натрия при спекании. При удачном решении вопроса соду не вводят в процесс, а получают как побочный продукт.

Безводный сульфат натрия плавится при 880°C и относится к числу трудно разлагающихся и нелетучих солей. При высоких температурах он медленно разлагается по реакции:



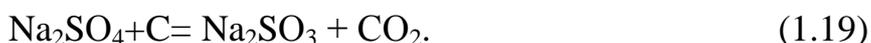
Разложение сульфата натрия в присутствии кремнезема идет быстро при 1030°C в смеси с Al_2O_3 и Fe_2O_3 оно начинается при 1045°C , а в присутствии V_2O_5 - при 740°C .

Большое влияние на разложение Na_2SO_4 оказывают восстановители: например, с углем разложение начинается при $750-880^\circ\text{C}$. Действие углерода

при этом сходно с действием оксидов: они поглощают Na_2O , а углерод связывает кислород. При совместном действии оксидов и углерода равновесная реакция диссоциации сульфата сильнее смещается вправо и при благоприятных условиях обжига таких смесей сульфат нацело разлагается.

Исследуя влияние восстановителя и каолина на разложение сульфата; [99], установлено, что при недостатке каолина нельзя добиться полного разложения, даже при значительном избытке угля. Если же каолина достаточно, то сульфат полностью разлагается уже при молярном отношении $\text{C}:\text{Na}_2\text{SO}_4=1,0$.

Мхитарян и Пазухин [95, 96] дают такую схему превращений при спекании смеси Na_2SO_4 , Al_2O_3 и углерода. Сульфат восстанавливается углеродом:



Образовавшийся сульфид реагирует с оставшимся сульфатом и также образует сульфит:



При 900°C и выше сульфит разлагается:

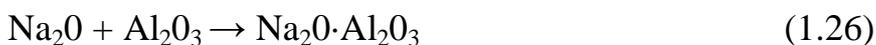


Если присутствует Al_2O_3 , то щелочь реагирует с ним, способствуя смешению реакции (1.21) вправо. При спекании сульфатов с глиноземом для полного разложения сульфата с образованием алюмината необходимо нагревать смесь в восстановительной среде. Восстановителя нужно брать с только, чтобы получить один моль Na_2S из четырех молей Na_2SO_4 . Такая шихта обеспечивает наиболее полное образование сульфита по реакции (1.19), который затем реагирует с Al_2O_3 , давая алюминат. Суммарная реакция такова:



В патенте Пенякова [97] рекомендуется добавлять в шихту только одну четверть углерода, нужного для полного разложения сульфата, в противном

случае образующийся избыток Na_2S , который загрязняет алюминатные растворы, и глинозем неполно связываются в алюминат. При недостатке углерода в спеке остается сульфат, что также уменьшает выход оксида алюминия в алюминат. По способу Норвежской алюминиевой компании [96], глиноземную руду спекают с сульфатом, добавляя CaCO_3 , но без угля и водяного пара. В этом случае возможны следующие реакции:



При содовом выщелачивании такого спека в результате обменной реакции разлагается много сульфата кальция:



Поэтому в алюминатных растворах после выщелачивания всегда содержится много сульфата натрия, образующегося по реакции (1.34).

Согласно [100], боксит смешивается с углем, сульфатом натрия и железной рудой, которая вводится из расчета 1 моль Fe_2O_3 на 2 моля Na_2SO_4 , чтобы предупредить образование $2\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$ в результате разложения избыточного Na_2SO_4 по реакции:



Также действует CaO , образуя CaS . Недостаток этих способов удорожание затрат на железную руду или известняк при одновременном увеличении грузопотока в стадиях процесса.

Чтобы предотвратить образование $2\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$, предлагается спекать биоксид с сульфатом, углем, железной рудой и известняком из расчета получения двойного нерастворимого сульфида $\text{CaS} \cdot \text{FeS}$ вместо растворимого $2\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$. Добавка известняка в шихту, состоящую из боксита, сульфата и натрия и угля, заметно повышает выход глинозема.

Авторы [101] спекали при 880-920°C смесь из тихвинского боксита, сульфата и угля с молярным отношением:

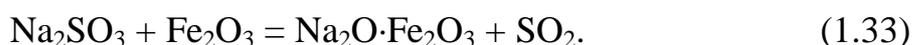


В результате такого спекания извлекалось только 48% Al_2O_3 , а в растворах содержалось много кремнезема, сульфидной серы и золы FeS . При добавлении к этой шихте известняка, выход Al_2O_3 повысился до 90% и более, из растворов исчезла примесь FeS . Авторы полагают, что известняк превращает сульфат в соду, которая образует алюминат и феррит, а вместо FeS получается CaS .

Г.В. Лабутин на опытном заводе спекал боксит с сульфатом натрия и углем, взятом в избытке, в восстановительно-окислительных условиях. В восстановительном поясе поддерживалась температура около 700-800°C, а в окислительном -1000-1100°C. При таких условиях в первом поясе идут реакции:



а также протекают реакции (1.20), (1.28), (1.26) и получается больше сульфида, чем нужно для образования Na_2SO_3 . В окислительном поясе избыток сульфида вновь окисляется до Na_2SO_4 и, кроме того, идут реакции (1.27), а также:



Извлечение Al_2O_3 из спека изменялось от 80 до 87%, а при некотором увеличении отношения числа молей Na_2SO_4 к $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, достигало 90%. В растворах после выщелачивания содержалось мало сульфатов, а сульфидов не содержалось совсем.

При подаче перегретого водяного пара в окислительный пояс получались лучшие спеки, а извлечение Al_2O_3 повышалось до 98%. Такие результаты получены в работе [102] при получасовом спекании боксита в смеси сульфитом, углем и известью при 900-1000° С в следующих молярных отношениях: $\text{Na}_2\text{SO}_4 : (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 1,0$; $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2,0$; $\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 1,0$. Однако из спеков, обжигавшихся по часу, как

правило, выход Al_2O_3 был меньше (81-82%). Увеличение количества угля понижало выход Al_2O_3 из спека, очевидно по причине восстановления сульфата досульфида.

После полного выгорания угля, в спеке начинается окисление сульфидов, обычно с увеличением веса спека. Окисление в спеке дает SO_2 и SO_3 , которые разлагают алюминат, образуя, в конечном счете, сульфат, причем выход глинозема в раствор убывает. Алюминатные растворы от выщелачивания спеков, спекавшихся долго, были прозрачными, бесцветными и содержали мало сульфидной серы, тогда как растворы от выщелачивания спеков, прокаленных всего 15-30 мин, были тёмно-зелеными и содержали много сульфидов.

С накаливанием $CaSO_4$ в спеке не только больше щелочи в растворе превращается в сульфат, но и снижается выход Al_2O_3 из-за образования, трудно разлагаемого щелочью сульфоалюмината $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca_2SO_4 \cdot nH_2O$.

Из таких спеков при коротком обжиге извлекается до 98% Al_2O_3 , но растворы сильно загрязняются сульфидами; при более длительном обжиге спекы дают бесцветные алюминатные растворы, почти без сульфидов, но выход глинозема из них невелик.

Спекание при 1100-1200°C тихвинского боксита по полчаса с сульфатом и известняком при молярном отношении:

$$\frac{Na_2SO_4}{Al_2O_3} = 0,5; \frac{CaO}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 1,0; \frac{CaO}{SiO_2} = 2,0; \quad (1.34)$$

без угля, но в присутствии перегретого водяного пара давало спек с выходом 25%. Из такого спека извлекалось 98% Al_2O_3 .

Алюминатные растворы содержали немного сульфата, но не содержали сульфидов и были бесцветными.

Следовательно, производство глинозема спеканием бокситов с натрия можно сочетать также с подачей соды, если позволяют местные условия. По этому способу содовый маточный раствор от карбонизации выпаривают для получения соды. При спекании же с содой маточник возвращают, а сульфат

натрия вводят только для возмещения потерь Na_2O .

Согласно [103-109], на основе физико-химических исследований состава и свойства шлама и продуктов его переработки спеканием, а также изучения химизма протекающих при этом процессов был разработан способ получения криолит-глинозёмного концентрата и щелочного коагулянта из неотмытого шлама газоочистки.

Исследования [110, 111] по составу шихты и режиму показали, что оптимальные показатели процесса достигаются при следующих массовых соотношениях компонентов шихты:

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

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

при следующих режимах спекания для каолина: температура - 980°C и продолжительность процесса - 30 мин;

В исследованиях [112-115] химическим и рентгенофазовым методами анализа выявлено наличие в составе спека кристаллических $\text{NaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; NaF ; $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$; $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$; а также аморфного $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$.

В работе изучен процесс спекания шихты, содержащей каолиновый сиаллит, в интервале температур $700-980^\circ\text{C}$ в изотермических условиях - выдержкой шихты в муфельной печи в течение 5-45 мин, и определена кажущаяся энергия активации ($E=97,8$ кДж/моль), величина которой свидетельствует о протекании процесса в кинетической области.

Авторами установлено, что оптимальным режимом выщелачивания алюминатно-фторидного спека являются: концентрация раствора - 70 г/л NaOH ; температура - 80°C ; соотношение Т: Ж = 1:5; время выщелачивания - 60 мин. При этом степень извлечения Al_2O_3 достигает 90,2%. Исходя из этого, в работе [109] изучалась кинетика процесса выщелачивания КГС в изотермических условиях в интервале температур $20-80^\circ\text{C}$ в течение 10-60 мин, и определена эмпирическая энергия активации ($E = 43,5$ кДж/моль), величина которой свидетельствует о протекании процесса в кинетической

области. Аллюминат натрия можно получить также из высококремнистых алюминиеских руд способом высокотемпературного спекания с известняком и содой. В результате спекания образуется спек, состоящий из алюминатов калия и натрия, а также двухкальциевого силиката по реакции:



Спек охлаждают до температуры 100⁰С и после дробления направляют на выщелачивание [10] при следующих условиях: температура раствора -70-80⁰С; в пульпе должно быть молярное отношение $R_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 \gg 1$. При этих условиях в раствор извлекается до 90% оксидов алюминия; калия и натрия, содержащихся в исходном сырье. Аллюминатный раствор, содержащий 100г/л Al_2O_3 120-125г/л $(\text{Na}; \text{K})_2\text{O}$, отделяют фильтрованием. Подвергнув его грануляционной сушке в аппаратах кипящего слоя, получают гранулированный коагулянт, представляющий смесь алюминатов натрия и калия.

Кристаллизацию алюминатов натрия из низкомолекулярных растворов (молярное отношение $L[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ изучали М.Н. Смирнов и Ф.И. Цимбал [112], а высокомолекулярных ($L=9:12$)-В.Д. Пономарев, В.С. Сажин и Л.П. Ни [113] в интервале температур 5-45⁰С из растворов с содержанием 400-620 г/л Na_2O в данной фазе кристаллизуются таблитчатые кристаллы моносодиевого гидроаллюмината. $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, при 60-137⁰С-кристаллы $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в виде 8-ми и 12-угольных пластин. Последние представляют собой моногидроаллюминат, выделенный ранее Фрикке и Юкайтисом. Безводный моносодиевый алюминат $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ в виде бесцветных игольчатых кристаллов образуется в гидротермальных условиях при температуре 170⁰С из растворов с концентрацией 530-550 г/л Na_2O .

Более детальные физико-химические исследования гидроаллюминатов приведены в работе [116, 117]. Моноаллюминат натрия состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ авторы получали из алюминатных растворов с содержанием 360г/дм³ при охлаждении от 140 до 50⁰С, а также при изотермическом упаривании

раствора с $L = 3;6$ и содержащего 430- 490 г/л Na_2O . На кривой ДТА дериватограммы наблюдается эндотермический эффект с максимумом при 250°C , обусловленный удалением воды, а также эндотермический эффект при $680-700^\circ\text{C}$, характеризующий процесс кристаллизации безводного алюмината натрия.

Особенно большое влияние на кристаллизацию алюмината натрия оказывает начальная концентрация гидроксида натрия. При увеличении концентрации щелочи от 448 до 525 г/л Na_2O выход алюмината натрия повышается от 13,4 до 85,5%. Снижение выхода алюмината при низких концентрациях щелочи (425 г/л Na_2O) обусловлено повышением равновесного содержания оксида алюминия в растворе. С повышением L_k от 3,7 до 9,4 выход алюмината натрия в твердую фазу уменьшается от 92,2 до 73,8%.

Согласно [118-122] на основе физико-химических исследований состава, свойств шлама и продуктов его переработки спеканием, а также изучения химизма протекающих при этом процессов, был разработан способ получения криолит-глиноземного концентрата и щелочного коагулянта из неотмытого шлама газоочистки.

Промышленные щелочные способы производства глинозема из бокситов, нефелинов и алунинов подразделяются на:

- а) гидрохимический (способ Байера);
- б) способ спекания;
- в) комбинированный способ- сочетание способа Байера со способом спекания в параллельном или последовательном варианте.

Для нефелиновых руд применяется только способ спекания с известняком и содой. Способ Байера –самый распространенный, однако для его осуществления требуются высококачественные бокситы. Способ Байера, по существу, сводится к обратимой реакции: гидроксид алюминия щелочь = раствор алюминия. Таким образом, была предложена замкнутая схема,

состоящая из выщелачивания боксита, отделения шлама, разложения раствора, отделения алюминия и его прокатки.

По способу Байера перерабатывают бокситы, содержащие 45-60% Al_2O_3 и 6% SiO_2 . Различают две разновидности способа, получившие название американского и европейского. Они отличаются температурой выщелачивания и концентрацией применяемого щелочного раствора. Разработка научных основ и технологии способа Байера применительно к отечественным трудноскрываемым бокситам была выполнена Д.А. Маноевым, Ф.Н. Строковым, Ф.Ф. Вольфом, Й.С. Лияевым и др. Достаточно сказать, что способ Байера для переработки диаспор бемитовых бокситов был впервые применен в нашей стране. Технология способа Байера широко освещена в литературе [4, 102, 123, 124], а физико-химические основы способа изложены в фундаментальной работе С.И. Кузнецова и Б.А. Деревянкина [125]. В настоящее время на всех стадиях способа Байера внедряются непрерывные автоматизированные процессы с установкой оборудования большой единичной мощности. Дальнейшее совершенствование технологии переработки бокситов по Байеру предусматривается за счет повышения температуры выщелачивания до 280-300⁰С. Использование высоких температур выщелачивания потребовало качественно нового аппаратного оформления этого передела. Созданы конструкции трубчатых автоклавных батарей. Разработкой технологии и аппаратуры высокотемпературного выщелачивания занимаются исследователи многих стран, в том числе СНГ, Венгрии, Чехии, Словакии, ФРГ, США [100, 126-128].

В щелочных методах переработки алюминийсодержащего сырья наряду с методом Байера широко используют спекание. Данный способ наиболее дорогой, но более универсальный, и может применяться для переработки любого высококремнистого сырья. Различают способ спекания сухой боксито-содовой шихты и способ спекания мокрой шихты. Последний получил наиболее широкое распространение.

В основе метода спекания лежит высокотемпературное (1200-1350⁰С) разложение глиноземсодержащего сырья в присутствии известняка и содопродуктов с образованием водно – содорастворимых алюминатов натрия, калия или алюминатов кальция и труднорастворимого двухкальциевого силиката. Процесс можно представить в виде следующего уравнения:



Охлажденный спек выщелачивают обратным содово–щелочным раствором с одновременным размолотом в шаровых или стержневых мельницах. Шлам отделяют и промывают в системе фильтров –сгустителей. Получение алюминатный раствор отправляют на обескремнивание, а шлам - в цементное производство для получения портландцемента высоких марок. Таким образом, описанный метод характеризуется комплексным использованием сырья с получением глинозема, соды, поташа и цемента.

Комплексная переработка нефелинов на глинозем, соду, поташ и портландцемент была впервые осуществлена на Волховском алюминиевом заводе в 1951г. [18]. Теоретическому исследованию и разработке принципиальных технологических схем переработки нефелинов по способу спекания посвящены работы [36, 128-130].

Проведенные Институтами химии СО АН СССР (г.Иркутск) и АН Таджикистана исследования по переработке нефелиновых сиенитов массива Турпи непосредственным спеканием с известняком и содой не дали положительных результатов из-за высокого содержания оксида железа в породе [131, 132].

ВАМИ под руководством Н.С. Шморгуненко и др. был выполнен большой комплекс исследований по разработке физико-химических основ процессов комплексной переработки нефелинов. Одним из новых путей переработки нефелиновых сиенитов является видоизмененный способ спекания, разработанный М. Н. Смирновым и его сотрудниками [133-136]. Преимуществом данного способа является сокращение в два раза расхода

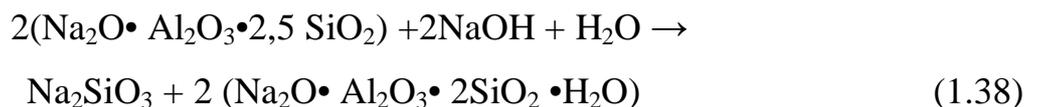
известняка. Кроме того, обеспечивается спекание во вращающихся печах высокожелезистых нефелиновых пород без предварительного их обогащения, т.к. при этом значительно расширяется площадка спекообразования. Себестоимость глинозема, получаемого по способу спекания из высококремнистых бокситов, выше, чем из низкокремнистых, перерабатываемых по способу Байера, что обусловлено большим расходом топлива при спекании и повышенными капитальными затратами. Поэтому способ спекания, как самостоятельный, не получил распространения, а используется в комбинации со способом Байера.

При удачном сочетании могут быть получены более высокие технико-экономические показатели, чем по способу Байера. Различают параллельный и последовательный варианты комбинированных технологических схем. Опыт советской глиноземной промышленности показал целесообразность применения как параллельного, так и последовательного комбинированного способа Байера-спекание. Для снижения материальных потоков в ветви спекания при переработке нефелиновых сиенитов, содержащих 20-22 Al_2O_3 , 12-14% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ и до 56% SiO_2 . М.Г. Манвелян [137, 138] предложил эти руды предварительно подвергать химическому обогащению для удаления некоторой части кремния. С этой целью измельченную нефелиновую породу обрабатывают раствором гидроксиданатрия (до 250 г/л Na_2O) при температуре выше 200°C . В результате разложения породы образуется осадок гидроалюмосиликата натрия, так называемый концентрат, а часть кремнезема породы переходит в раствор в виде силиката натрия.

Авторы предлагают следующую схему химических реакций при щелочной обработке нефелиновых пород. Сначала разлагается альбит, как наиболее кислое соединение:



затем в реакцию вступает нефелин:



Концентрат, полученный после переработки тежсарской нефелиновой породы, содержит (в%): Al_2O_3 - 27,5; K_2O - 18,7; SiO_2 - 39,0; Fe_2O_3 - 4,6; CaO - 4,0. Его перерабатывают обычным способом спекания на глинозем, содопродукты и цемент, а из кремнещелочного раствора получают ряд побочных продуктов, которые не нашли в настоящее время промышленного применения.

В ВАМИ и Институте химии АН Армении [139, 140] проводились исследования по переработке нефелиновых сиенитов Турпинского месторождения этим же методом. Выяснилось, что в результате обогащения содержание кремнезема уменьшилось на 40%, окиси калия на 70% относительных, при увеличении общего содержания суммы щелочей. Процентное содержание Al_2O_3 и Fe_2O_3 несколько увеличилось.

Хотя способом Манвеляна при переработке нефелиновых сиенитов выделяется широкий ассортимент продуктов, он очень громоздок, требует крупных капитальных вложений. Кроме того, не все продукты производства могут быть рационально использованы. Данный метод не эффективен для переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи также потому, что концентрат, полученный после химического обогащения, содержит большое количество оксидов железа (в пересчете на Fe_2O_3 доходит до 8,8%). Обжиг породы с таким содержанием оксидов железа в смеси с известняком и содой в заводском масштабе связан с очень большими технологическими затруднениями из-за возможности образования сваров и колец во вращающихся печах.

Гидрохимический щелочной способ переработки нефелинов и других алюмосиликатов, разработанный В.Д. Пономаревым и В.С. Сажинным, так же, как способ Манвеляна [141-142] включает в себя автоклавную обработку сырья едкой щелочью, но с той разницей, что процесс ведется в присутствии соединений кальция, в результате чего глинозем переходит в раствор, а кремнезем - в осадок.

При выщелачивании нефелинов в присутствии извести под давлением

30 атм (260°C) крепкими щелочными растворами получают алюминиевый раствор, содержащий некоторое количество кремнезема. Раствор после автоклавного выщелачивания обескремнивают в присутствии обратного белого шлама при 105⁰ С, отделяют от выпавшего осадка и упаривают до 500-510 г/л Na₂O, после чего из него кристаллизуют алюминат натрия, который затем растворяют и направляют на декомпозицию по Байеру. Остаток после выщелачивания промывают и регенерируют из него щелочь обработкой известью в автоклавах или слабым раствором щелочи. В отличие от способа Байера и способа спекания, данный способ имеет ряд преимуществ. Способ Пономарева-Сажина, основанный на автоклавном разложении высококремнистого алюминиевого сырья щелочными растворами в присутствии соединений кальция, позволяет перевести алюминий в раствор, не прибегая к высокотемпературному спеканию. Это позволяет сократить расход топлива, уменьшить загрязнение окружающей среды запыленными газами от печей спекания и от дробления спека. Он обеспечивает комплексную переработку сырья с получением глинозема, соды, поташа и цемента.

К недостаткам гидрохимического способа относятся применение выщелачивания высококонцентрированными щелочными растворами и необходимость упаривания значительных количеств обратных растворов до высокой концентрации (500 г/л Na₂O), что обуславливает большой расход пара. Этот способ прошел укрупненную проверку. В последние годы В.С. Сажиным с сотрудниками предложен ряд усовершенствований гидрохимического способа [143, 144].

1.2.3. Хлорный способ

Для переработки трудновскрываемого и низкокачественного алюмосодержащего сырья более перспективной считается хлорная технология, в частности, предусматривающая получение хлорида алюминия с последующим электролитическим выделением алюминия из хлоридных расплавов [145].

Высокая реакционная способность хлора, а также легкость взаимодействия хлоридов с другими соединениями дает возможность достаточно полно извлекать из перерабатываемого сырья все ценные составляющие, в том числе безводный хлорид алюминия. Проблема получения безводного хлорида алюминия из различного алюмосодержащего сырья решается в ряде работ [146-150]. В монографии [145] систематизированы теоретические знания и практический опыт в данной области.

Безводный хлорид алюминия был впервые получен Эрстедом в 1825 г. пропусканием хлора над нагретой смесью окиси алюминия с углем. Поскольку хлорирование алюминия несколько замедляется вследствие образования на металле пленки окиси алюминия, для ее удаления стали пропускать хлор, под давлением через расплавленный алюминий при тщательном перемешивании или добавлять в расплав небольшое количество древесного угля, действующего как восстановитель.

Хлорирование окисного сырья (глинозема или природных алюмосодержащих руд) ведется только в присутствии восстановителя. В качестве восстановителя наряду с углем используют из твердых- кокс и каменноугольный пек, а из газообразных- окись углерода, генераторный газ, фосген. Оптимальной температурой хлорирования в присутствии этих восстановителей является 1000-1100⁰С.

В качестве хлорирующих агентов наряду с хлором некоторые исследователи применяют хлористый водород, хлористую серу, четыреххлористый углерод и др. С хлористым водородом глинозем реагирует при более высокой температуре, чем с хлором, причем эта реакция обратима. Добавление небольших количеств угля смещает ее равновесие в сторону образования хлорида алюминия. Смесью хлористой серы с хлором обладают как хлорирующими, так и восстановительными свойствами. Поэтому реакция протекает при более низкой температуре. Четыреххлористый углерод нацело взаимодействует с глиноземом при

390°C, образуя хлорид алюминия.

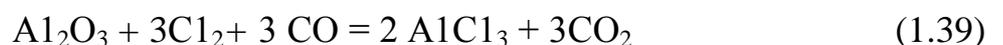
В присутствии углерода хлорирующим агентом для глинозема или алюминиевых руд могут служить также хлориды Na, Ca, Fe.

В монографии [146] приводится ряд способов хлорирования алюминия в кипящем слое, который создают инертным газом или другим инертным материалом (например, песком). Здесь же приводятся технологические схемы промышленного производства хлорида алюминия, разработанные американскими, немецкими и советскими специалистами.

В СССР 1919 г. хлорид алюминия был впервые получен в производственных условиях в хлорированием металлического алюминия. Разработка промышленного способа получения $AlCl_3$ из отечественного природного сырья была начата в конце 20-х годов и завершилась в 1935 г. пуском первого в стране цеха хлорида алюминия, получаемого хлорированием каолина в присутствии оксида углерода.

Производство хлорида алюминия включает несколько стадий. На первой стадии в специальных генераторах газификацией каменноугольного кокса кислородом получают концентрированный оксид углерода. Следующая стадия состоит в приготовлении, сушке и прокаливании каолиновых брикетов. Основная стадия-хлорирование каолиновых брикетов проводится в непрерывно действующей шахтной печи газообразным хлором в присутствии оксида углерода.

Основная реакция хлорирования:



Кроме оксида алюминия с хлором заметно взаимодействует и диоксид кремния:



Скорость хлорирования SiO_2 и Al_2O_3 в смеси всегда выше скорости хлорирования индивидуальных оксидов, т.е. наблюдается явление взаимного катализа [151, 152]. По данным [153, 154] в интервале температур 550-800°C глинозем и кремнезем хлорируются в том соотношении, в каком они

находятся в исходном сырье. О распределении хлора при более высоких температурах в литературе имеются противоречивые данные. Так, Кочаровский [154] исследовал хлорируемость польских глин и установил, что выше 900°C выход $AlCl_3$ падает, а выход $SiCl_4$ заметно возрастает. Между тем, по данным Казарновского подтвержденным многолетней промышленной практикой, выход $SiCl_4$ достигает минимального значения при 1000-1200⁰ С. Эти расхождения объясняются тем, что данные Казарновского получены на основе опытов, проведенных в противоточной шахтной печи непрерывного действия, т.е. в условиях, благоприятных для вторичной реакции:



Исследованиями [155] подтверждено, что взаимодействие $SiCl_4$ с глиноземом заметно усиливается при 1000°C и выше. Таким образом, при хлорировании каолина в шахтной печи при температурах 1000-1200°C действительно наблюдается снижение выхода $SiCl_4$, но не за счет снижения скорости хлорирования кремнезема, а вследствие протекания вторичной реакции.

На последних стадиях производят очистку технического хлористого алюминия от примеси оксидов железа и очистку отходящих газов.

Исследования хлорирования различного алюмосодержащего сырья последних лет приведены в работах [156-165], изучено хлорирование североонежских бокситов в кипящем слое. Установлено, что при хлорировании бокситов в кипящем слое хлорируются все входящие в их состав оксиды. Наиболее легко хлорируемыми являются оксиды железа и титана. Найдены оптимальные условия хлорирования, при которых степень хлорирования оксидов железа и титана достигает 98, оксидов алюминия-65, а оксида кремния-20-35%.

В работе [157] показана возможность селективного хлорирования оксида алюминия-бокситов в кипящем слое при температуре 900°C смесью хлора с четыреххлористым кремнием. Хлорирование порошкообразного

бокситов в кипящем слое с 1% углерода позволяет при температуре 800 °С удалить из него 65% железа, потеряв при этом 8% алюминия (для ухтинского боксита).

В работе [159] изучено хлорирование проясновского каолина, ухтинского и северонежского бокситов в фильтрующем слое.

Рядом авторов исследовано хлорирование минеральной части углистой породы Экибастуза [160-162]. Выявлено, что степень хлорирования оксида алюминия из этого сырья составляет 90-96%, кремния и железа 96-100%. Для разделения оксидов алюминия и кремния предложено подавлять хлорирование Cl_4SiO_2 четыреххлористым кремнием, либо проводить предварительное освобождение породы от кремнезема солянокислотной обработкой.

Проводились исследования по селективному хлорированию углистой породы Экибастузского месторождения. Показано, что при определенных условиях хлорирования можно успешно отогнать оксиды железа на 70%, существенно не затрагивая другие оксиды породы [163].

Получение безводного хлорида алюминия из каолиновых глин месторождений штата Джорджия (США) изучено в работе [164]. В лабораторном масштабе разработана технология карбохлорирования этих глин и определены оптимальные условия осуществления процесса.

Авторы работы [165] предлагают способ очистки высококремнистого глиноземсодержащего сырья от железа путем термообработки при 400-500°С в течение 30-60 мин в присутствии газообразного хлора. Степень очистки от железа повышается в присутствии природного газа.

Разработан способ очистки алюминиевых руд от железа, заключающийся в восстановительно-сульфидированном обжиге, хлорировании и возгонке хлорного железа [166].

Одним из известных методов получения алюминия из низкокачественного алюмосодержащего сырья является процесс извлечения

путем восстановления хлорида алюминия марганцем (процесс «Тота») [144], который состоит из четырех основных стадий. Первая стадия заключается в хлорировании прокаленного сырья и получении газообразного хлорида, а также в последующей его очистке. На второй стадии процесса жидкий хлорид алюминия подвергается восстановлению твердым металлическим марганцем с получением алюминия и хлорида марганца. Третья стадия процесса состоит в окислении хлорида марганца кислородом и получением полуторного оксида и диоксида марганца и хлора, который возвращается в первую стадию для хлорирования исходного сырья. В последней стадии процесса оксиды марганца восстанавливаются до металла карботермическим методом, марганец возвращается во вторую стадию процесса.

Авторами работы [167] разработан способ низкотемпературного селективного восстановления до металла смеси хлоридов алюминия и железа. Процесс ведется в потоке инертного газа, содержащего $AlCl_3$, $FeCl_3$ и углеводородов, например, метана. Восстановление хлоридов проводят в контакте с поверхностью железа, что значительно снижает температуру и повышает селективность восстановления: $FeCl_3$ при 350, $AlCl_3$ при 450°C. Вместо железа авторы рекомендуют применять марганец или кремний.

Однако, восстановление $AlCl_3$ на их поверхности идет при температурах 800 и 950°C, соответственно.

В способе, предложенном авторами работы [168] при термическом разложении смеси хлоридов алюминия, железа, кальция, магния, натрия, калия при 300-350°C процесс образования труднорастворимых в щелочи форм оксида алюминия (бемита, $\gamma - Al_2 O_3$) затормаживается. При этих температурах образуется аморфный слой оксида алюминия и гиббсит с дефектами в кристаллической решетке, которые легко растворяются в щелочах при обычных условиях, этот процесс наблюдается при весовом отношении хлоридов примесей к хлориду алюминия, равном (0,1-0,8):1. Данный способ позволяет упростить процесс получения глинозема из небокситового сырья за счет снижения температуры прокаливания хлоридов,

проведения щелочного выщелачивания в мягких условиях без использования автоклавов, повысить комплексность использования сырья, так как шлам после щелочного выщелачивания содержит в основном железо и может быть направлен на получение железа, а хлориды щелочных и щелочноземельных металлов после упаривания служат удобрением.

Лабораторные испытания показали перспективу извлечения алюминия из итальянских лейцитов способом карбохлорирования [169]. Переработка лейцитсодержащих пород способом карбохлорирования с последующим электролизом расплава, содержащего $AlCl_3$, теоретически потребует меньше материалов и энергии, чем переработка бокситов по способу Байера с последующим электролизом глинозема. Основные технологические трудности, по мнению авторов, состоят в недостаточной селективности хлорирования Al, Si и других примесей, возможной низкой степени использования хлора и его высоком содержании в отходящих газах, трудности подборки материалов, стойких против коррозии в условиях карбохлорирования.

После получения хлорида алюминия по хлорной технологии чаще всего следующей стадией является электролитическое получение алюминия из хлоридных расплавов.

Вследствие близости температур плавления и кипения при атмосферном давлении хлорид алюминия возгоняется, практически не плавясь. Поэтому алюминий получают электролизом расплавов, содержащих хлориды алюминия, хлориды щелочных, щелочноземельных металлов, давления паров которых, согласно исследованиям, приведенным в обзоре [170-180] не превышают 20-25 мм рт.ст. Такое резкое понижение давления пара $AlCl_3$ связано с его поглощением расплавами хлоридов и образованием прочных химических соединений. Например, в расплаве хлоридов, содержащем хлориды натрия, калия и алюминия, согласно [170, 181-184] образуются комплексные соединения типа $KAlCl_4$ и $NaAlCl_4$. Данные по измерению плотности, электропроводности и расчеты термодинамических

характеристик также подтверждают наличие комплексов этого типа в расплаве.

В качестве электролита для проведения электролиза предлагаются системы: двойные - NaCl-AlCl_3 ; KCl-AlCl_3 . тройные - NaCl-KCl-AlCl_3 ; KCl-LiCl-AlCl_3 ; NaCl-LiCl-AlCl_3 ; $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2\sim\text{AlCl}_3$; четверные - $\text{KCl-LiCl-MgCl}_2\text{-AlCl}_3$ [169-171] $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-BaCl}_2\text{-AlCl}_3$ [173, 174] и другие. Соотношение компонентов может быть различным, однако большинство авторов рекомендует электролиты, содержащие эквимольные количества хлоридов щелочных, щелочноземельных металлов и 2-15 вес.% хлорида алюминия. Рекомендуются также электролиты с добавками фторидов натрия или калия, что, однако, приводит к быстрому разъеданию деталей электролизера [184]. Исходя из этого, в 70-х годах фирма "Алкоа" (США) пустила в эксплуатацию опытный завод мощностью 13500 тонн алюминия в год. Однако, из-за недостаточной стойкости конструкционных материалов, сложности в соблюдении требований охраны окружающей среды и проблемы получения более дешевого хлористого алюминия из природного алюмосодержащего сырья, это производство в 1982 г. было законсервировано.

Тем не менее, в США, Японии, СНГ и других странах ведутся исследования по подбору состава электролита, созданию устойчивых конструкционных материалов, способу осуществления процесса, т.о. при решении технологических и конструкционных затруднений электролитический способ получения алюминия из хлоридных расплавов может конкурировать с традиционным электролитическим получением алюминия из криолит-глинозёмных расплавов.

1.3. Заключение по литературному обзору и выбору направления исследований

В последнее время сырьевая база алюминиевой, химической и фарфорофаянсовой промышленности значительно расширилась благодаря изучению других видов глиноземсодержащего сырья. К ним относятся нефелиновые сиениты, каолиновые глины, алуниты, ставролит слюдистых сланцев, низкокачественные бокситы и другие, запасы которых огромны и имеют повсеместное распространение. Эти виды сырья, несмотря на низкое содержание глинозема, имеют в своем составе помимо алюминия и другие полезные компоненты. Для промышленной переработки этих руд необходима разработка комплексной безотходной технологии.

Получению алюминия и его солей из указанных алюминиевых руд требует принципиально новых технологических разработок, где одним из важных этапов процесса переработки являются разложение сырья и извлечение всех полезных компонентов.

Как показывает анализ литературы, низкокачественное алюминий содержащее сырье (нефелиновые сиениты, каолиновые глины, алуниты и др.) можно использовать для получения коагулянтов, минерального удобрения, строительных материалов, а также как сырье для производства фарфора и глинозема. Именно комплексное использование этих руд позволяет рассматривать их как перспективное сырье.

Из приведенного литературного обзора можно заключить, что ведутся планомерные исследования по переработке алюминий содержащего сырья в Республике Таджикистан с различными наиболее эффективными способами с целью извлечения глинозема и других полезных компонентов. Сырьем для этих разработанных технологий переработки являлись нефелиновые сиениты, каолиновые глины, сиаллиты, алуниты и др. Имеются огромные запасы ставролитовых слюдистых сланцев на Западном Памире, которые расположены в доступном и благоприятном для освоения районе Республики

Таджикистан.

В промышленности стран СНГ освоена переработка нефелинового концентрата, полученного из хвостов обогащения апатита нефелиновых руд Хибинского месторождения, нефелиновых руд Кия-Шалтырского месторождения, также в качестве перспективных для промышленности можно отметить следующие нефелиновые месторождения: Горячегогорске, Кургусульское, Медведкинское, Тулуяльское в восточной Сибири. Аналогичные по качеству нефелиновые руды имеются в Центральном Казахстане – Кубасадырское месторождение, а также в Таджикистане – Турпи [1-6].

Нефелиновые сиениты Таджикистана характеризуются низким содержанием влаги и наличием в породе соединений калия и натрия, которые согласно [90] могут значительно интенсифицировать процесс хлорирования. Кроме того, полученная при этом смесь хлоридов алюминия, калия, натрия и кальция по данным [131, 184] может служить эффективным электролитом для получения алюминия. Следует также отметить, что нефелиновые сиениты месторождения Турпи находятся на территории с дешевой электроэнергией, богатой запасами хлора и угля. Как показал анализ литературы, экономически эффективную переработку нефелиновых сиенитов Таджикистана щелочными и кислотными способами осуществить не удалось.

Из литературного обзора следует, что проведение исследований таджикских нефелиновых сиенитов целесообразно по хлорному способу переработки, наряду с этим следует параллельно опробовать и другие (серно, соляно-кислотные) методы переработки алюмосодержащих руд с целью создания рациональной и эффективной технологии освоения этого месторождения. Из литературного обзора следует, что вышеуказанные ставролитовые породы, содержащие в своем составе оксид алюминия и другие полезные компоненты, абсолютно не исследованы в плане извлечения из них ценных металлов и использования их после обработки минеральными кислотами. Кроме того, для проведения разложения указанного сырья можно

использовать абгазную соляную и серную кислоты, которые являются отходами производственного объединения «Таджикхим-пром» г. Явана. Эти кислоты используются на заводе в процессе сушки газообразного хлора, который нейтрализуется с известняком и выбрасывается в шлам накопитель. Из приведенного литературного обзора видно, что ставролитовые породы изучены недостаточно.

Нефелиновые сиениты месторождения Турпи представлены лепидомелановым, лепидомелан-амфиболовыми, либеренитовыми, канкринитовым, и переходными разновидностями. Характерной особенностью этих руд является низкое содержание оксида алюминия и высокое содержание оксидов кремния, железа и других примесей. Экономически эффективную переработку этих сиенитов щелочным способом Байера осуществить невозможно, а высокотемпературное спекание с известняком вызывает технологические затруднения. Известно, что комплексная переработка нефелинов способом спекания на глинозем, соду и другие продукты является эффективной, но в случае переработки бедных высококремнистых нефелинов этот способ малоэффективен в связи с увеличением грузопотоков и тепловых затрат, а также необходимостью использования большого количества побочных продуктов [5, 6].

Известными щелочными и кислотными способами авторам работ [2-4] не удалось разработать эффективную технологию переработки таджикских нефелиновых сиенитов. В последующие годы в нашей стране и за рубежом как известно изучается хлорный способ получения алюминия. Технология этого способа состоит из двух основных стадий: получение хлорида алюминия из различных видов глиноземсодержащего сырья и электролитическое выделение алюминия из хлоридного расплава.

Целью настоящей работы являлась разработка технологических основ комплексной переработки нефелиновых сиенитов Таджикистана, для чего необходимо было изучить следующие основные процессы: хлорирование в присутствии различных восстановителей с исследованием его

термодинамики, кинетики и состава образующихся продуктов; соляно и сернокислотное разложение руды. Изучение этих процессов включило детальные физико-химические исследования.

Наряду с нефелиновыми сиенитами были исследованы местные ставролит слюдистые сланцы месторождения Курговата, запасы которого огромные. Исследование по комплексной переработке местного алюмосодержащего сырья является актуальной задачей для республики Таджикистан. Производство глинозёма в республике осложнено двумя проблемами. Во-первых, Таджикистан не обладает значительными запасами высококачественных глиноземных руд, переработка которых обеспечила бы большой объем потребности алюминиевого завода. Во-вторых, переработка имеющихся глиноземсодержащих руд в настоящее время экологически и экономически нецелесообразна, так как на данный момент отсутствуют эффективные технологии их переработки. Процесс комплексной переработки низкокачественных глиноземсодержащих руд спекательным способом с использованием фторсодержащего сырья и промышленных отходов является целесообразным, так как его реализация не вызывает значительного загрязнения окружающей среды и использования нового оборудования и технологий.

Исходя из вышеизложенного, было целесообразным проведение исследований методов обогащения и переработки алюмосодержащих руд с целью создания рациональной и эффективной технологии освоения этого месторождения. Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие основные задачи:

- исследование процесса хлорирования сиенитов в присутствии различных восстановителей;
- изучение термодинамики и кинетики процесса хлорирования;
- исследование процессов серно-, и соляно-кислотного разложения нефелиновых сиенитов, а также фильтрования полученной при этом пульпы;
- проведение физико-химических исследований исходных и конечных

продуктов и шламов после хлорирования и кислотного разложения сиенитов;

- разработка принципиальных технологических схем получения глинозема;

- изучение физико-химических свойств сырья-ставролит-слюдистых сланцев, промежуточных и конечных продуктов его переработки;

- проведение РФА, ДТА, химического анализа и установление механизма процесса разложения на стадии вскрытия сырья с избирательным извлечением его составляющих кислотными способами;

- исследование кинетики процессов кислотного разложения сырья, промежуточных продуктов переработки алюминийсодержащих руд;

- изучение химического и минералогического составов алюминийсодержащего сырья ставролит-слюдистого сланца;

- нахождение оптимальных условий переработки сырья, обеспечивающих максимальное извлечение полезных компонентов в зависимости от различных физико-химических факторов;

- установление влияния режима переработки на выход алюмината натрия в спеке.

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ КУРГОВАТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ И КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

[15, 21, 87, 96, 97, 98, 99, 100-А]

2.1. Методы анализа глинозёмсодержащего сырья

Для проведения исследовательских работ были использованы следующие методы химического анализа: комплексометрия, пламенная фотометрия, весовая ионометрия и объемный анализ.

Комплексометрические методы анализа проводились для определения фтора и щелочноземельного металла. Метод основан на способности металла к образованию прочных комплексных соединений с производными этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).

Объемные анализы проводились для определения алюминия, сульфатов натрия, карбонатов и бикарбонатов.

Пламенную фотометрию использовали для определения щелочных металлов. Предварительно на основе раствора известной концентрации была построена градуировочная кривая в координатах: интенсивность излучения – содержание щелочного металла в стандартных образцах.

Весовой анализ проводились для определения кремния и кальция. В работе использовались физико-химические методы анализа: рентгенофазовый и дифференциально-термический. Рентгенофазовый анализ (РФА) исследуемых продуктов осуществляется на установке «Дрон-2,0» Cu_α излучением, а дифференциально-термический анализ (ДТА) и термогравиметрия (ТГ) на дериватографе Q-100 системы Ф. Паулик, Н. Паулик и Л. Эрдоу со скоростью 10 град/мин.

2.2. Геологическая характеристика глиноземсодержащего сырья Курговатского месторождения

В ближайшем будущем интенсивное развитие мировой алюминиевой промышленности неизбежно приведет к истощению разведанных запасов высокосортных бокситовых руд-основного сырья для производства технического глинозема. Поэтому во многих экономически развитых странах ведутся поиск и разработка новых безотходных и экологически чистых технологий получения глинозема из нетрадиционных видов сырья-нефелина, алунита, каолиновых глин и др. На сегодняшний день одним из перспективных видов сырья для получения глинозема является нефелиновые сиениты, крупные массивы которых разведаны в отдельных районах республики.

Однако, как показали детальные технологические исследования нефелиновых сиенитов месторождения Турпи, при извлечении глинозема образуется большое количество попутных продуктов и отходов, которые в настоящее время не имеют спроса в Республике Таджикистан.

В качестве технологически более выгодного сырья для получения глинозема по сравнению с нефелиновыми сиенитами можно использовать широко распространенные на территориях Северного и Западного Памира метаморфические слюдястые сланцы.

Одним из доступных для исследования объектов является Курговатская площадь, где на большой территории обнажаются метаморфические образования нижнего протерозоя (боршитская серия). Площадь представлена мигматит- гнейс- сланцевой (шодакская свита) и кварцит сланцевой (тог майская свита) формациями. В сложении этих формаций участвуют чередующиеся в разрезе мигматиты, гнейсы и кварцево-сланцевые сланцы, в подчиненном количестве встречаются прослои амфиболитов и мраморов. Мощность боршитской серии на Курговатской площади изменчива и составляет 4000 м² и более.

Наиболее интересным видом сырья для производства алюминия

являются относительно высокоглинозёмистые кристаллические сланцы, содержащие большое количество ставролита, хлоритоида и мусковита слюд, мощные горизонты которых часто встречаются в разрезе. В выделенных из этих пород мономинералах ставролита, хлоритоида и в мусковит и слюде установлено высокое содержание Al_2O_3 (42,5-52,5%). По концентрации глинозема эти минералы не уступают бокситам-основному сырью для производства алюминия.

Геологами Памирской экспедиции Главного управления геологии при Правительстве Республики Таджикистан в 2006г. на стадии поисковых работ на глиноземное сырье в двух перспективных блоках Курговатской площади в нижнепротерозойских толщах кварцево-сланцевых сланцев были прослежены несколько горизонтов с повышенной ставролитовой минерализацией мощностью от 5 до 60 м и протяженностью от 0,7 до 1,5 км. В отдельных горизонтах установлено объемное содержание ставролита от 15 до 30%.

Крупные пласты ставролит-сланцевых сланцев были вскрыты канавами и подвергнуты бороздovому опробованию в целях оценки их на глинозем. В одном из пластов в крест простирания была отобрана технологическая проба массой 1,5 т и отправлена в Научно-исследовательский институт промышленности Республики Таджикистан для комплексного минералогического, химического и технологического изучения.

После дробления и размол технологическую пробу пропустили через сито с размером ячеек 1 мм. После тщательного перемешивания массы отобрали усредненную 100-килограммовую пробу в целях проведения химических, минералогических анализов и технологических экспериментов.

Для исследования минералогического состава методом квартования из пробы отобрали пять навесок массой по 10 кг каждая, из них пропустили через дисковый истиратель и сито с размером ячеек 0,56 мм.

Для выделения шлиха применяли промывку проб на гравитационном

столе контрольную – на лотке.

В результате промывки трех навесок на гравитационном столе выход минералов тяжелой фракции составил в среднем 12%, минералов легкой фракции после сушки – 85,5%. Потеря – 2,5%.

2.3. Технология выделения легкой и тяжелой фракций из метаморфических пород и исследование их минералогического состава

Установлено, что основными носителями и концентраторами Al_2O_3 в нижнепротерозойских гнейсах и сланцах является ставролит, биотит и, в особенности, мусковит. Для их выделения использовался метод промывки измельченных проб с получением под микроскопом.

Полученную массу шлиха предварительно подвергли сепарации с выделением минералов магнитной, немагнитной и электромагнитной фракции. При этом было выявлено, что минералы электромагнитной фракции составляют > 98% , на долю других приходится всего лишь 1,5%. Результаты количественной оценки минералов в электромагнитной фракции показали, что основными минералом является ставролит 80%. Ильменит составляет 10%, биотит -5, хлорит - 3, гранаты, амфиболы, пироксены - 2%.

В магнитной фракции шлиха обнаружены магнетит (10%), мартит (10%) и стружка металлического железа, попавшая при дроблении породы (80%); в немагнитной фракции минералов - дистен (50%), апатит (2%), пирит (2%), а также анатаз, арсенопирит и галенит (единичные зерна).

Основную часть кварцево-слюдистого сланца (85-87%) представляют минералы легкой фракции. Она сложена мусковитовой слюдой, кварцем, биотитом и вторичными минералами гидрослюдисто-каолинитового состава. При этом количественная оценка показала, что главным минералом легкой фракции является тонкочешуйчатая мусковитовая слюда (65-70%); доля кварца, биотита. Вторичных минералов составляет 10-15, 7-10 и 2-3% соответственно.

При изучении основных минералов концентраторов и носителей алюминия (Al_2O_3) в породе использовали методику отбора мономинеральных

зерен под бинокляром. Особое внимание было уделено ставролиту и мусковиту. Для проведения физико-химических анализов отобрали необходимое количество чистых мономинералов, остальные составляющие минералы тяжелой фракции (дистен, гранаты, пироксены, амфиболы и др.) ввиду их незначительного количества в породе анализировали совместно. В целях изучения состава кварцево-слюдистого сланца, выделенных из него мономинералов и примесных компонентов, помимо минералогических исследований были проведены валовый химический и рентгенофазовый анализы. По результатам химического анализа установлено, что содержание Al_2O_3 в сланце составляет 21,4%, в концентрате тяжелой фракции – 32,73%, мономинеральном ставролите – 50,24%, мономинеральном мусковите – 34,17%, а в остальных минералах-примесях тяжелой фракции (после выделения из них ставролита) – 42,9% (таблица 2.1).

Проведенный рентгенофазовый анализ выделенных минералов ставролита и мусковита подтверждает их чистоту (рисунок 2.1). Ставролит на дифрактограммах устанавливается по главным рефлексам: 0,354; 0,308; 0,282; 0,196 нм; а мусковит – 1,0; 0,499; 0,333; 0,202 нм. Присутствие примесей других минералов в них не наблюдается.

На основании полученных результатов был рассчитан баланс содержания глинозема в главных породообразующих минералах ставролит-кварцево-слюдистого сланца.

Как показывают расчеты (таблицы 2.1-2.2), основными носителями Al_2O_3 является мусковитая слюда, с нею связано 73% валового содержания глинозема в породе. На ставролит приходится 17,5%, а на остальные примесные алюмосиликатные минералы всего 9,5%.

Проведенные комплексные исследования показали, что извлеченные простым гравитационным способом обогащения (промывка водой) из кристаллических сланцев ставролитовые и мусковитовые концентраты

Таблица 2.1 – Результаты химического анализа технологической пробы ставролит-кварцево-сланцевидного сланца и выделенных из него породообразующих минералов

Номер образца	Порода, минералы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃ общ.	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	П.п.п.
К-С-100	Ставролит-кварцево-сланцевидный сланец	49,33	21,4	0,85	9,59	0,05	0,05	2,2	5,50	2,0	2,84
СТ-2	Шлих	38,62	32,73	1,66	22,63	0,05	0,05	1,40	0,36	0,04	0,09
СТ-1	Мономинеральный ставролит	31,20	50,24	0,65	14,26	0,12	0,25	1,60	0,07	0,07	0,92
СМ-2	Мономинеральный мусковит	45,0	34,17	0,72	5,71	0,08	0,25	1,0	8,0	0,23	4,54
СТ-3	Минералы-примеси: дистен, гранаты, амфиболы и др.	40,22	42,90	н.о	12,10	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о
<p>Примечания: 1. Анализы выполнены в НИИ промышленности Республики Таджикистан. 2. П.п.п. – потери при прокаливании. 3. н.о – не определялись. 4. чистота мономинеральных мусковита и ставролита 98-99%.</p>											

(выход 69,8%), содержат от 34 до 50% глинозема и являются экономически более выгодным видом сырья для производства алюминия, по сравнению с имеющимися в Таджикистане нефелиновыми сиенитами, содержащими в среднем 21,7% Al_2O_3 .

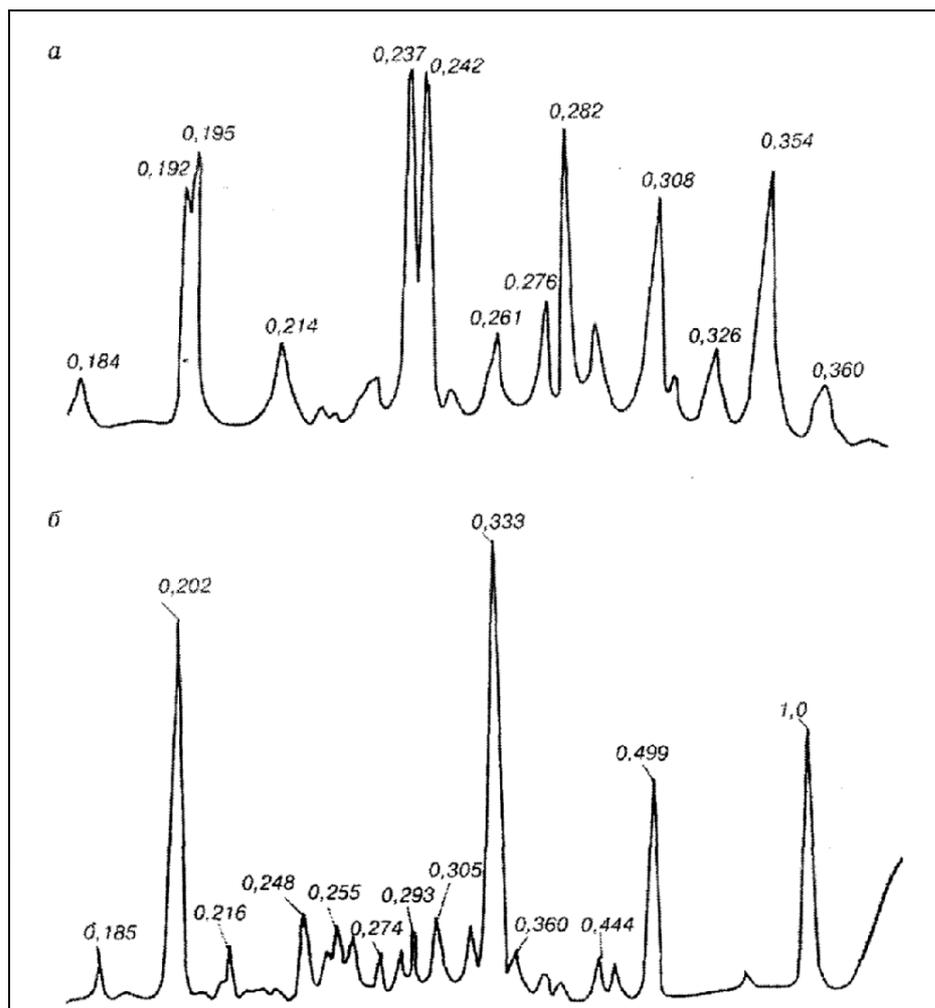


Рисунок 2.1 – Дифрактограммы мономинеральных ставролита (а) и мусковита (б)

Полученные предварительные данные дают основание для проведения детальных поисковых работ в нижнее протерозойских метаморфических формациях курговатской площади в целях выявления значительных проявлений ставролитовой и мусковитовой минерализации в кварцево-сланцевых сланцах с подсчетом прогнозных запасов в них ресурсов глинозема.

Таблица 2.2 – Баланс содержания Al_2O_3 в основных породообразующих минералах технологической пробы ставролит- кварцево-сланцевого сланца

Номер образца	Состав	Выход фракции, %	Содержание Al_2O_3 , %	Распределение Al_2O_3 в породообразующих минералах, %
СТ-1	Ставролит (чистота 99%)	9,8	50,24	17,5
СМ-2	Мусковит (чистота 98%)	60,0	34,17	70,8-71,4; 58,4-61,3
СТ-Б	Биотит	10,0	16,64	5,9
СТ-К	Кварц	18,0	0,56	0,4
СТ-3	Минералы-примеси: дистен, гранаты, амфиболы и др	2,2	42,90	3,4
К-С-100	Ставролит – кварцево-сланцевый сланец	100	28,13	100

Для выделения и установления количественного содержания породообразующих минералов в легкой фракции пород все выделенные фракции были пропущены через электромагнит и получены концентраты биотита с чистотой 95-97% и мусковита - 92-93%.

В мусковитовых концентратах присутствует до 5-10% мелкозернистого кварца, от которого освободиться не удалось. Для получения более высокой чистоты концентратов мусковитовой слюды необходимо применение флотационных методов обогащения.

Полученные концентраты с вышеуказанными содержаниями мусковита по чистоте вполне удовлетворяют возможности проведения технологических экспериментов и получения из них технического глинозема и других полезных побочных продуктов.

В результате микроскопического изучения различных фракций были подсчитаны пределы содержания основных породообразующих минералов на легкую фракцию в целом (таблица 2.3).

Количество кварца в технологических пробах №1 и №2 составляют от 25 до 32%, биотит в пробе № 1 колеблется в пределах 15-17%, в пробе №2-до 30 – 33%, соответственно.

Таблица 2.3 – Содержание основных минералов в легкой фракции технологических проб

№ пробы	Выход легкой фракции	Содержание минералов в%			Название после минералогического анализа
		кварц	биотит	мусковит	
№ 1	99,3	25-30	15-17	55-60	Биотит – кварц – мусковитовый сланец
№ 2	94,1	27-32	30-33	35-40	Кварц-биотит мусковитовый сланец

Содержание мусковита в пробе №1 составляет 55-60%, в пробе №2 - 35-40%. Количество вторичных глинистых минералов гидрослюдистого каолинитового состава не превышает 1-2%. В единичных зернах встречается графит.

В результате проведенных химических анализов отдельных фракций на породообразующие элементы установлено, что содержание SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и K_2O изменяются от грубой фракции к тонкой. Наблюдается четкое понижение содержания SiO_2 и повышение количеств Al_2O_3 , Fe_2O_3 и K_2O от грубой фракции к тонкой. Максимальное их содержание установлено в обогащенных и очищенных концентратах биотита и мусковита (таблицы 2.4-2.5).

На относительную чистоту полученного мусковитового концентрата показывают данные рентгенофазового анализа (рисунок 2.2). На дифрактограммах наблюдается характерные для мусковита базальные рефлексы: 10,0; 4,99; 3,33; 2,02 А. Примеси других минералов не обнаружены, за исключением тонкозернистого кварца, который диагностируется по рефлексу 3,34 А, наложенного на линию мусковита 3,33 А. С этим вероятно связано усиление рефлекса мусковита (3,33А) на дифрактограммах.

Таким образом, полученные гравитационным обогащением мусковитовые концентраты с выходом на породу 55-60% и содержанием Al_2O_3

28-34,2% являются технологически более рентабельным сырьем для получения технического глинозема.

Для полноты минералогического анализа и проверки возможности комплексного использования минерального сырья наряду с изучением минералов легкой фракции произведено описание и минералов тяжелой фракции. Общий выход шлиха тяжелой фракции на породу составляет от 0,7 до 5,9% (таблицы 2.4-2.5).

Исследование минералов тяжелой фракции проводилось после их фракционного разделения. Выделялись отдельно минералы магнитной фракции.

Основную массу шлиха тяжелой фракции составляют минералы электромагнитной фракции, на его долю приходится более 96% массы шлиха.

В пробе №1 электромагнитная фракция представлена в основном гранатами бледно-розового цвета до 85%, 5-10% - ставролитом, 2-3% - биотитом. В незначительных количествах встречаются ильменит – 2% и амфиболы – 1%. В единичных зернах присутствует хлорит.

В пробе №2 основным минералом тяжелой фракции является ставролит – 85%, биотит – 3-5%, гранаты – 2%, ильменит – 2%, амфиболы – пироксин – 2%. В единичных зернах встречается хлорит (рисунок 2.3).

Немагнитная фракция минералов составляет 2-5% шлиха тяжелой фракции и представлена в убывающем порядке-дистеном, рутилом, апатитом, цирконом и в единичных зернах встречаются пирит, галенит и арсенопирит.

Магнитная фракция составляет 0,4% в составе шлиха тяжелой фракции и представлена в основном стружкой железа (попала при дроблении)-80%, остальные-магнетитом, мартитом и гидроокислами железа.

В составе минералов тяжелой фракции практический интерес с точки зрения сырья на алюминий представляет минерал ставролит, который может быть использовано в комплексе с мусковитовой слюдой. Содержание их на породу достигает иногда 5-10%, остальные минералы не имеют практического значения в связи с незначительным их содержанием на объем породы (< 1%).

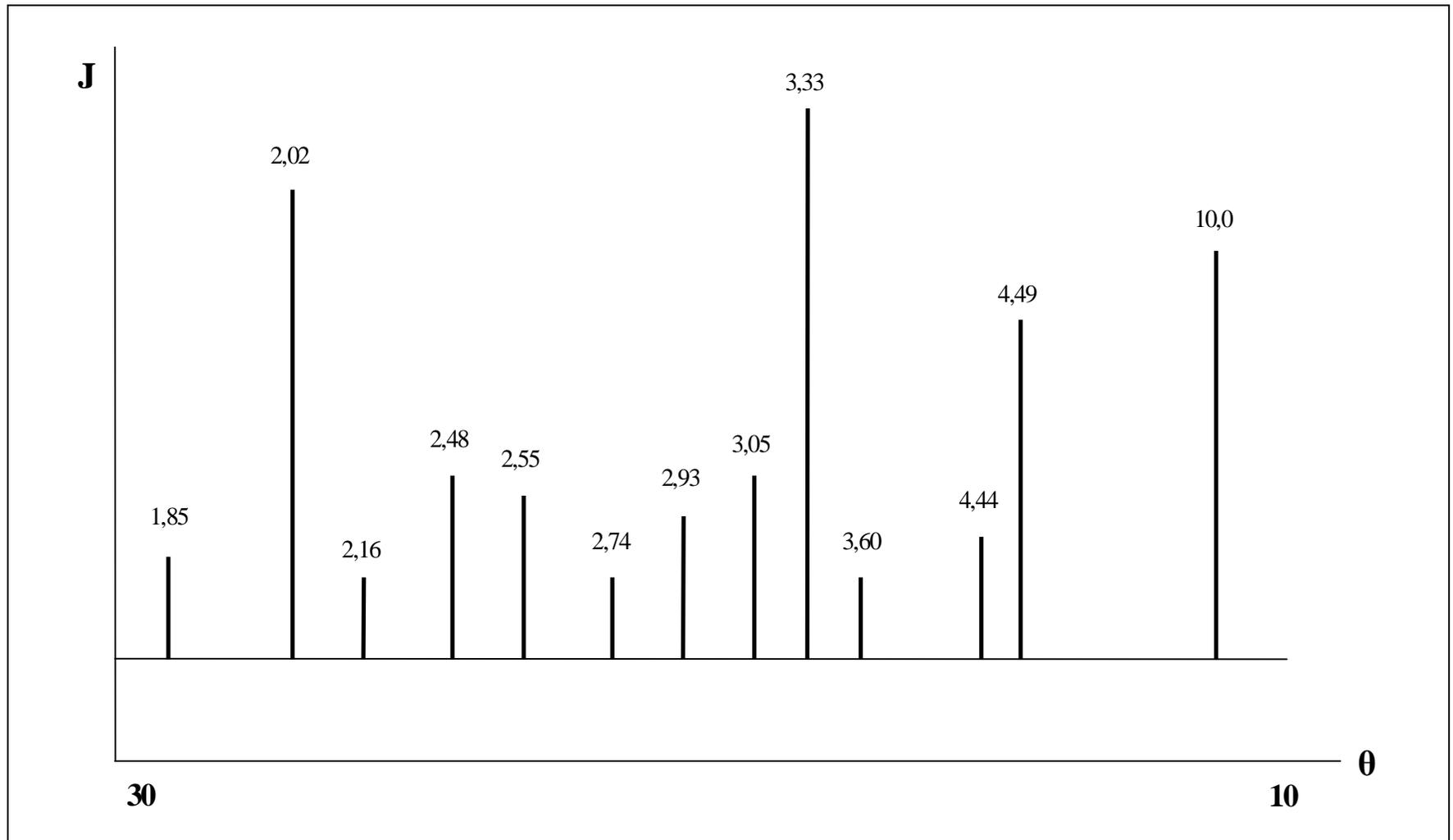
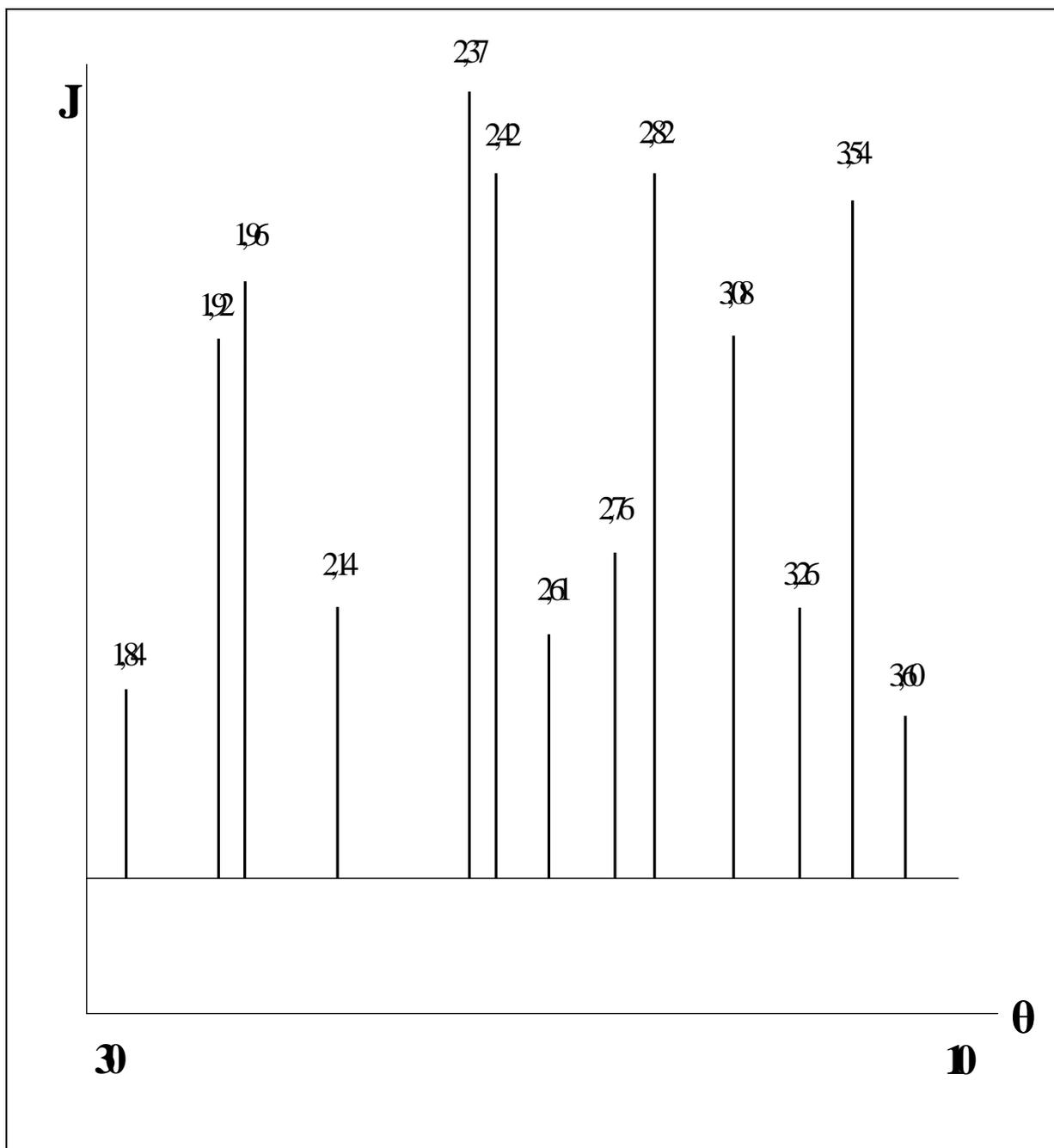


Рисунок 2.2 – Штрихрентгенограмма мономинерала мусковита



Висник 23 – При програма минимизација

Таблица 24 – Выход шихта-фракций по составу в сароит-стод-квартале

Вес пробы кг	Выход шихта- тяжелых минералов кг	Минералы в шихте	Минералы фракция в %	Неминералы фракция в %	Электро- минералы фракция в %	Выход минералов уд. весом 29, в %	Примечание
10	12	гранит- сод	1,13	0,38	88,8	9,6	Минералы с уд. весом 29, кварц-стод, кварц-идр
10	22	ложок	1,25	0,45	62,5	3,8	

Таблица 25 – Содержание минералов в электроминеральной фракции шихта

Выход электро- минералов фракция	Выход минералов в %					Примечание
	сароит	ивмент	биотит	хортит	Амфиболы пироксен и графит	
106	80	10	5	3	2	По данным геохимического анализа

В связи с тем, что в метаморфических сланцах проявления Курговат основным минералом – носителем и концентратором Al_2O_3 являются мусковит и второстепенным минералом – ставролит и биотит, технология получения технического глинозема проводилась как в целом на породу, так и на концентратах ставролита и, в особенности, мусковита.

Данные штрих-рентгенофазового анализа подтверждаются валовым химическим анализом выделенных мономинералов ставролита и мусковита (табл. 2.4-2.5). По результатам анализов установлено, что по содержанию главных компонентов SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и K_2O ставролит и мусковит близки к их теоретическому составу. При этом в мусковитовой слюде содержание железа составляет 5,71% - она более соответствует ферримусковиту.

На основании проведенных комплексных минералогических, химических и рентгенофазовых анализов породообразующих минералов в ставролит-кварц-слюдистых сланцах проявления Курговат было установлено, что основным концентраторами Al_2O_3 являются: ставролит, мусковит, дистен, гранаты, пироксены, амфиболы и биотит.

Однако, как показали расчеты баланса содержания Al_2O_3 на породообразующие минералы, приведенные в таблицы 2.4-2.5, основным носителем алюминия является мусковит. На его долю в породе приходится 77,8% Al_2O_3 от валового содержания. На долю ставролита – 18,6% и на остальные сопутствующие минералы – всего 3,6%.

2.4. Технологические основы переработки глинозёмсодержащего сырья ставролит-слюдистого сланца солянокислотным способом

В последние годы соляно кислотная переработка низкокачественного глиноземсодержащего сырья стала привлекать внимание исследователей. Это обусловлено низкой стоимостью соляной кислоты, легкостью ее регенерации, наименьшими, в сравнении с другими кислотными способами, тепловыми затратами на разложение хлорида алюминия.

В результате сернокислотного разложения алюминий содержащего

сырья-ставролитов, образуется смесь сульфатов алюминия и железа, представляющая собой эффективный коагулянт для очистки вод. Однако более эффективными коагулирующими свойствами обладают хлориды и оксохлориды этих металлов.

Именно это обстоятельство, а также наличие большого количества отходов абгазной соляной кислоты делает перспективным исследование соляно кислотного разложения алюминийсодержащего сырья - ставролитовых кварц-слюдистых сланцев.

При кислотном разложении ставролитовых кварц-слюдистых сланцев возможно протекание следующих реакций:



Процесс изучался в термостатированном реакторе с мешалкой, кислота расходовалась в стехиометрических количествах рассчитанных по реакциям (2.1) -(2.7).

Механизм вскрытия процесса извлечения в раствор оксидов алюминия, железа, калия и натрия в виде хлоридов определяется рядом внешних факторов, а именно температурным режимом, продолжительностью процесса, концентрацией и дозировкой соляной кислоты.

Влияние температуры процесса соляно кислотного разложения на степень извлечения компонентов можно проследить на рисунке 2.4а. Как видно из рисунка 2.4а, температура процесса обработки играет важную роль в извлечении компонентов сырья из состава ставролит-слюдистых сланцев. С ее повышением скорость разложения ставролит-слюдистых сланцев увеличивается. Степень извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 при 96°C достигает 37,5 и

96,5% соответственно.

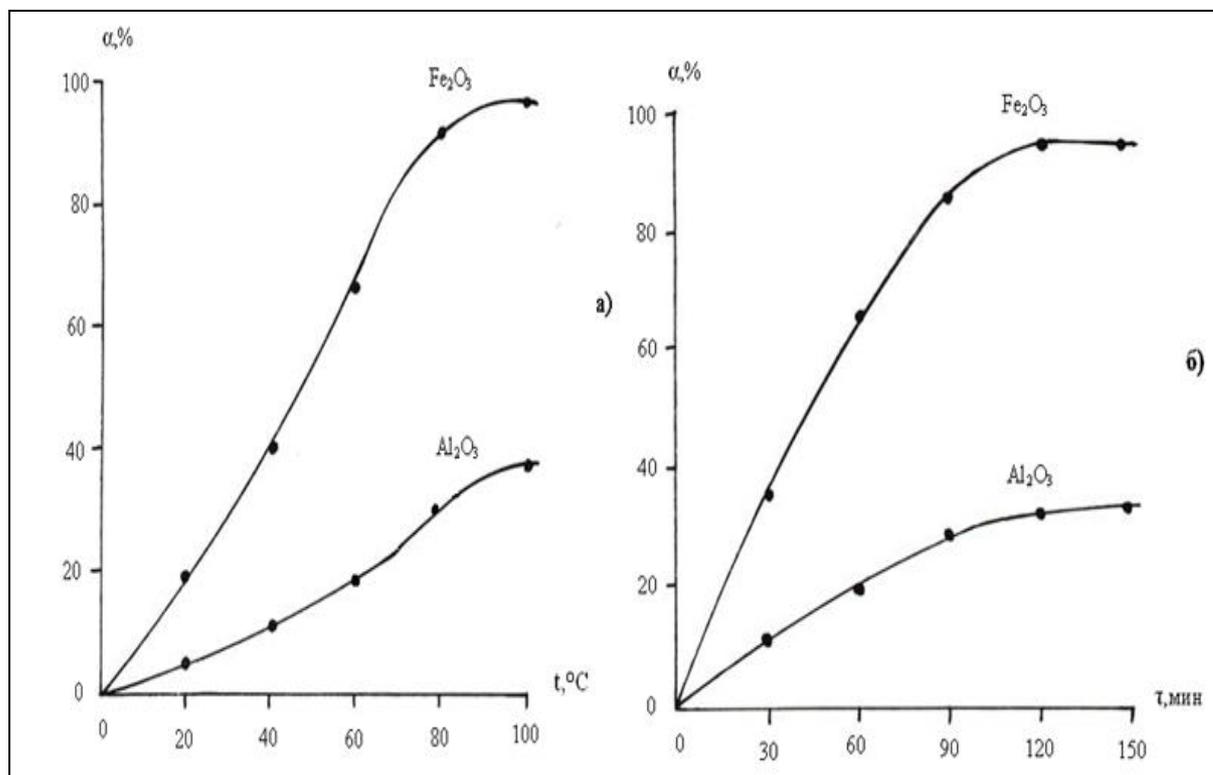


Рисунок 2.4 – Зависимость степени извлечения компонентов от температуры (а) и продолжительности процесса разложения (б)

Результаты исследования влияния длительности процесса соляно-кислотной обработки на извлечение компонентов в раствор приведены на рисунке 2.4б. Как видно из рисунка 2.4б, при длительности процесса от 30 до 120 мин 120 мин степень извлечения компонентов Al_2O_3 и Fe_2O_3 возрастает от 11,2 до 37,5% и от 38,4 до 96,7% соответственно. Дальнейшее увеличение длительности процесса разложения до 150 мин на степень извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 практически не влияет. Неизменными факторами являлись: концентрация кислоты - 20%; температура обработки – 96°C ; дозировка кислоты – 100% стехиометрии.

Другим фактором, влияющим на степень извлечения компонентов, является дозировка соляной кислоты (рисунок 2.5а). Соляная кислота дозирована из расчета содержания легко вскрываемой минералогической формы алюминия и железа. С увеличением дозировки кислоты от 25 до 100% стехиометрии, степень извлечения всех компонентов увеличивается, а для

Al_2O_3 и Fe_2O_3 соответственно возрастает от 9,3 до 37,1% и от 22,8 до 96,8%. Влияние концентрации соляной кислоты на степень извлечения компонентов руды представлено на рисунке 2.5б. В данной серии опытов неизменными факторами являлись: температура разложения-96⁰С; продолжительность процесса-120 мин; дозировка кислоты-100% от стехиометрического количества. Изменение концентрации кислоты варьировалось в пределах 5-25%.

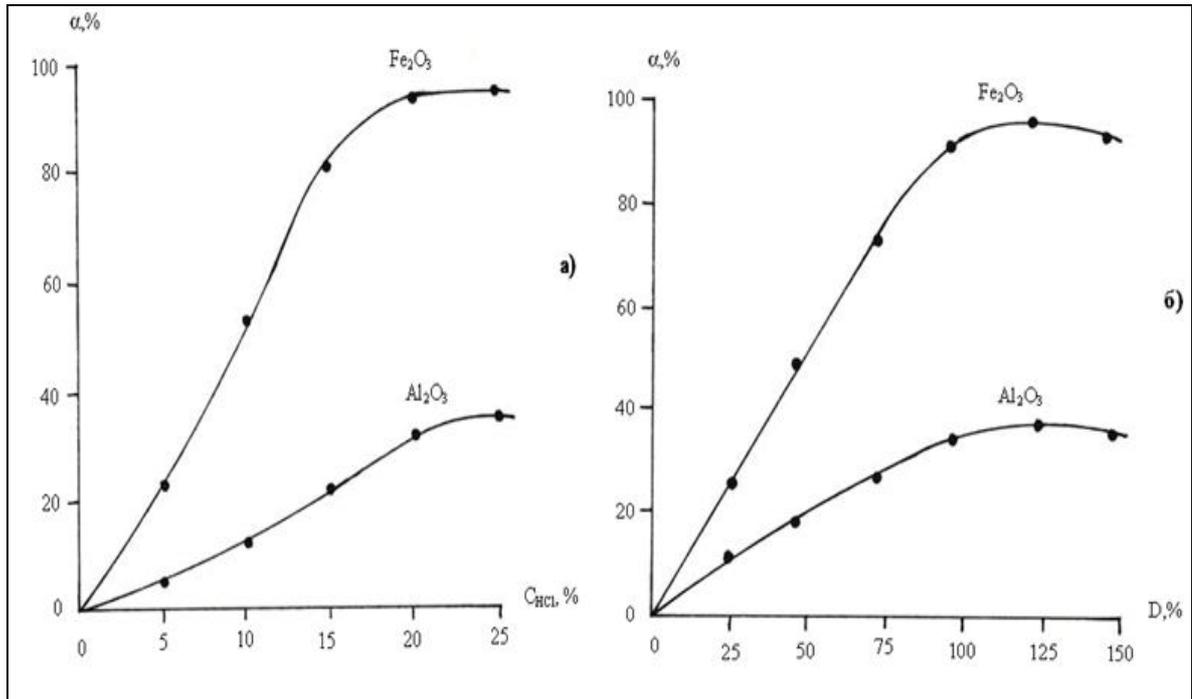


Рисунок 2.5 – Зависимость степени извлечения компонентов от и дозировки (а) и концентрации кислоты (б)

С ростом концентрации кислоты до 20% степень извлечения компонентов возрастает, достигая максимального значения для Al_2O_3 - 37,6%, Fe_2O_3 - 96,7%, после чего изменяется незначительно. Для изучения состава и свойств ставролит-слюдистых сланцев был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) на установке «Дрон-2» с применением Cu_α . Получении штрих рентгенофазовый анализ ставролит-слюдистых сланцев (рисунок 2.6а) показал, что они содержат: мусковит ($\text{KAl}[\text{OH}]_2\{\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\}$); дистен $\text{Al}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$; биотит ($\text{K}(\text{Fe.Mg})_3[\text{OH}_2] (\text{Al,Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}$); кварц (SiO_2).

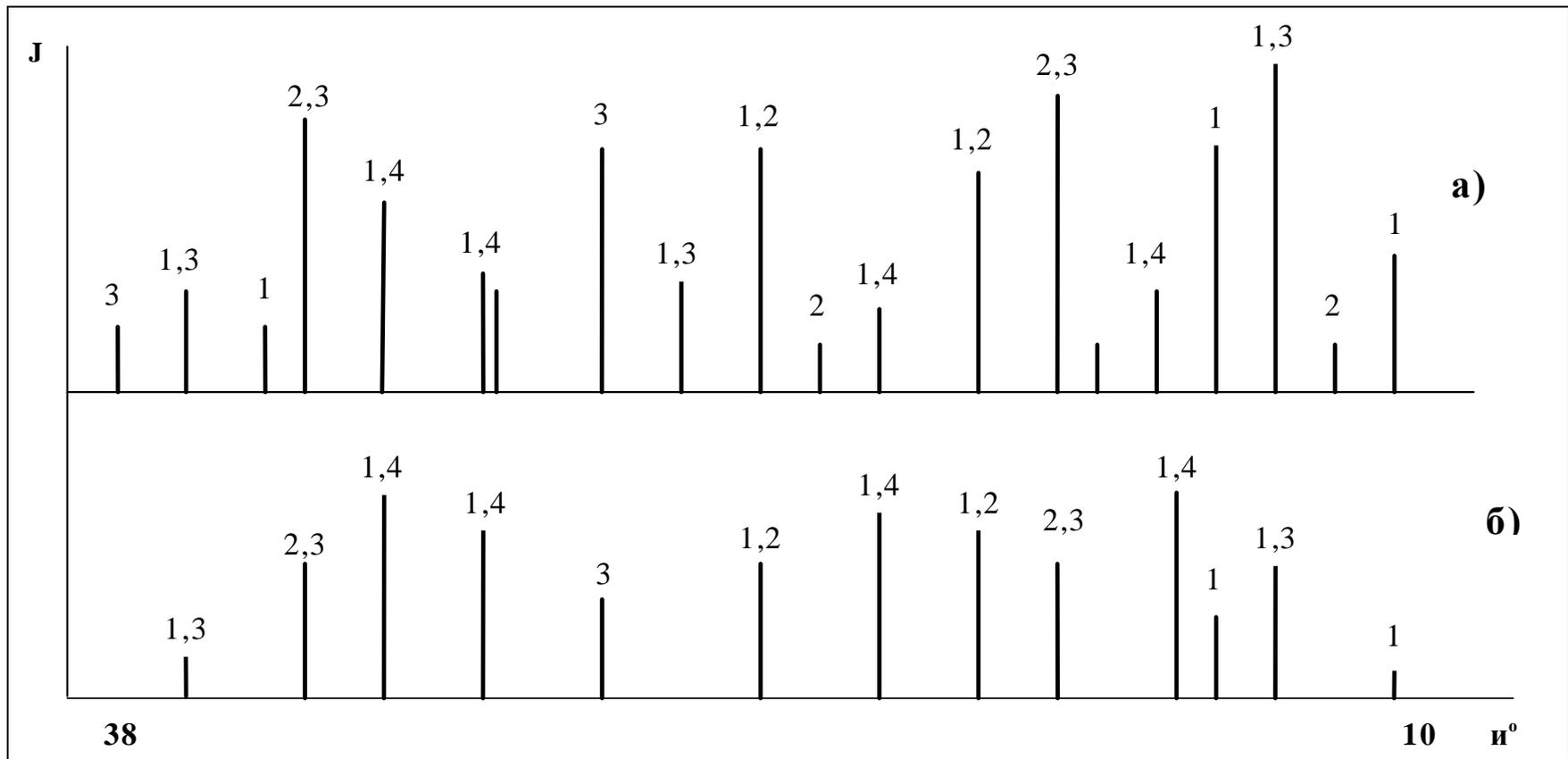


Рисунок 2.6 - Штрихрентгенограммы исходных ставролит-слюдистых сланцев (а) и твердого осадка после кислотного разложения (б). 1 – мусковит ($\text{KAl}[\text{OH}]_2\{\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\}$); 2 – дистен $\text{Al}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$; 3 – биотит ($\text{K}(\text{FeMg})_3[\text{OH}_2](\text{Al,Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}$); 4 – кварц (SiO_2)

Штрих рентгенограмма твердой фазы (рисунок 2.6б) характеризуется резким снижением интенсивности линий биотита и некоторым увеличением интенсивности линий кварца (SiO_2), это свидетельствует о том, что результаты химического и физико-химического анализов полностью согласуются.

Проведенные штрихрентгенографические исследования и химический анализ состава продуктов показали, что процесс соляно кислотного разложения, даже осуществленный при оптимальных условиях, протекает с недостаточно высокой степенью извлечения компонентов.

2.5. Кинетика процесса соляно кислотного разложения ставролит-слюдистого сланца

Опыты по солянокислотному разложению сырья с целью изучения кинетики процесса проводились в интервале температур 25-96⁰С, при продолжительности 30; 45; 60; 75; 90; 105; 120 мин. При этом использовали 20%-ную соляную кислоту, дозировка которой составляла 100% стехиометрии для образования FeCl_3 и AlCl_3 . Кинетические кривые получали по данным извлечения из состава руды Fe_2O_3 , содержание которого в солянокислых растворах определяли трилометрическим методом с применением сульфосалициловой кислоты, а содержание калия, натрия – пламеннофотометрическим методом. Опыты проводили в термостатированном стеклянном реакторе с мешалкой.

По завершению процесса обработки для предотвращения дальнейшего взаимодействия HCl с остатком полученную пульпу охлаждали и разбавляли добавлением дистиллированной воды. Полученные экспериментальные кинетические кривые приведены на рисунке 2.7. Из рисунка 2.7 видно, что с увеличением температуры степень извлечения железа резко возрастает. При продолжительности спекания 120 мин в интервале температур 25-96⁰С степень извлечения Fe_2O_3 увеличивается от 19,8 до 95,6%. Кинетические кривые процесса разложения при температуре до 60⁰С имеют прямолинейный характер, а выше 70⁰С - параболический. Эти кинетические кривые хорошо описываются уравнением первого порядка:

$$d\alpha/d\tau = K(1-\alpha), \quad (2.8)$$

где: α – степень извлечения, τ – время (в мин), K – константа скорости извлечения, мин^{-1} .

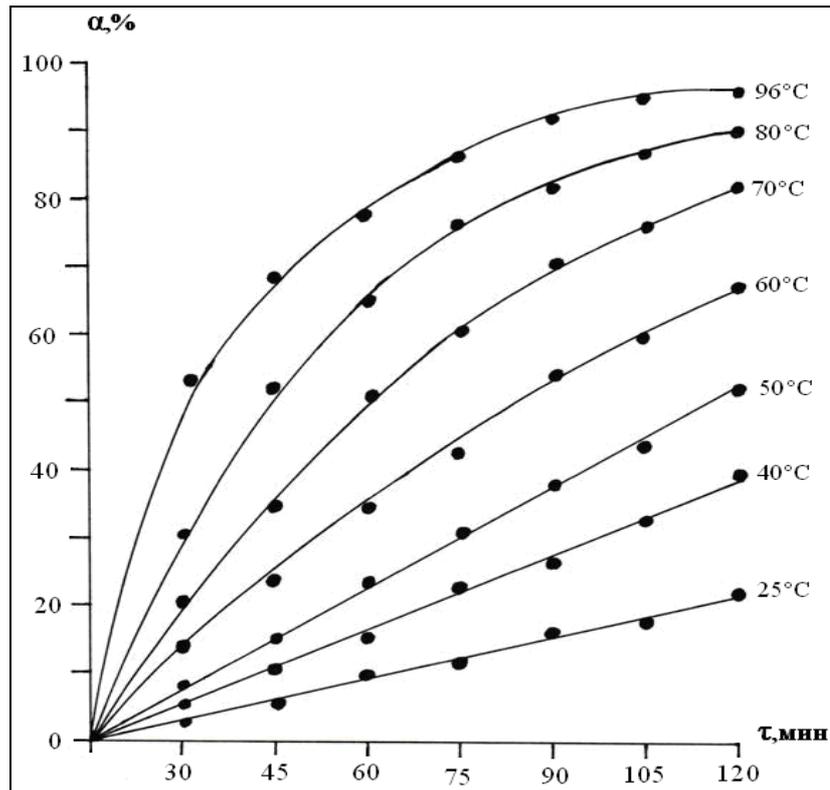


Рисунок 2.7 – Зависимость степени извлечения Fe_2O_3 от времени при различных температурах разложения

После несложных математических преобразований уравнение можно

представить в виде:

$$\lg(1-\alpha) = -\frac{K\tau}{2,303} \quad (2.9)$$

На графике зависимости $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени τ (рис. 2.8а) полученные прямые имеют отрицательный наклон, равный $k/2,303$. Кажущуюся энергию активации (E) и предэкспоненциальный множитель k_0 определяли графическим методом с использованием уравнения Аррениуса:

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.10)$$

или:

$$\lg K = \lg K_0 - \frac{E}{2,303RT}, \quad (2.11)$$

где: R – универсальная газовая постоянная, Дж.моль⁻¹ К⁻¹, T – абсолютная температура, К.

На рисунке 2.8б представлена зависимость логарифма константы скорости извлечения ($-\lg K$) от величины обратной абсолютной температуры ($1/T \cdot 10^3$).

Как видно из рисунка 2.8б, точки удовлетворительно укладываются на прямого Аррениуса. По наклону прямой была вычислена кажущаяся энергия активации (E), которая составила 38,5 кДж/моль. Численное значение энергии активации свидетельствует о протекании процесса разложения в смешанной диффузионно-кинетической области.

Зависимость логарифма средних значений констант скоростей от обратной температуры, представленная на графике (рисунок 2.8б) показывает, что точки укладываются на одну прямую. Значения кажущейся энергии активации, определенные по тангенсу угла наклона прямой ($E=38,80$ кДж/моль), свидетельствуют о протекании процесса разложения в смешанной диффузионно-кинетической области.

Проведенные исследования раскрывают механизм процесса разложения и являются основой для разработки технологии получения продукта из местного алюминийсодержащего сырья- ставролит-слюдистого сланца.

Также нами изучен процесс извлечения Al_2O_3 , аналогично Fe_2O_3 . Результаты свидетельствуют, что в интервале температур 25-96⁰С при продолжительности процесса 120 минут степень извлечения Al_2O_3 увеличивается от 7,6 до 37,5% (рисунок 2.9).

Кинетические зависимости процесса разложения при 25⁰С имеют прямолинейный характер, а выше 60⁰С - сначала прямолинейный, а затем параболический характер. Практический интерес представляет область температур выше 90⁰С, в которой происходит почти полное извлечение Al_2O_3 за короткий промежуток времени.

Проведенные исследования раскрывают механизм процесса разложения и являются основой для разработки технологии получения продукта из местного алюминийсодержащего сырья – ставролит-слюдистого

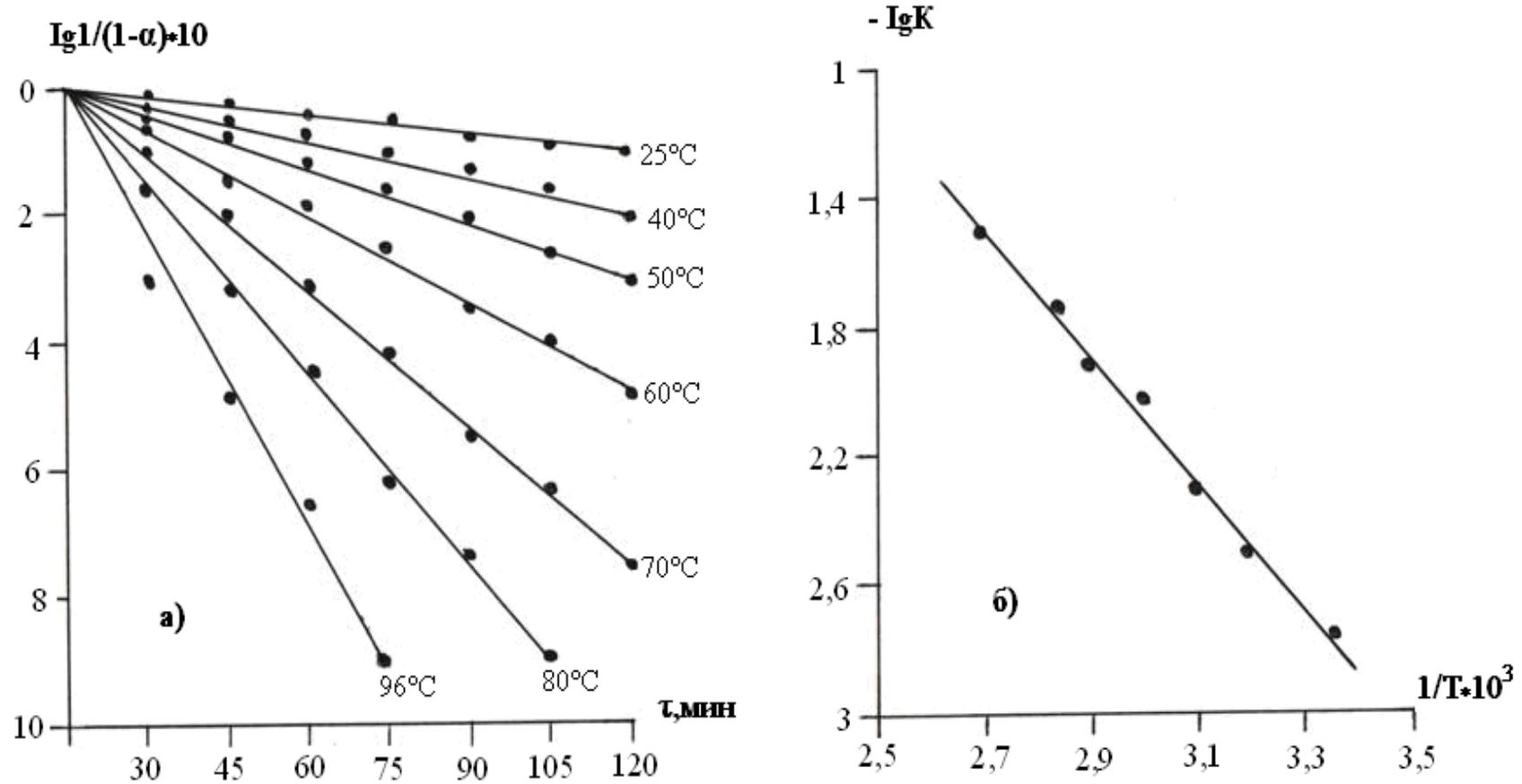


Рисунок 2.8 – Зависимости: а) $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени, б) $\lg K$ от обратной абсолютной температуры

сланца. Эти кинетические кривые хорошо описываются уравнением первого порядка (рисунок 2.9).

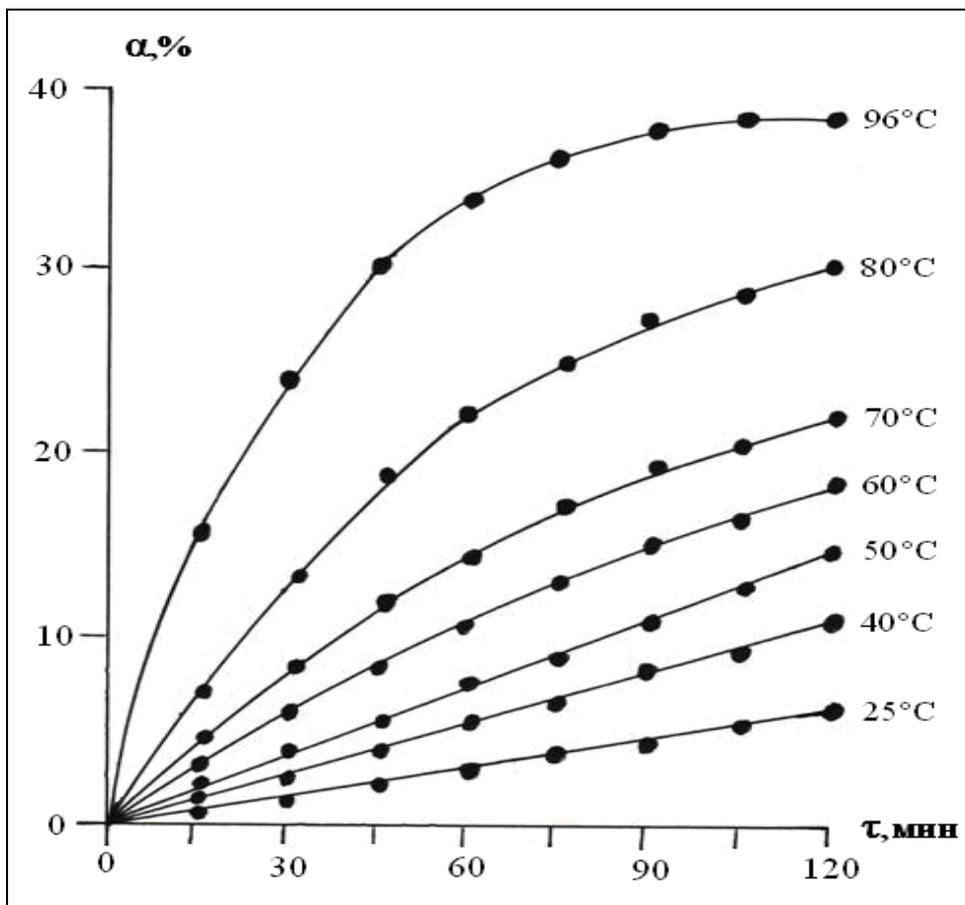


Рисунок 2.9 – Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от продолжительности процесса

На графике зависимости $\text{Lg} \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (рис. 2.10а) полученные прямые имеют отрицательный наклон, равный $K/2,303$.

Зависимость логарифма средних значений констант скоростей от обратной температуры, представленная на графике, (рис. 2.10б) показывает, что точки укладываются на одну прямую. Значения кажущейся энергии активации, определенные по тангенсу угла наклона прямой ($E=38,80$ кДж/моль), свидетельствуют о протекании процесса разложения в смешанной диффузионно-кинетической области.

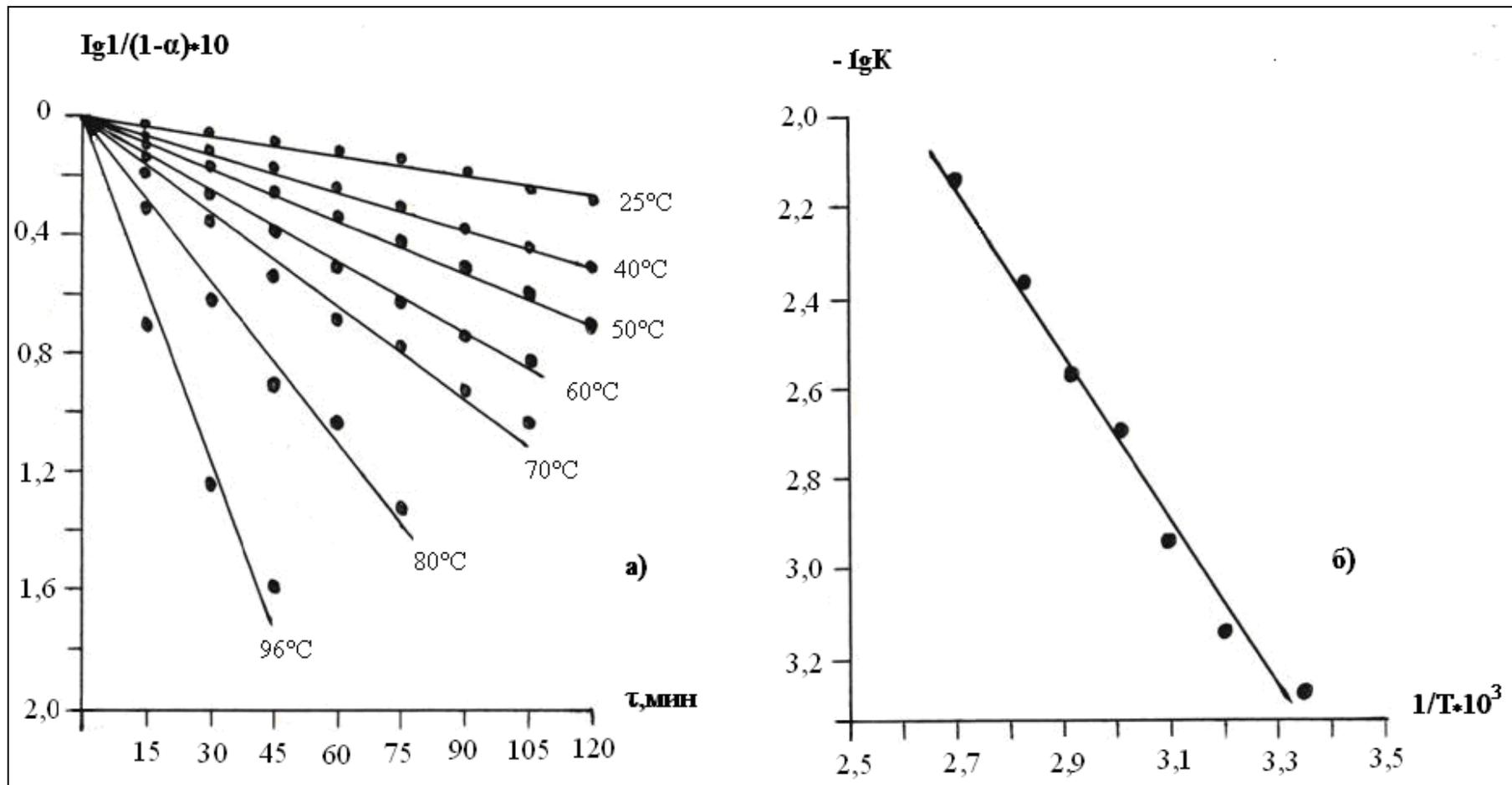


Рисунок 2.10 – Зависимости: а) $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени, б) $\lg K$ от обратной абсолютной температуры

**2.6. Принципиальная технологическая схема переработки
глинозёмсодержащего сырья ставролит-слюдистых сланцев
кислотным способом**

На основе проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема получения глинозема и строительных материалов кислотным способом (рисунок 2.11).



Рисунок 2.11 – Принципиальная технологическая схема комплексной переработки ставролит-слюдистых сланцев кислотным методом

Способ включает в себя следующие основные стадии: подача измельченных руд и кислоты в реактор с мешалкой и разделение полученной пульпы фильтрованием или отстаиванием.

Образовавшаяся при соляно кислотной обработке смесь хлоридов алюминия и железа может быть использована:

- после отделения алюминия от железа и других примесей по известным методам, возможно получение металлургического глинозема;

- твёрдый остаток после кислотного разложения, представляющий собой кремнезем, можно использовать в производстве строительных материалов.

- оксиды, применяемые как красный железо-оксидный пигмент после термического разложения шихты, используется как сырьё для производства различных красок.

Раствор, полученный после водного выщелачивания, представляет собой смесь хлоридов калия и натрия, которая известными методами разделяется на соответствующие соли. Не прохлорированный остаток может применяться как сырьё для производства строительных материалов.

ГЛАВА 3. ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМ-КРИОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА СПОСОБОМ СПЕКАНИЯ ИЗ СТАВРОЛИТ-СЛЮДИСТЫХ СЛАНЦЕВ И КАЛЬЦИЙ-ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

[19, 28, 76, 82, 83, 89, 93-А]

3.1. Исследование процесса получения криолит-глиноземного концентрата из ставролит-слюдистых сланцев способом спекания

В промышленности получение глинозема, в основном, осуществляется несколькими способами: кислотным, хлорным, гидрохимическим, щелочным, комбинированным и др. Щелочной способ производства глинозема из алюминиевых руд подразделяют на: гидрохимический (метод Байера), способ спекания и комбинированное сочетание способа Байера со способом спекания в параллельном или последовательном варианте. Гидрохимический способ - самый дешевый и распространенный, однако для его осуществления требуются высококачественные алюмосодержащие руды. Способ спекания может применяться к любому высококремнистому алюминиевому сырью. В последние годы с большим успехом применяются комбинированные щелочные способы. Параллельный вариант этого способа используют для термической каустификации соды.

С учетом наличия в республике глиноземсодержащего сырья и карбоната кальция, названными способами невозможно извлекать глинозем до нужного предела. Поэтому перед нами была поставлена задача по разработке технологии спекательного способа получения глинозема на основе глиноземного концентрата, используемого в производстве алюминия. С этой целью в качестве исходных материалов использовались: ставролит-слюдистые сланцы, кальцинированная сода и известняк, химический состав которых

представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Химический состав используемых материалов, масс.%

Компоненты	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ CO ₃	п.п.п.
Ставролит-сланцы	56,3	21,5	7,7	1,68	1,64	1,52	4,6	1,45	-	1,35
Известняк	3,6	0,88	0,62	50,5	2,65	-	-	-	-	41,14
Кальцини- рованная сода	-	-	0,003	-	-	0,05	-	-	98,0	1,5

Традиционная технологическая схема получения глинозема включает в себя следующие основные технологические пределы:

- спекание шихты;
- выщелачивание спека и разделение пульпы;
- обескремнивание и карбонизация алюминатного раствора;
- отделение, сушка и прокалка глинозема.

Были намечены циклы исследований по каждой из стадий вышеуказанной технологической схемы. Влияние температуры и продолжительности процесса степень извлечения глинозема представлены на рисунке 3.1.

Как видно из рисунка 3.1, максимальный выход Al₂O₃ (93,3%) достигается при следующих условиях: температура – 1050°С, продолжительность спекания - 120 минут.

Экстремальная зависимость степени извлечения Al₂O₃ от температуры и продолжительности спекания (рисунок 3.1) объясняется тем, что при увеличении времени спекания и температуры алюмосодержащая часть шихты

свыше 900°C превращается в трудно извлекаемую щелочную форму соединения.

Потеря алюминия объясняется образованием и возгонкой AlF_3 .

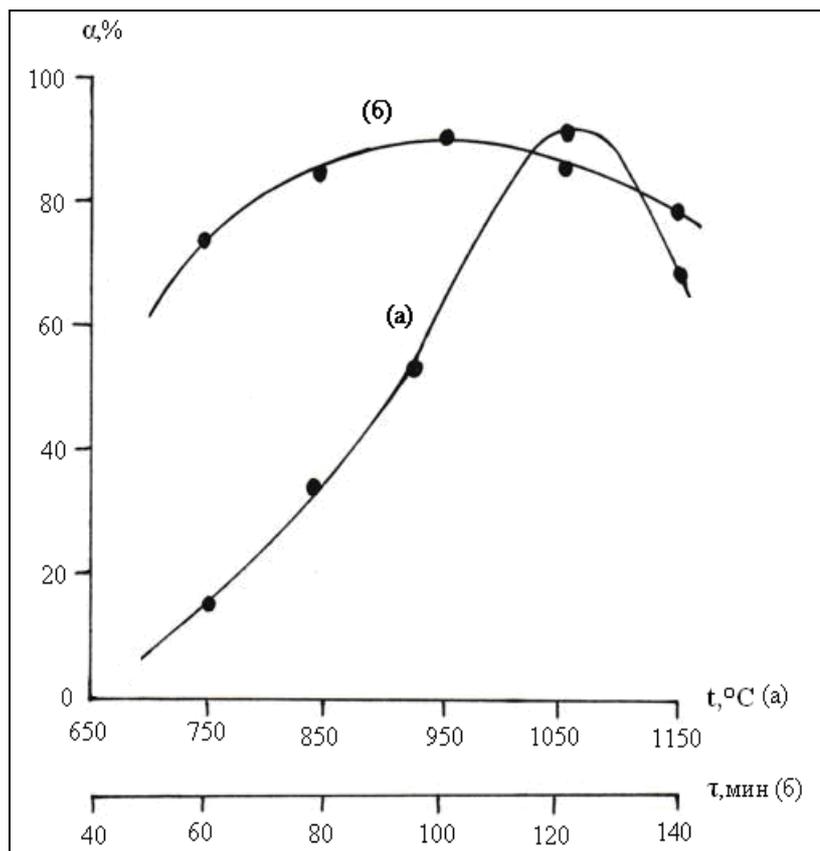


Рисунок 3.1 – Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от температуры (а) и продолжительности процесса спекания (б)

Экспериментальная зависимость степени извлечения Al_2O_3 от продолжительности спекания приведена на (рисунок 3.2б). Установлено, что максимальное извлечение происходит при 80-90 мин. спекания, а при увеличении времени спекания алюминий содержащаяся часть шихты превращается в трудноизвлекаемую щелочную форму соединения.

Исследование зависимости степени извлечения Al_2O_3 от состава шихты (рисунок 3.2.) при этих условиях показало следующие отношение масс (m) исходных материалов:

$$m_{\text{C}} : m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} : m_{\text{алюмосод.сырья}} : m_{\text{флюорит}} = 0,20 : 2,6 : 1,0 : 4,5$$

При недостатке кальцинированной соды создается дефицит по Na_2O и

происходит неполное связывание глинозема в алюминат, а при избытке Na_2CO_3 – он не разлагается из-за нехватки восстановителя (рисунок 3.2б, в).

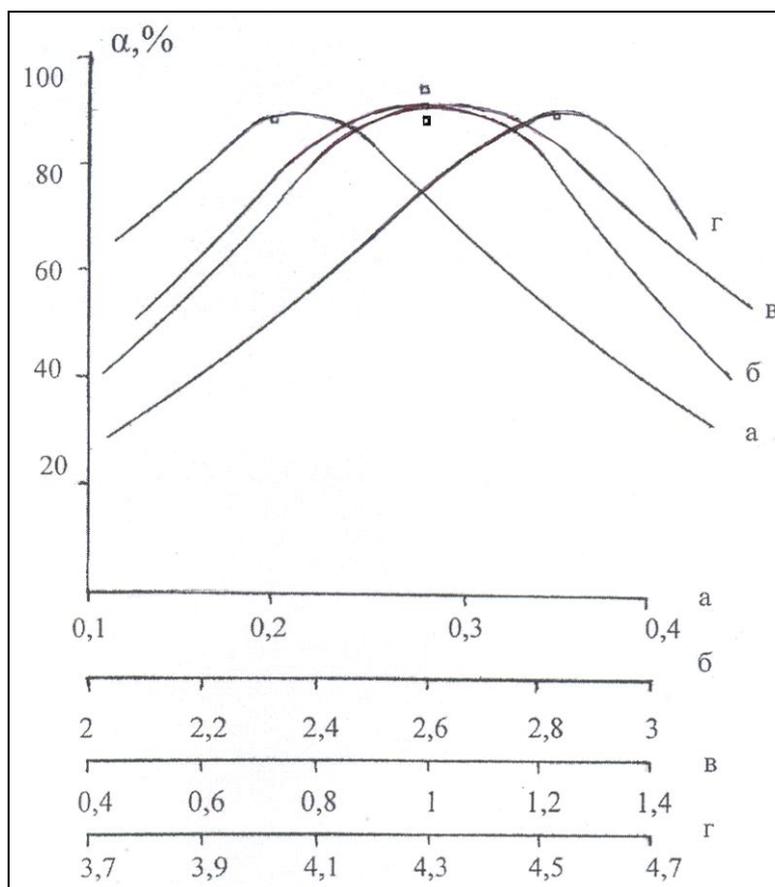


Рисунок 3.2 – Зависимость степени извлечения Al_2O_3 в шихте от массовой доли известняка (а); кальцинированной соды (б); алюминийсодержащего сырья (в) и флюоритового концентрата (г)

Флюорит (CaF_2) в процессе спекания играет двойную роль, он служит для связывания, содержащегося в алюминийсодержащей руде SiO_2 и нерастворимого двухкальциевого силиката, и является источником фтора для образования фторсолей. Поэтому избыток или дефицит CaF_2 приводит к снижению степени извлечения Al_2O_3 и происходит неполнота образования фторсолей (рисунок 3.2г).

Также было проведена рентгенограмма анализ исходных веществ и конечных продуктов. На рентгенограмме исходной четырехкомпонентной шихты (рисунок 3.3) четко проявляются линии соды, флюорита, кварца, ставролита и углерода.

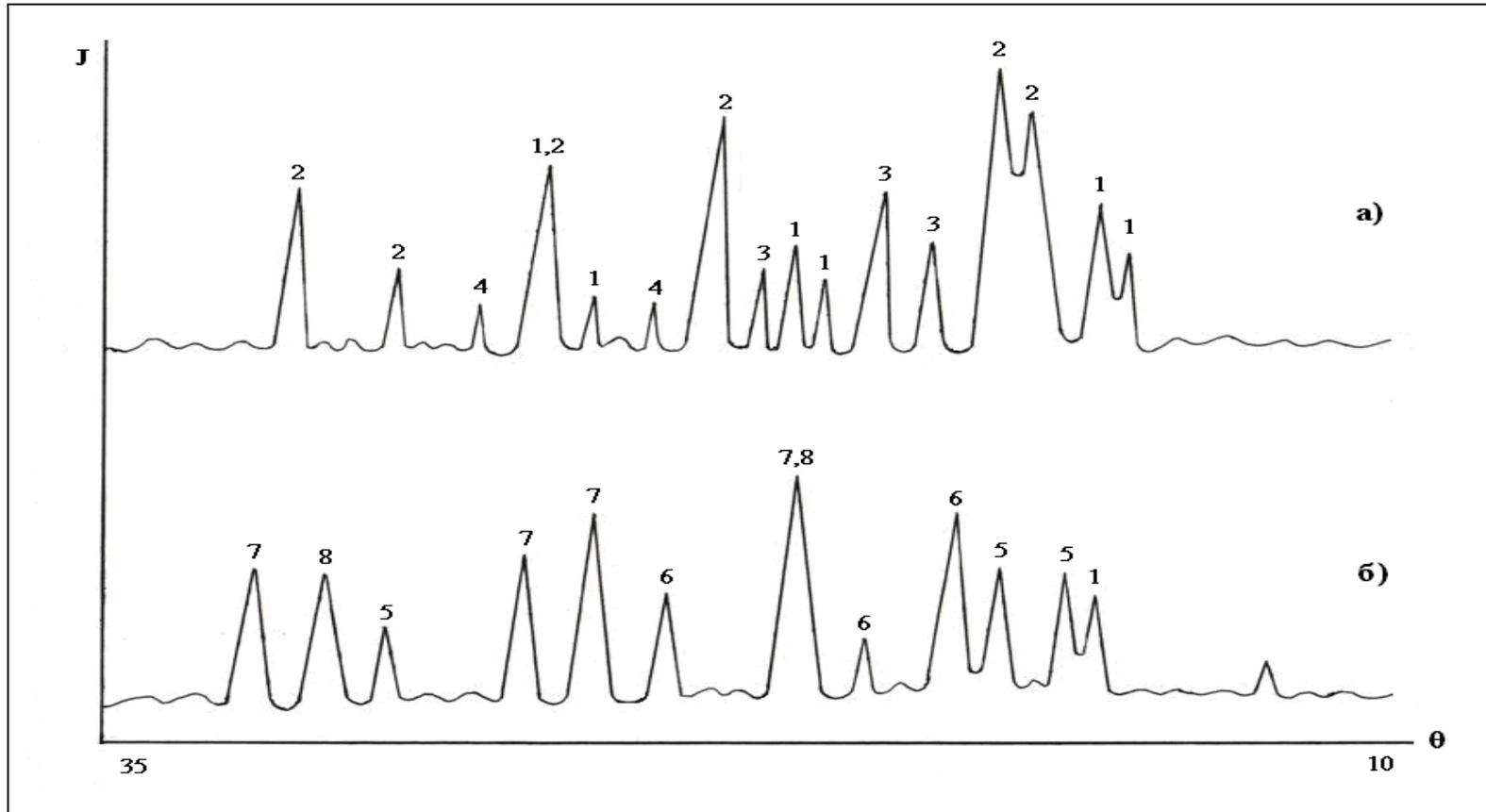


Рисунок 3.3 - Рентгенограммы: а) шихты; б) спека, полученного при оптимальных условиях.

1 - ставролит 2 - флюорит (CaF_2); 3 - Na_2CO_3 ; 4 - C; 5 - $\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$; 6 - $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$;

7 - $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; 8 - NaF

При спекании в результате взаимодействия составных частей шихты образуются $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (алюминат натрия); NaF ; $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2 \text{SiO}_2$; $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ и SiO_2 , которые четко проявляются на рентгенограмме спека. Как видно из рентгенограммы спека основным компонентом является $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (алюминат натрия), что свидетельствует о довольно высокой степени образования этого комплекса.

3.2. Выщелачивание алюминатного спека

Спек, полученный при оптимальных условиях, дробился до размера частиц 0,1-0,5 мм и подвергался выщелачиванию раствором NaOH . При выщелачивании спека возможно протекание следующих химических реакций:



В результате протекания реакции (3.1) происходит извлечение глинозема в раствор. Оно зависит от многих факторов: химического состава и физических свойств спека, режима выщелачивания и аппаратурной схемы выщелачивания.

Поэтому было изучено влияние температуры выщелачивания спека на процесс извлечения глинозема (рисунок 3.4). Как показали исследования, с увеличением температуры от 20 до 95⁰С, извлечение Al_2O_3 соответственно изменяется от 23,6 до 96,5%.

С увеличением продолжительности выщелачивания спека до 60 мин, степень извлечения глинозёма возрастает до 95,7%, а затем снижается вследствие взаимодействия силиката натрия с алюминатом натрия с образованием нерастворимого алюмосиликата натрия.

На рисунке 3.5 а показано влияние концентрации раствора гидроксида натрия на степень извлечения оксида алюминия из твёрдого спека. Как видно, с ростом концентрации щелочи в интервале 60-100 г/л, степень извлечения глинозёма возрастает до 93,6%. При дальнейшем увеличении концентрации щелочи степень извлечения Al_2O_3 из состава спека снижается, вследствие

увеличения вязкости пульпы, что в свою очередь приводит к уменьшению скорости диффузионного переноса неразложившихся частиц спека.

Также было изучено влияние отношения твёрдой фазы к жидкости в пульпе (Т:Ж) на степень извлечения глинозёма (рис. 3.5б). Результаты свидетельствуют, что степень извлечения глинозёма в начале процесса возрастает до 94,7%, а затем уменьшается.

С целью изучения процессов, протекающих при переработке спека, был проведён рентгенофазовый анализ исходных веществ и продуктов переработки.

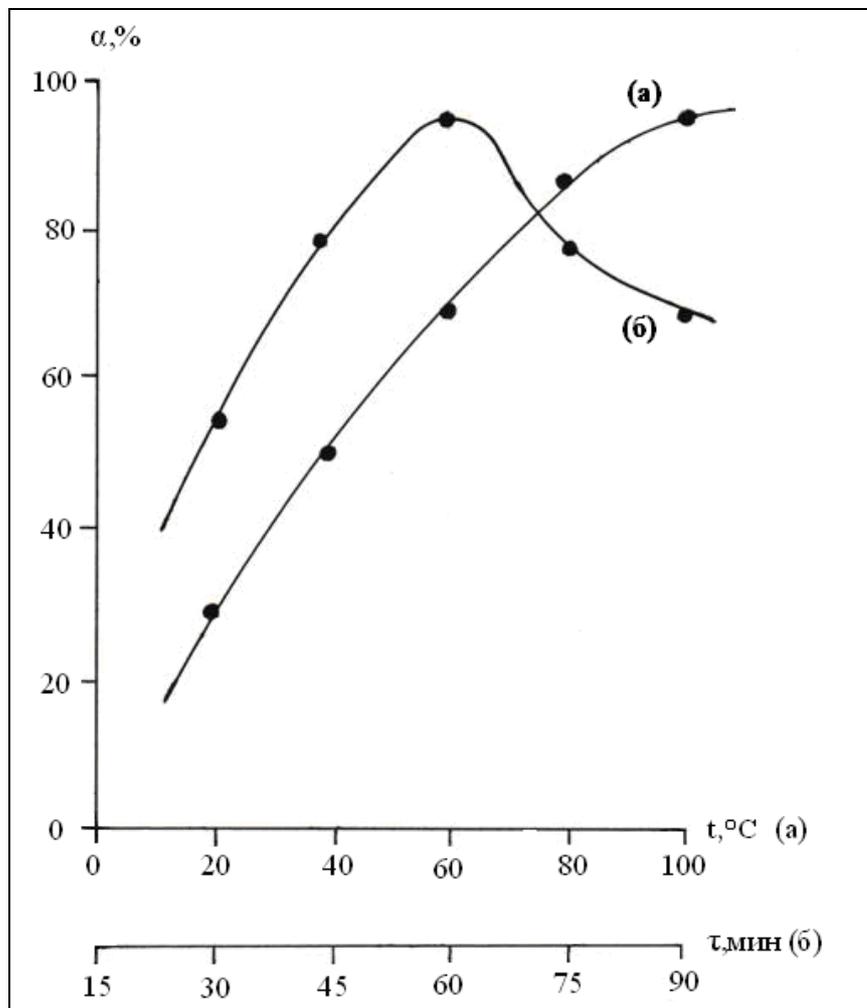


Рисунок 3.4 – Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от температуры (а) и продолжительности процесса выщелачивания (б)

Результаты выщелачивания алюминатного спека полностью согласуются с результатами рентгенофазового анализа.

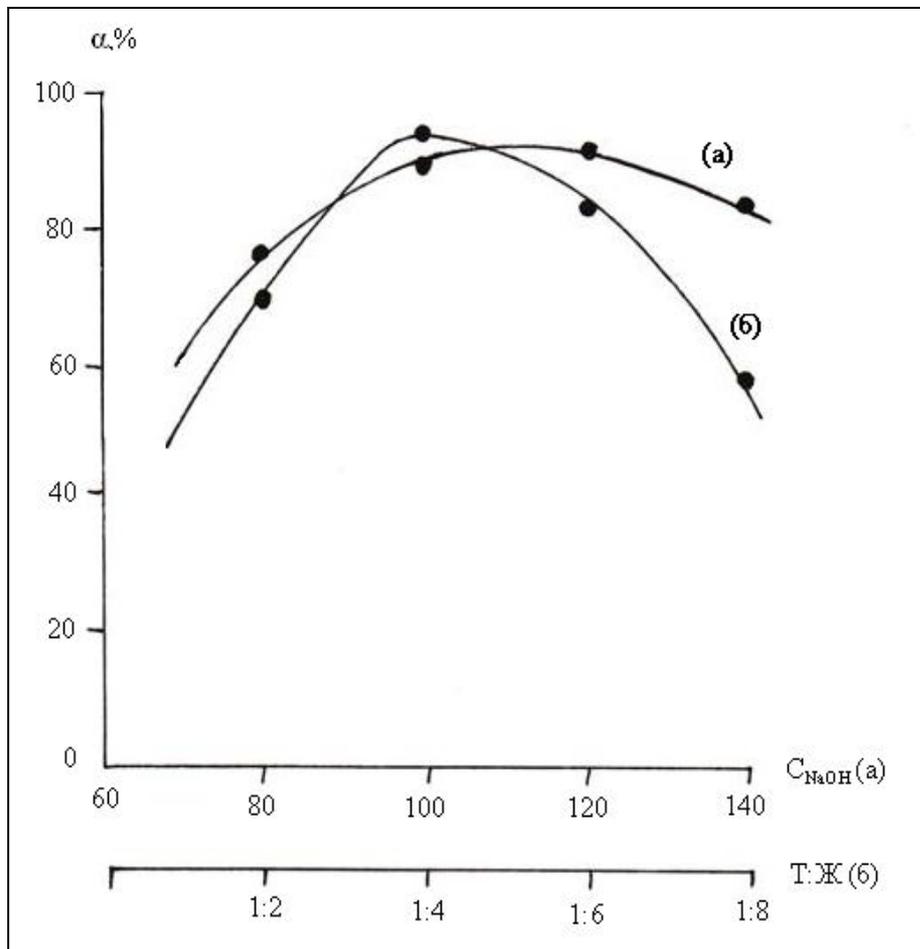


Рисунок 3.5 – Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от концентрации раствора NaOH (а) и от соотношения Т:Ж процесса выщелачивания (б)

На рисунке 3.6 представлены штрихрентгенограммы спека (а) и твердых осадков (б) при оптимальных условиях. На штрихрентгенограмме спека четко проявляются линии: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Отсутствие линий алюмината натрия в нерастворимом твёрдом осадке (рисунок 3.6б) свидетельствует о почти полном переходе алюмината натрия в раствор.

3.3. Технологические основы получения криолит-глиноземного концентрата из алюмофторсодержащего сырья

Исследование по комплексной переработке местного алюмофторсодержащего сырья является актуальной задачей для Республики Таджикистан.

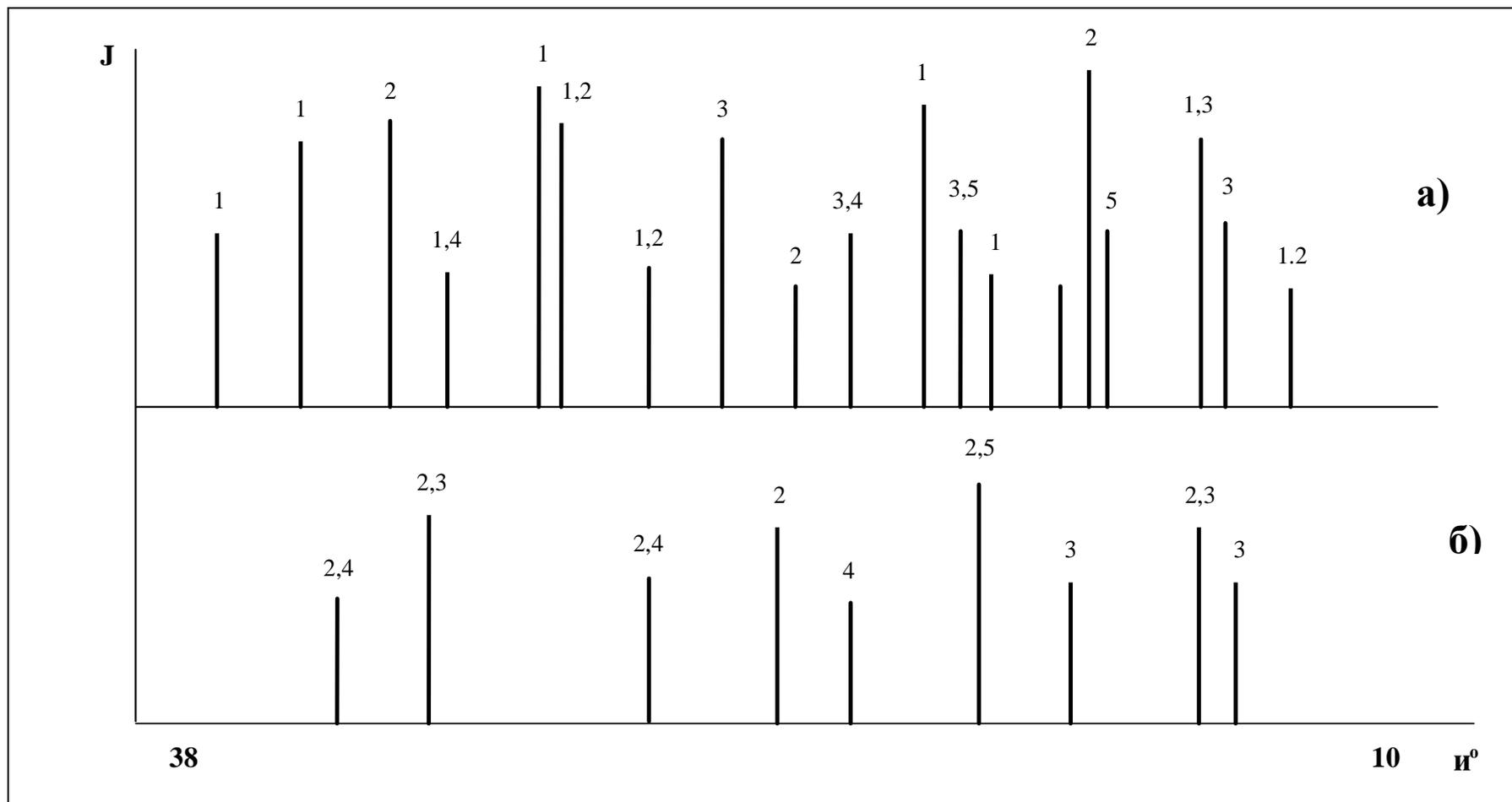


Рисунок 3.6 – Штрихрентгенограммы: а) спек, полученный при оптимальных условиях; б) твердый осадок после Выщелачивания: 1 – $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; 2 – $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$; 3 – $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$; 4 – $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$; 5 – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$.

Однако производство глинозема в республике осложнено двумя проблемами. Во-первых, Таджикистан не обладает значительными запасами высококачественных глиноземных руд, переработка которых обеспечила бы большой объем потребностей алюминиевого завода. Во-вторых, переработка имеющихся глиноземсодержащих руд в настоящее время экологически и экономически нецелесообразна, так как на данный момент отсутствуют эффективные технологии их переработки. Процесс комплексной переработки низких глиноземсодержащих руд способом спекания с использованием фторсодержащего сырья является целесообразным в смысле экологии и экономики, так как его реализация не вызывает значительного загрязнения окружающей среды.

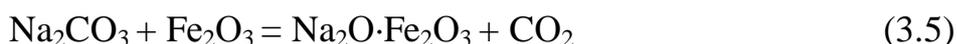
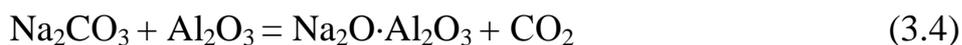
Способ интенсификации процесса спекания с использованием чистых фтористых солей пока не нашел промышленного применения, очевидно из-за их дефицитности и дороговизны. Однако в республике имеются месторождения глинозема и кальцийфторсодержащего сырья.

Поэтому была поставлена задача разработки технологии получения на их основе криолит-глиноземного концентрата, используемого в производстве алюминия электролизом.

При решении поставленной задачи применялись технологические разработки по производству глинозема спекательным способом из алюмокальцийфторсодержащих минералов и физико-химические исследования щелочного способа производства криолита.

В качестве исходных материалов при спекании были использованы: кальцинированная сода, ставролит - слюдистые сланцы Курговатского месторождения; флюорит Такобского горно-обогатительного комбината; местные углеродсодержащие руды, состав которых представлен в табл. 3.2.

Известно, что при спекании шихты возможно протекание реакций:



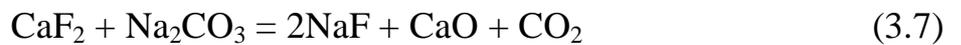


Таблица 3.2 – Химический состав исходных материалов, масс.%

Компоненты	Ставролит- сланцы	CaF ₂ (флюорит)	Na ₂ CO ₃ (кальциниро- ванная сода)	С (уголь)
SiO ₂	56,3	0,7-0,8	-	0,03-0,14
Al ₂ O ₃	21,5	-	-	0,8-1,0
Fe ₂ O ₃	7,7	-	0,009	0,04-0,06
CaO	1,68	-	-	-
CaCO ₃	-	0,8-1,2	-	-
K ₂ O	4,6	0,5	-	-
Na ₂ O	1,52	-	0,05	-
MgO	1,64	0,3	-	-
п.п.п	1,35	-	1,5	-
CaF ₂	-	92,0	-	-
С	-	-	-	98,4
Na ₂ CO ₃			98,0	

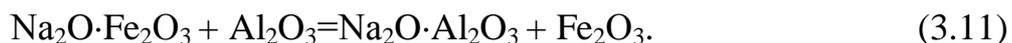
Один из основных показателей, характеризующих спекаемость шихты - температурный интервал спекообразования. В зависимости от состава шихты температурный интервал спекообразования изменяется от нескольких десятков до 100⁰С. Чем больше его величина и ниже начальная температура спекообразования, тем легче осуществить процесс спекания данной шихты.

Взаимодействие между Al₂O₃ и Na₂CO₃ начинается при температуре около 700⁰С с образованием алюмината натрия: Na₂CO₃+Al₂O₃=Na₂O·Al₂O₃+CO₂. До 800⁰С эта реакция идет очень медленно, при дальнейшем повышении температуры скорость ее возрастает.

Взаимодействие между Fe₂O₃ и Na₂CO₃ начинается примерно при 500-700⁰С с образованием феррита натрия: Na₂CO₃ + Fe₂O₃ = Na₂O·Fe₂O₃ + CO₂. Эта реакция протекает с большей скоростью.

При одновременном присутствии в смеси Na₂CO₃, Al₂O₃ и Fe₂O₃, в

условиях пониженных температур преобладает образование феррита натрия. С повышением температуры относительное количество образовавшегося феррита натрия уменьшается, а алюмината натрия возрастает, причем при недостатке соды, начиная с 900⁰С, алюминат натрия образуется за счет прямого вытеснения оксида железа из феррита:



Следовательно, при высоких температурах сода, в первую очередь, идет на образование алюмината натрия. Между собой алюминат и феррит натрия образуют непрерывный ряд твердых растворов. С повышением содержания феррита натрия понижается температура плавления твердых растворов, уменьшается температурный интервал спекообразования.

Если в смеси присутствует и Fe₂O₃, то, кроме указанных соединений, образуется феррит натрия. При недостатке соды оксид железа связывается не полностью или не связывается совсем. Следовательно, при спекании смеси Na₂CO₃, Al₂O₃, Fe₂O₃ и SiO₂ получается спек, состоящий из алюмината, алюмосиликата и феррита натрия.

С этой целью проводились исследования влияния температуры, продолжительности процесса спекания и массового соотношения компонентов на увеличение содержания Al₂O₃ в составе спека (таблица 3.3).

Как видно (таблица 3.3, п.16), максимальный выход Al₂O₃ (93,9%) достигается при следующих режимах: температура 900-950⁰С, длительность процесса спекания - 45-50 минут.

Экстремальный вид зависимости выхода Al₂O₃ от температуры объясняется тем, что при повышении температуры скорость взаимодействия веществ по реакциям (3.4)-(3.10) возрастает, а дальнейшее повышение температуры свыше 950⁰С приводит к снижению выхода Al₂O₃. Потеря алюминия объясняется образованием и возгонкой AlF₃, согласно уравнению реакции (3.6).

Экспериментальная зависимость степени извлечения Al₂O₃ от продолжительности спекания (таблица 3.3, п.16) объясняется тем, что при

увеличении времени спекания алюминийсодержащая часть шихты превращается в трудноизвлекаемую щелочную форму соединения. На основе этого дальнейшие исследования проводились при температуре 950⁰С и продолжительности процесса спекания 50 минут.

Таблица 3.3 - Величины степени извлечения Al₂O₃ при различных температурах и продолжительности процесса шихты при спекании шихты

№	Температура, °С	Продолжительность процесса, мин	Степень извлечения α, %
1.	600	50	9,8
2.	650	50	19,8
3.	700	50	33,4
4.	750	50	48,6
5.	800	50	66,2
6.	850	50	83,3
7.	900	50	90,1
8.	950	50	82,3
9.	980	50	70,6
10.	950	15	36,5
11.	950	20	48,2
12.	950	25	65,4
13.	950	30	78,9
14.	950	35	84,7
15.	950	40	93,3
16.	950	45	93,9
17.	950	50	82,3
18.	950	55	82,3

Изучение зависимости степени извлечения Al₂O₃ из состава шихты при этих условиях (таблица 3.4, п.17) показали, что наиболее благоприятным является следующее отношение масс (m) исходных материалов:

$$m_C : m_{Na_2CO_3} : m_{алюмосод.сырья} : m_{флюорит} = 0,20 : 2,5 : 1,0 : 4,5$$

Содержащийся во флюорите CaF₂ в процессе спекания играет двойную роль, то есть служит для связывания, содержащегося в аргиллите SiO₂ и нерастворимого двухкальциевого силиката, и является источником фтора для образования фторсолей. Поэтому избыток или дефицит CaF₂ приводит к

снижению степени извлечения Al_2O_3 и неполноте образования фторсолей (таблица 3.4).

Также был проведен рентгенофазовый анализ исходных веществ и конечных продуктов. На штрихрентгенограмме исходной четырехкомпонентной шихты (рисунок 3.7) четко проявляются линии соды, флюорита, дистена, биотита и мусковита. При спекании в результате взаимодействия составных частей шихты образуются $Na_2O \cdot Al_2O_3$ (алюминат натрия); NaF ; $CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2$; и $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, которые четко проявляются на штрихрентгенограмме спека.

Таблица 3.4 - Величины степени извлечения Al_2O_3 при различных составах шихты ($T = 950^{\circ}C$, $\tau = 45$ мин)

№	Соотношение масс				Степень извлечения $\alpha, \%$
	m_C	$m_{Na_2CO_3}$	$m_{\text{алюмосод. сырья}}$	m_{CaF_2}	
1	0,2	2,5	1,0	4,0	63,4
2	0,2	2,5	1,0	4,2	74,3
3	0,2	2,5	1,0	4,3	86,6
4	0,2	2,5	1,0	4,6	91,9
5	0,2	2,5	1,0	4,8	78,3
6	0,2	2,2	1,0	4,5	72,1
7	0,2	2,3	1,0	4,5	74,7
8	0,2	2,4	1,0	4,5	89,6
9	0,2	2,6	1,0	4,5	88,9
10	0,2	2,8	1,0	4,5	81,3
11	0,2	2,5	0,8	4,5	86,8
12	0,2	2,5	0,9	4,5	91,1
13	0,2	2,5	1,1	4,5	90,9
14	0,2	2,5	1,2	4,5	83,4
15	0,2	2,5	1,3	4,5	82,9
16	0,1	2,5	1,0	4,5	79,5
17	0,2	2,5	1,0	4,5	93,5
18	0,3	2,5	1,0	4,5	91,2
19	0,4	2,5	1,0	4,5	88,4
20	0,5	2,5	1,0	4,5	83,2

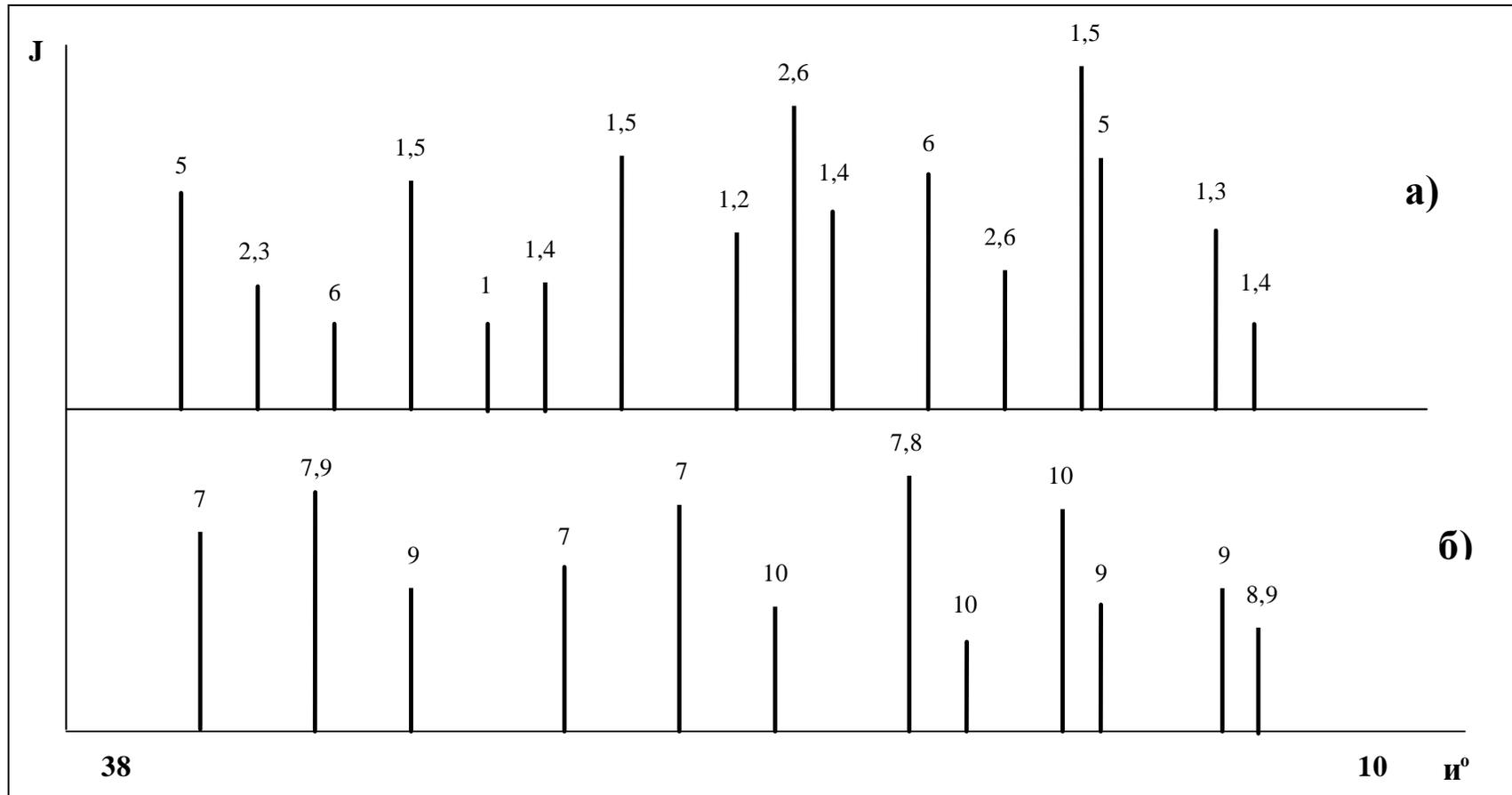


Рисунок 3.7 – Штрихрентгенограммы: а) четырехкомпонентной шихты, г) спека, полученного из четырехкомпонентной шихты при оптимальных условиях. 1 – мусковит ($KAl[OH]_2\{AlSi_3O_{10}\}$); 2 – дистен $Al_2O[SiO_4]$; 3 – биотит ($K(Fe: Mg)_3[OH_2](Al, Fe)Si_3O_{10}$); 4 – кварц (SiO_2); 5 – флюорит (CaF_2); 6 – кальцинированная сода (Na_2CO_3); 7 – $Na_2O \cdot Al_2O_3$; 8 – NaF; 9 – $CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2$; 10 – $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

3.4. Кинетика спекания шихты и выщелачивание алюминатно-фторидного спека

Кинетика процесса спекания при оптимальном составе шихты в интервале температур 650-950⁰С исследовалась в изотермических условиях выдержкой шихты в муфельной печи в течение 10-50 мин. Полученный спек измельчали и выщелачивали щелочным раствором по стандартной методике. На основании полученных данных построили кинетические кривые, которые представлены на рисунке 3.8. Как видно из рисунка 3.8, с увеличением температуры и продолжительности спекания степень извлечения Al₂O₃ возрастает. Кинетические кривые до 800⁰С имеют практически прямолинейный характер, а при 850⁰С - вначале прямолинейный, а затем параболический. Максимальное извлечение Al₂O₃ наблюдается при продолжительности обжига 50 мин.

Для описания полученных кинетических кривых применяли кинетическое уравнение Колмогорова-Ерофеева

$$1 - \alpha = e^{-k\tau^n} \quad (3.12)$$

где: α - степень извлечения компонентов по времени τ , k - константа, n - параметр, зависящий от формы ядра частицы. Значение константы скорости находили по уравнению Саковича

$$K = nk^{1/n} \quad (3.13)$$

где: K - константа скорости реакции, τ - время, n - кинетический параметр.

В дважды логарифмированном виде уравнение Колмогорова-Ерофеева представляет уравнение прямой $\ln(-\ln(1-\alpha)) = n \ln \tau + \ln k$.

Прямая, построенная в координатах $\ln \tau - \ln(-\ln \alpha)$, отсекает на оси ординат отрезок, соответствующий $\ln k$, а тангенс угла ее наклона равен значению кинетического параметра n .

Для нахождения энергии активации и более точного определения области протекания процесса построен график зависимости логарифма средних значений констант скоростей реакции от обратной температуры

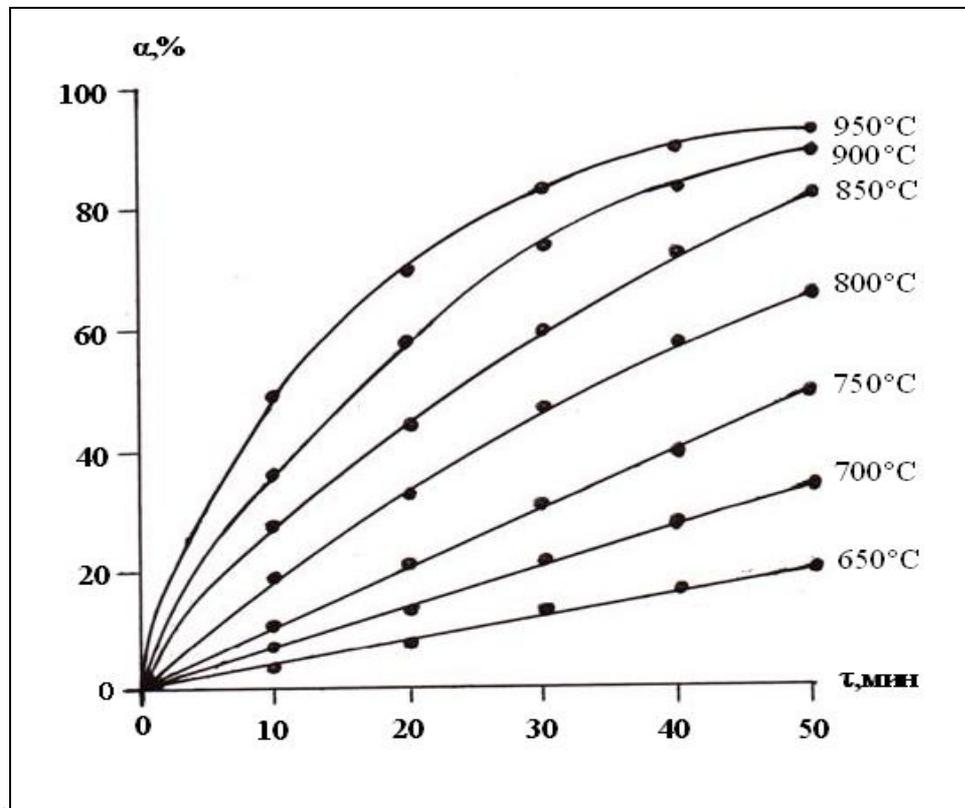


Рисунок 3.8 – Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от продолжительности спекания при различных температурах

По тангенсу угла наклона (рисунок 3.9б), который дает прямую линию, рассчитывали значение энергии активации:

$$E = 2,303 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha / \xi \quad (3.14)$$

где: R - универсальная газовая постоянная, α - угол наклона прямой линии, ξ - отношение масштаба по оси абсцисс к масштабу по оси ординат.

$$E = 45,72 \text{ кДж/моль.}$$

Проведенные исследования и полученные значения кинетических характеристик дают возможность выбора рационального режима осуществления процесса спекания.

Спек, полученный при оптимальных условиях из четырехкомпонентной шихты, дробился до размера частиц 0,1-0,5 мм и подвергался выщелачиванию раствором NaOH.

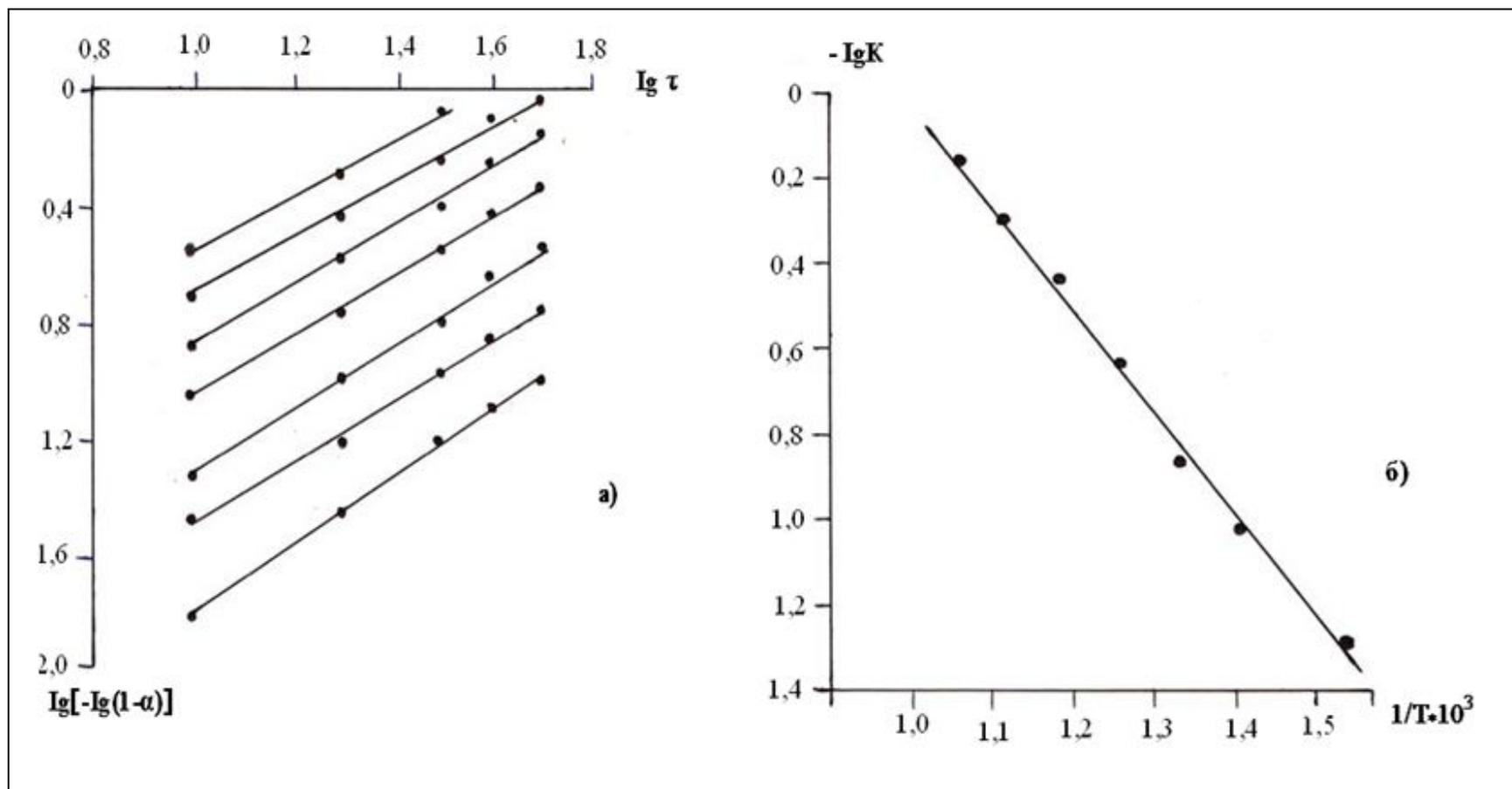


Рисунок 3.9 – Зависимость $\lg [\lg (1-\alpha)]$ от $\lg \tau$ (а) и $\lg K$ от величины обратной абсолютной температуры (б)

Как следует из результатов исследований по изучению влияния различных факторов выщелачивания на степень извлечения глинозема (таблица 3.5), с повышением температуры от 20 до 90⁰С степень извлечения глинозема монотонно возрастает, достигая 93,6% при 96⁰С. С увеличением продолжительности выщелачивания спека до 120 минут степень извлечения глинозема возрастает до 93,4%, а затем снижается вследствие взаимодействия силиката натрия с алюминатом натрия с образованием нерастворимого гидроалюмосиликата натрия.

Таблица 3.5 – Влияние различных факторов выщелачивания на степень извлечения Al_2O_3

№	t, °С	C _{NaOH} , г/л	τ, мин	Т:Ж	Степень извлечения глинозема, %
1.	20	100	120	1:4	28,5
2.	40	100	120	1:4	46,0
3.	60	100	120	1:4	64,8
4.	80	100	120	1:4	86,2
5.	90	100	120	1:4	90,9
6.	96	100	120	1:4	93,6
7.	96	60	120	1:4	72,0
8.	96	80	120	1:4	83,9
9.	96	110	120	1:4	90,5
10.	96	120	120	1:4	88,9
11.	96	100	80	1:4	84,9
12.	96	100	100	1:4	86,7
13.	96	100	140	1:4	93,4
14.	96	100	60	1:3	77,5
15.	96	100	60	1:6	89,0
16.	96	100	60	1:7	89,9

Как видно из таблица 3.5, наиболее благоприятным режимом осуществления процесса является: концентрация раствора - 100 г/л NaOH, температура – 96⁰С, Т:Ж=1:4, и продолжительность выщелачивания - 120 мин. При этом степень извлечения Al₂O₃ достигает 93,6%.

С целью установления изменений в составе спека при щелочной обработке был проведен рентгенофазовый анализ исходных веществ и конечных продуктов.

На рисунке 3.10 представлены штрих-рентгенограммы спека и твердых осадков при оптимальных условиях. На штрих-рентгенограмме спека (рисунок 3.10 а) четко проявляются линии Na₂O·Al₂O₃·SiO₂; CaO·Al₂O₃·2SiO₂; CaO·FeO·2SiO₂ и Na₂SiO₃. Отсутствие линий алюмината натрия на штрихрентгенограмме нерастворимого остатка (рисунок 3.10б) свидетельствует о почти полном переходе алюмината натрия в раствор, а также согласно реакциям (3.2) и (3.3), в твердом осадке остаются CaO·Al₂O₃·SiO₂ и CaO·FeO·SiO₂.

Результаты химического анализа исходного и нерастворимого остатка согласуются с результатами рентгенофазового анализа.

3.5. Обескремнивание и карбонизация алюминат-фторидного раствора и термическая обработка криолит-гидраргиллитового осадка

Алюминатно-фторидный раствор после выщелачивания значительно загрязнен кремнеземом. Содержание SiO₂ в криолит-глиноземном концентрате негативно влияет на качество получаемого алюминия, поэтому необходимой предварительной стадией перед карбонизацией является обескремнивание алюминатно-фторидного раствора. С этой целью раствор нагревался до температуры 70-80⁰С и выдерживался в течение 2-3 часов. В результате выпадения в осадок гидроалюмосиликата натрия содержание кремнезема в растворе снижалось до 0,2 г/л.

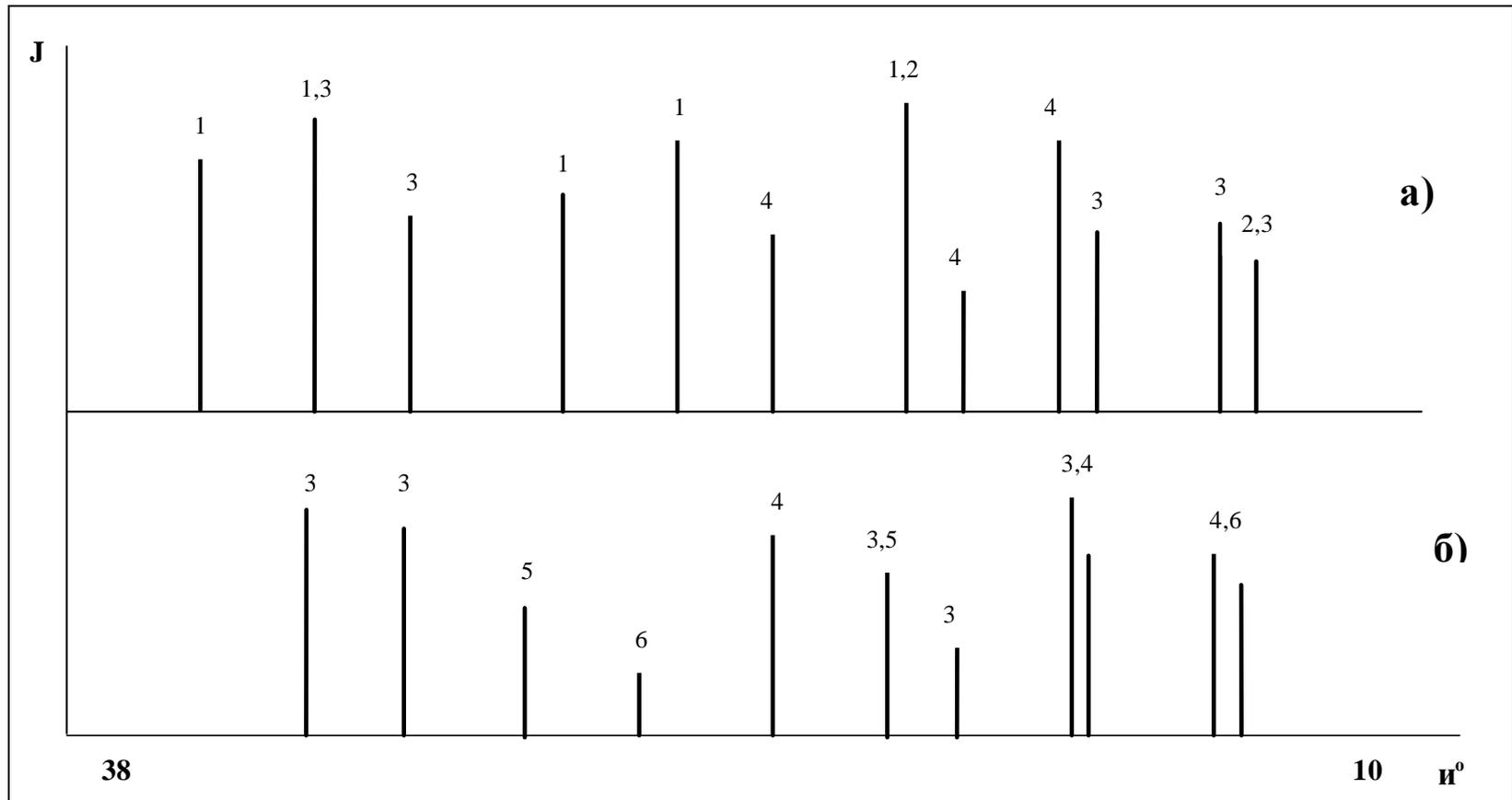


Рисунок 3.10 – Штрихрентгенограммы: а) спека, полученного из четырехкомпонентной шихты при оптимальных условиях; б) твердого осадка после выщелачивания: 1 – $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; 2 – Na_2F ; 3 – $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$; 4 – $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$; 5 – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$; 6 – $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$

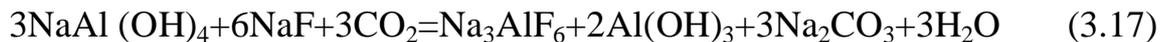
Карбонизация является одним из основных методов, применяемых в практике производства глинозема для разложения алюминатных растворов с целью выделения кристаллического гидроксида алюминия. С химической точки зрения процесс карбонизации протекает в две стадии. Первая стадия заключается в нейтрализации присутствующей в растворе едкой щелочи с образованием соды:



Вторая стадия – выделение гидроксида алюминия за счет разложения алюминатного раствора:



В нашем случае, в растворе, полученном после выщелачивания спека, кроме $\text{NaAl}(\text{OH})_4$, имеется NaF , который может влиять на ход процесса. Поэтому при карбонизации алюминатнофторидных растворов наряду с реакциями (3.14) и (3.15) протекает следующая реакция:



С целью нахождения оптимального режима осуществления процесса карбонизации было проведено исследование влияния температуры, продолжительности процесса и расхода CO_2 на степень извлечения полезных компонентов (рисунок 3.11).

Было установлено, что наиболее благоприятными условиями проведения процесса являются температура 20-30⁰С и длительность 30-40 минут, при этом степень извлечения криолит-гидроксида алюминия достигает 91,2%.

Максимальная степень извлечения (91,2%) достигнута при этих условиях в течение 30 минут, затем извлечение криолит-глиноземного концентрата изменяется незначительно. Наряду с этим, путем отдельной карбонизации, возможно в начале процесса выделить гидроксид алюминия с небольшой примесью криолита, а после дополнительной карбонизации маточного раствора – криолит с небольшой примесью гидроксида алюминия.

Содержание воды в криолит-гидраргиллитовой смеси, полученной после фильтрации пульпы, составляет 35-45%. Согласно технологическому

регламенту производства алюминия, содержание воды в основных сырьевых материалах более 1,5 масс.% недопустимо в связи с протеканием термогидролиза фторсолей в процессе электролиза. Учитывая это, были проведены исследования по нахождению оптимальных условий термопрокалки криолитгидра-ргиллитовой смеси в изотермических условиях. С этой целью образцы продуктов выдерживались при заданной температуре в течение необходимого времени, затем охлаждались в эксикаторе и по потере массы определялся процент испарившейся воды.

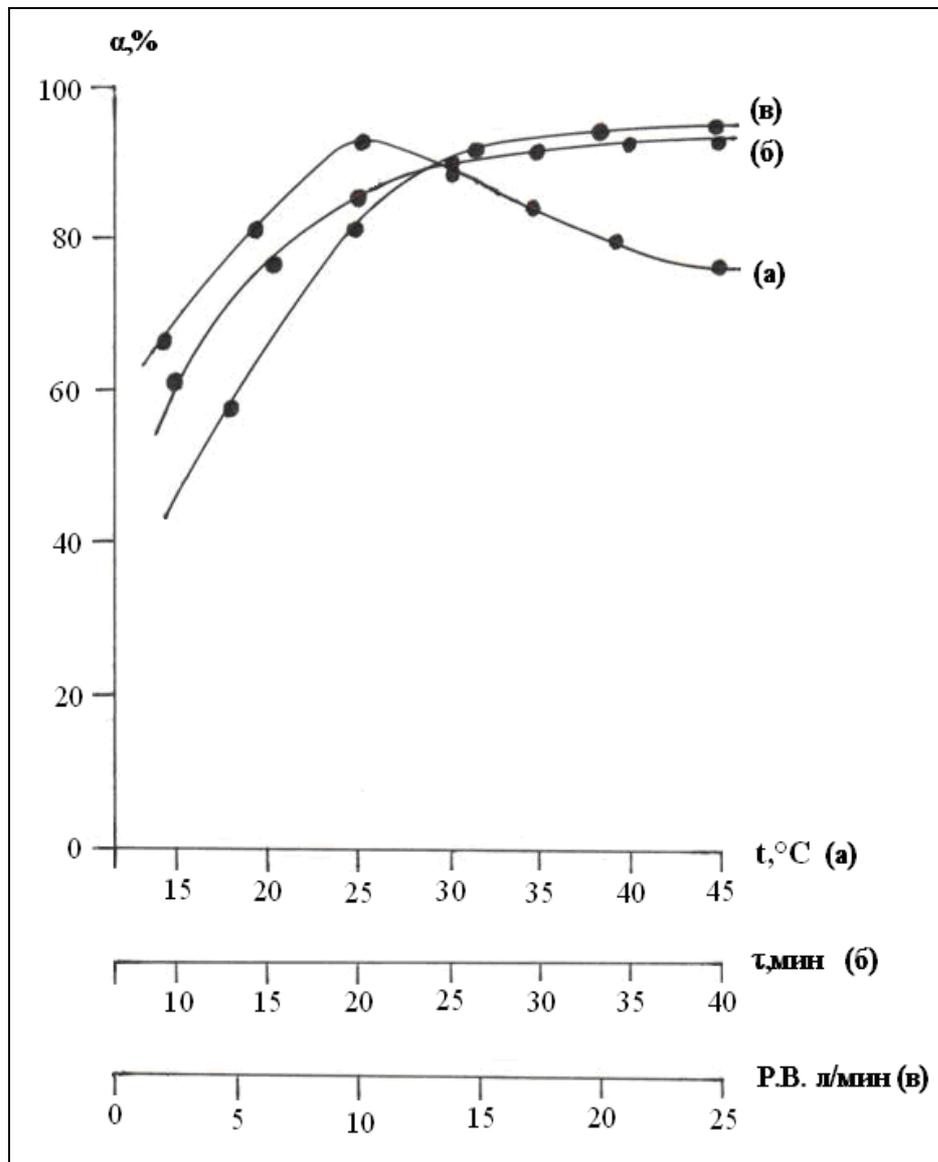


Рисунок 3.11 – Зависимость степени извлечения криолит-гидроксида алюминия от, а) температуры, б) продолжительности процесса, в) расхода CO_2

Обезвоживание гидраргиллита обычной формы - гидроксида, выделяющегося при разложении алюминатных растворов, представляет собой процесс, заключающийся в диссоциации и структурных превращениях обезвоживаемого гидрата. На основании исследований процесса обезвоживания гидроксида алюминия было установлено, что при кальцинации гидраргиллита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Al}(\text{OH})_3$, гидратная влага удаляется в два приема: при 240 и 510⁰С.

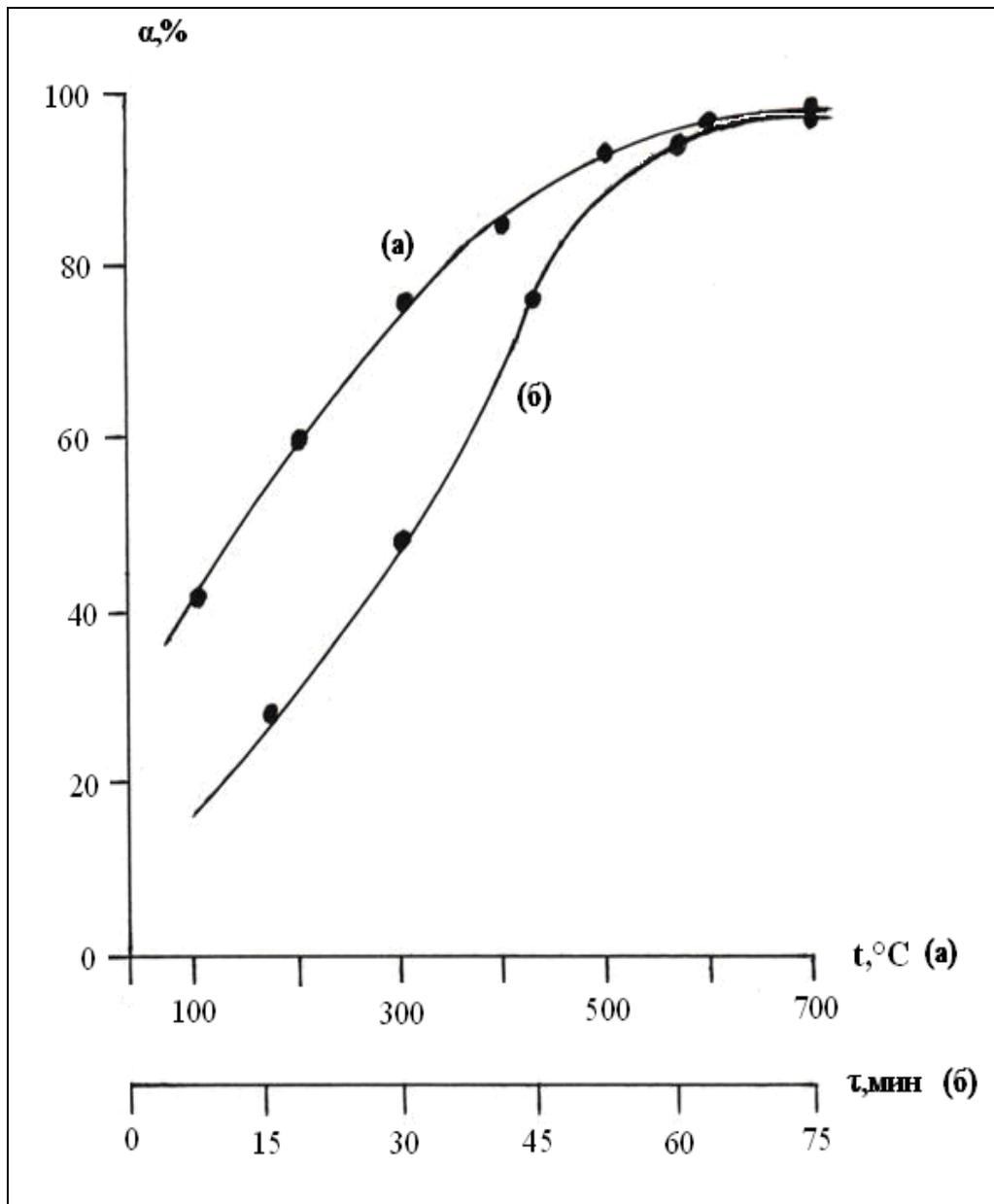
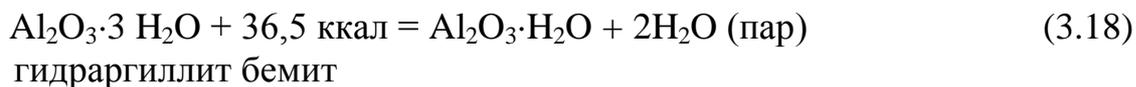
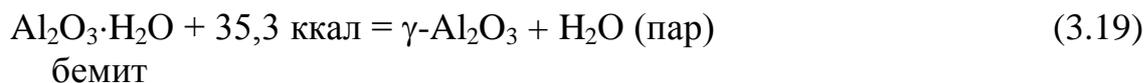


Рисунок 3.12 – Зависимость степени обезвоживания криолит-гидраргиллитового осадка от, а) температуры, б) продолжительности процесса

В первом случае из гидраргиллита удаляются две молекулы воды, и он превращается в моногидрат (бемит) (рисунок 3.12):



При 510⁰С удаляется последняя, третья молекула воды и моногидрат переходит в γ -Al₂O₃:



Таким образом, при температуре выше 510⁰С получается полностью безводный глинозем.

Наличие линий бемита на рентгенограмме криолит-гидраргиллитовой смеси, прокаленной при 300⁰С в течение двух часов, и линий γ -Al₂O₃ на рентгенограмме этой смеси, прокаленной при 600⁰С в течение 1 часа, подтверждает рассуждения о протекании вышеуказанных процессов (рисунок 3.13).

Для изучения процесса термопрокалки полученной криолит-гидраргиллитовой смеси в политермических условиях был проведен дериватографический анализ этой смеси после ее сушки при температуре 110⁰С в течение 120 минут (рисунок 3.13).

На линии ДТА вышеуказанной смеси четко выделяются 5 эндоэффектов: при 110, 240, 510, 750, 930⁰С и один экзоэффект при 570⁰С. Эндотермический эффект с минимумом при 110⁰С обусловлен удалением гигроскопической влаги, этим же обусловлено резкое уменьшение массы по линии ТГ. Эндотермические эффекты с минимумами при 200 и 510⁰С связаны с удалением из состава гидраргиллита в начале процесса двух молекул воды с образованием бемита, а затем третьей молекулы воды и превращением бемита в γ -Al₂O₃.

Незначительный экзотермический эффект на линии ДТА при 570⁰С, по-видимому, связан с укрупнением кристаллов γ -Al₂O₃.

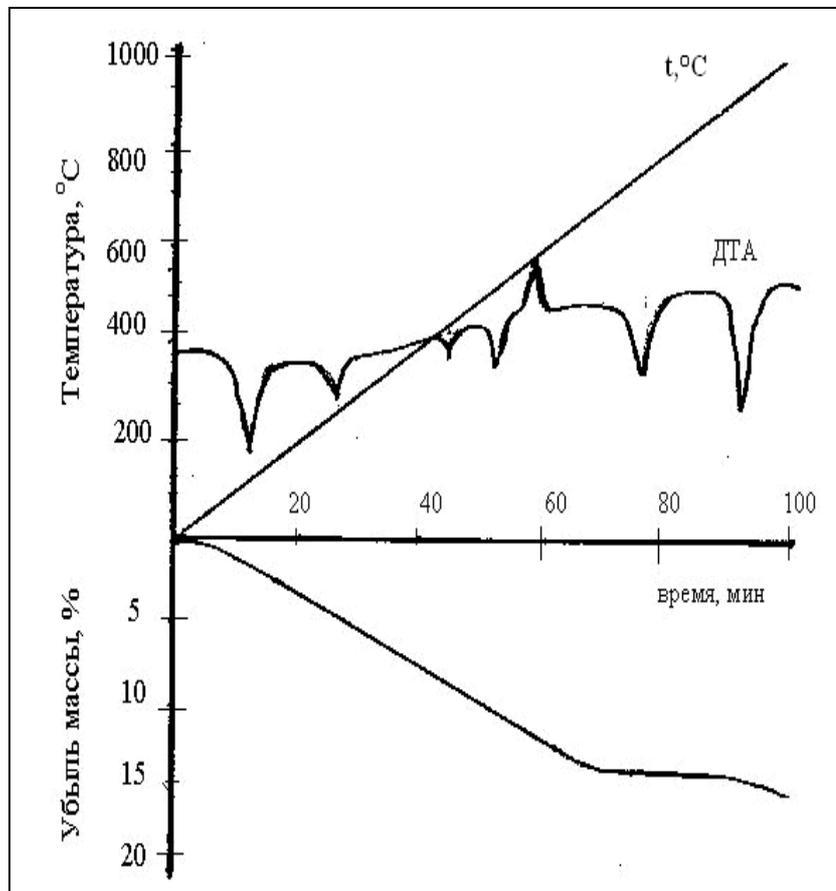


Рисунок 3.13 – Дериватограмма криолит-гидраргиллитовой смеси

Известно, что фтор и его соединения ускоряют фазовые превращения гидроксида алюминия и снижают их температуру. Исследование действия фтора показало, что при этом природа фторсодержащего соединения не существенна, а важно лишь количество фтора. Так, например, гидроксид алюминия полностью превращается в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при нагреве его с 0,3% фтора в составе угольной пены в течение одного часа при 900°C , с 1,5% фтора – при 850°C , с 3% фтора – при 650°C , а с увеличением выдержки до 8 часов полное превращение в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ было достигнуто при $545\text{-}550^\circ\text{C}$.

Принимая во внимание большое содержание фтора в криолит-гидраргиллитовой смеси и предыдущие рассуждения, в нашем случае следовало ожидать превращения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур $650\text{-}750^\circ\text{C}$.

Наличие линий $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на штрихрентгенограмме КГК, прокаленного при 750°C в течение одного часа (рисунок 3.14в,г) и эндотермического эффекта при этой температуре на дериватограмме (рисунок 3.14) подтверждают данное

предположение.

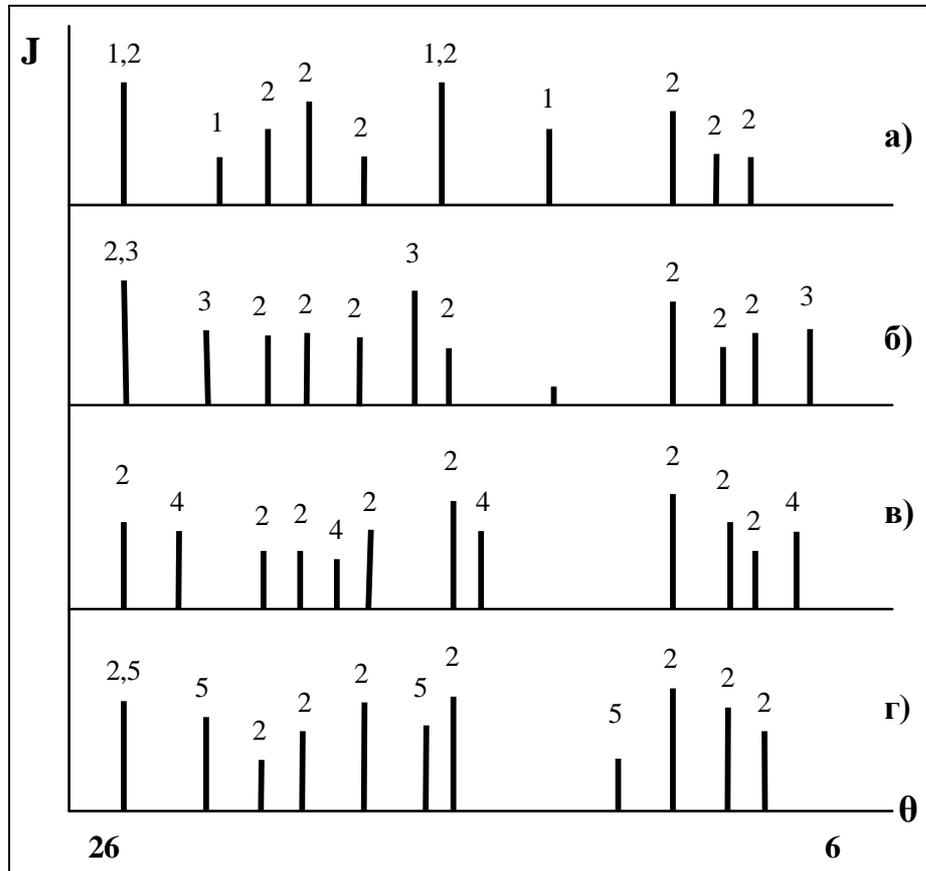


Рисунок 3.14 – Штрихрентгенограммы криолит-гидраргиллитовой смеси после термопрокалки: а) при 110°С в течение 2 ч; б) при 300°С в течение 1 ч; в) при 600°С в течение 1 ч; г) при 750°С в течение 1 ч. 1- гидраргиллит; 2 - криолит; 3 - бемит; 4 - γ - Al_2O_3 ; 5 - α - Al_2O_3

Эндотермический эффект при 930°С связан с плавлением криолит-глиноземного концентрата, что также подтверждалось визуальными наблюдениями. Учитывая, что согласно разработанной технологической схеме, криолит-гидраргиллитовая смесь подвергается термопрокалке при 600°С без предварительной сушки материала, были проведены также дериватографические исследования криолит-гидраргиллитовой смеси сразу после фильтрации. Исследования показали, что процесс термопрокалки этого продукта идентичен процессу термопрокалки высушенной криолит-гидраргиллитовой смеси, с той лишь разницей, что в этом случае потеря массы за счет удаления гигроскопической влаги при 110°С достигает 40-45%.

3.6. Принципиальные технологические схемы получения глинозема из ставролит-слюдистого сланца и криолит-глиноземного концентрата из глинозёмфторсодержащего сырья способом спекания

3.6.1. Технологическая схема получения глинозема из ставролит-слюдистого сланца способом спекания

На основании проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема получения глинозема из ставролитового концентрата (рисунок 3.15).

Шихту, состоящую из ставролита, кальцинированной соды и известняка, после измельчения сырья до размера частиц менее 0,5 мм и смешивания, спекают в печи при температуре 1000- 1100⁰С в течение 120 мин. Полученный спек, содержащий алюминат натрия, направляют на измельчение до размера частиц 1,0 мм и выщелачивание. Выщелачивание спека в непрерывном процессе ведут маточным оборотным щелочным раствором, для первоначального же цикла употребляют раствор свежего едкого натрия с концентрацией 80-100 г/л. При выщелачивании спека в раствор переходят алюминат натрия и некоторое количество кремнезема.

После выщелачивания пульпу направляют на сгущение и фильтрацию. Осадок, содержащий кальций-железо-алюминиевый силикат, промывают водой и направляют на производство строительных материалов (цементная промышленность), алюминатный раствор с целью обескремнивания нагревают до температуры 96⁰С в течение 120 минут. Выпавший в осадок гидроалюмосиликат натрия отделяют фильтрованием пульпы, а алюминатный раствор направляют на процесс карбонизации.

Карбонизация алюминатных растворов осуществляется барботированием через раствор смеси газов, содержащих СО₂, для выделения в осадок гидроксида алюминия. После сгущения и фильтрации белый осадок поступает на термообработку при температуре 700⁰С в течение 50 минут. Содовый раствор каустифицируют путем обработки гашеной известью и возвращают в процесс выщелачивания. Полученный глиноземный концентрат можно

использовать в производстве алюминия электролизом.

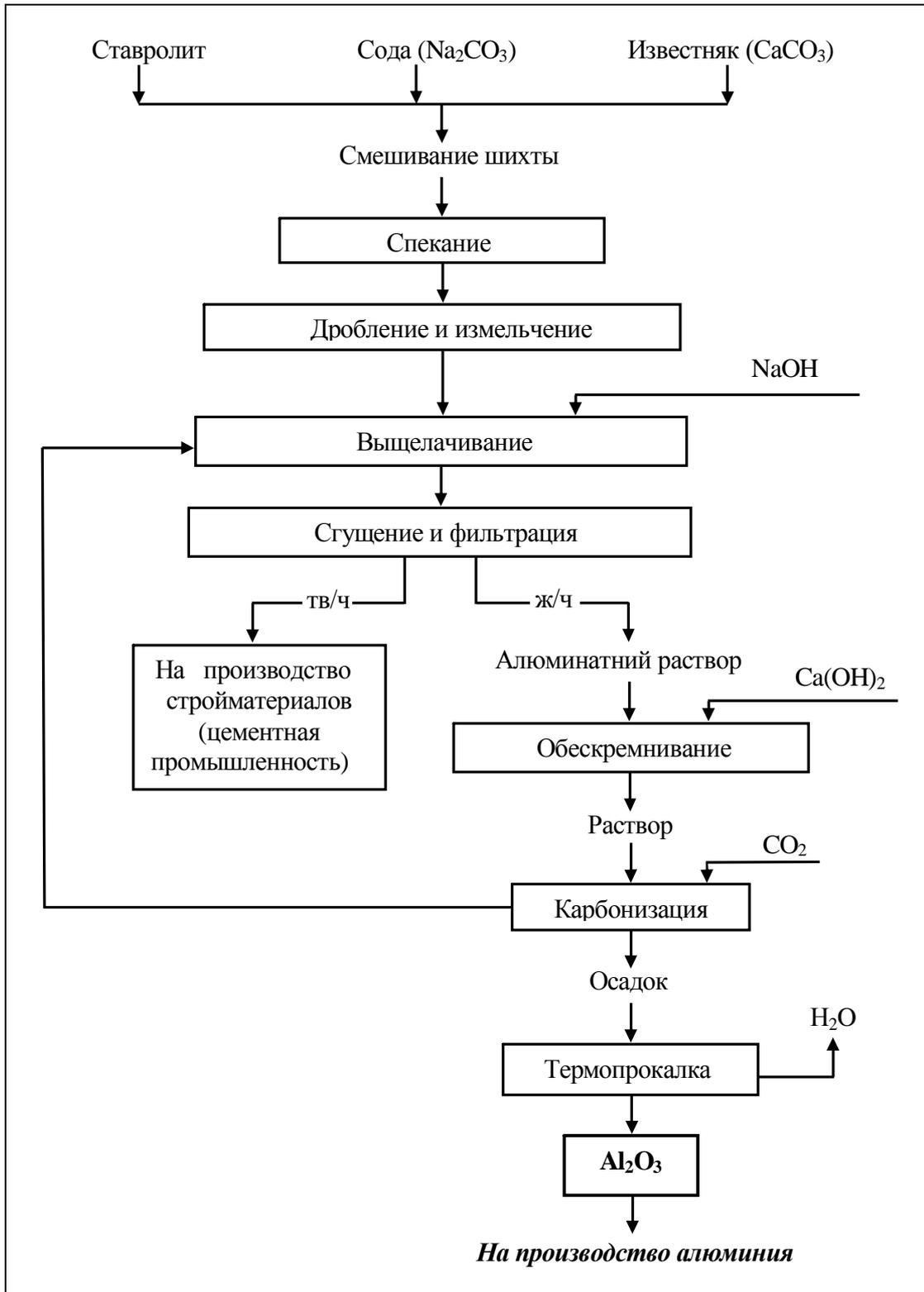


Рисунок 3.15 – Принципиальная технологическая схема получения глинозема из ставролита способом спекания

3.6.2. Технологическая схема получения криолит-глиноземного концентрата из глинозёмфторсодержащего сырья способом спекания

На основании проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема получения криолит-глиноземного концентрата из местного алюмофторсодержащего сырья и отходов алюминиевого производства способом спекания с подачей влажного воздуха, представленная на рисунке 3.16. Шихту, состоящую из ставролит-слюдистого сланца, кальцинированной соды, углерода, известняка и флюорита после измельчения сырья до размера частиц менее 0,5 мм и смешивания, спекают в печи при температуре 1000- 1100⁰С в течение 120 мин. Полученный спек, содержащий алюминат натрия, направляют на измельчение до размера частиц 1,0 мм.

Выщелачивание спека в непрерывном процессе ведут маточным обратным щелочным раствором, для первоначального же цикла употребляют раствор свежего едкого натрия с концентрацией 80-100 г/л. При выщелачивании спека в раствор переходят алюминат натрия и некоторое количество кремнезема (принципиальная технологическая схема представлена на рисунке 3.16).

После выщелачивания пульпу направляют на сгущение и фильтрацию. В осадке, содержащем кальций-железо-алюминиевый силикат ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$), содержится: CaO - 62,7%; SiO₂ - 22,87%; Al₂O₃ - 4,46% и Fe₂O₃ - 3,097%. Этот состав соответствует химическому составу портландцементного клинкера согласно ГОСТ.

Алюминатно-фторидный раствор с целью обескремнивания нагревают до температуры 96⁰С в течение 120 минут. Выпавший в осадок гидроалюмосиликата натрия отделяют фильтрованием пульпы, а алюминатно-фторидный раствор направляют на процесс карбонизации.

Карбонизация алюминатных растворов осуществляется барботированием через раствор смеси газов, содержащих CO₂, для выделения в осадок гидроксида алюминия. После сгущения и фильтрации белый осадок поступает

на термообработку при температуре 670°C в течение 45 минут. Содовый раствор каустифицируют путем обработки гашеной известью и возвращают в процесс выщелачивания. Полученный криолит-глиноземный концентрат, содержащий до 25% свободного глинозема, может быть использован в качестве дополнительного сырья в производстве алюминия электролизом.

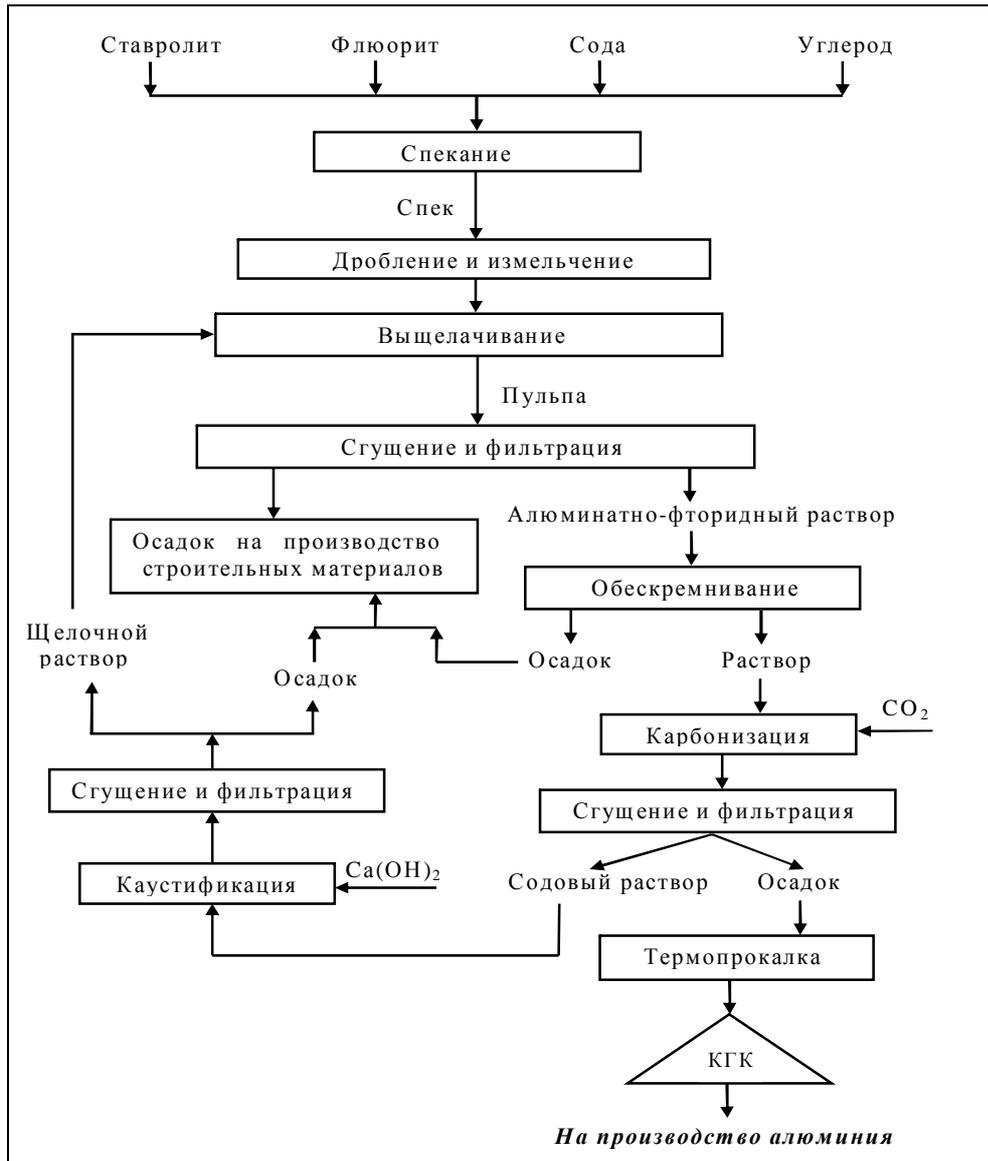


Рисунок 3.16 – Принципиальная технологическая схема получения криолит-глиноземного концентрата (КГК) из алюмофторсодержащего сырья способом спекания

Данная технологическая схема также дает возможность отдельного получения криолита и глинозема путем проведения двухступенчатой карбонизации алюминатно-фторидного раствора.

**ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕРАБОТКИ
ГЛИНОЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТУРПИ ХЛОРНЫМ И КИСЛОТНЫМ
СПОСОБАМИ [2, 6, 9, 10, 16, 18, 23, 30-32, 49, 52, 59, 75, 86, 90-А]**

**4.1. Оценка термодинамической вероятности протекания процесса
хлорирования**

Реализация новой технологии производства алюминия хлорным способом, состоящим из двух основных стадий- получения хлорида алюминия и его электролиза, сопряжена с решением ряда задач физико-химического обоснования хлорирования различных видов глиноземсодержащих руд. Поэтому методы химической термодинамики могут быть эффективно использованы для оценки процессов, происходящих в реагирующих системах. В работах рассматривается вопрос термодинамического анализа процессов, протекающих при щелочном и хлорном способах переработки высококремнистых алюминий содержащих руд.

Нами изучены процессы хлорирования оксидов, составляющих нефелиновые сиениты месторождения Турпи Республики Таджикистан, а в работе дан ориентировочный термодинамический анализ возможности протекания процесса хлорирования основных минералов, входящих в состав нефелиновых сиенитов (нефелин – $\text{Na}_{0,78} \text{K}_{0,22} \text{AlSiO}_4$; альбит – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; микроклин - KAlSi_3O_8 ; кальцит – CaCO_3 ; гематит – Fe_2O_3 и гетит – $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с использованием в качестве восстановителя: угля, окиси углерода, кислорода и метана по следующим вероятным путям протекания процессов:



где **М** - соответствующий минерал; **Х** - газообразный хлор; **ЭХ** - смесь хлоридов соответствующих элементов, входящих в состав минералов.

Конечно, возможны и другие варианты протекания процессов хлорирования указанных минералов с различными исходными и конечными продуктами. Расчеты температур начала протекания реакции (T_n), изменений энергии Гиббса (ΔG) и логарифма константы равновесия (LgK) были проведены на ЭВМ по составленной нами программе. Для выполнения расчетов использовали термодинамические характеристики веществ. При этом зависимость изменения теплоты образования от температуры, а также теплоты фазовых переходов не учитывались. В результате получены расчетные значения T_n и LgK к процессам хлорирования вышеуказанных минералов по схемам (4.1-4.4) в интервале температур 250-1200 К. Если T_n была выше 1200 К, то расчет ΔG и LgK для данной реакции проводился.

Как видно из рисунка 4.1, для исследуемых алюминийсодержащих минералов значения ΔG реакции хлорирования по схемам (4.2, 4.3, 4.4) имеют отрицательные значения, что свидетельствует о возможности протекания этих процессов в исследуемом интервале температур. Одинаковый характер изменения зависимости ΔG от температуры для алюминийсодержащих минералов (нефелин, альбит, микроклин) отражает сходность природы оксидов, составляющих эти минералы, а почти полное совпадение численных значений ΔG и ее зависимости от температуры для альбита и микроклина свидетельствует об одинаковой природе этих минералов, что экспериментально подтверждается нашими исследованиями и работами авторов. Анализ изменения энергии Гиббса от пути протекания процесса показывает, что для алюминийсодержащих минералов при температурах ниже 700-800 К термодинамически предпочтительными являются схемы (4.1, 4.4), а при температурах выше 800 К - (4.3).

Для кальцита и гематита во всем интервале исследованных температур термодинамический вероятно протекание процесса хлорирования по схемам (4.1, 4.3, 4.4) и по схеме (4.2) только для кальцита ниже температуры 670 К, а для гематита по схеме (5.3) при температурах выше 1100 К.

Исходя из значений ΔG можно предположить, что более энергично должны

хлорироваться: при использовании в качестве восстановителя угля - полевые шпаты и гематит; метана - кальцит. При использовании в качестве восстановителя окиси углерода хлорирование минералов в исследуемом интервале температур термодинамически невозможно, а при использовании в качестве восстановителя фосгена все минералы, кроме гетита, должны одинаково энергично хлорироваться.

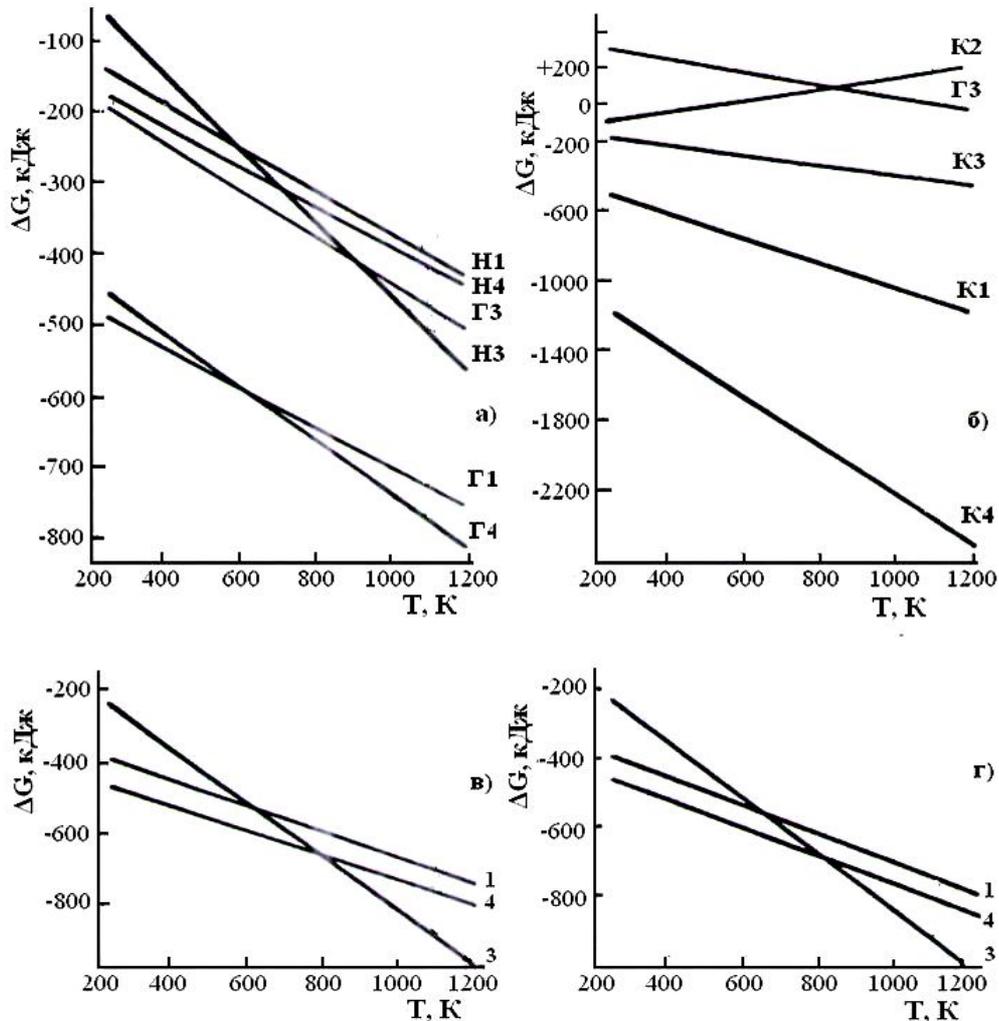


Рисунок 4.1 – Изменение энергии Гиббса в реакции хлорирования минералов: а) нефелин (Н) и гематит (Г) по схемам (4.1, 4.3, 4.4); б) кальцит (К) по схемам (4.1-4.4) и гетит (Г) по схеме (4.3); в) микроклин по схемам (4.1, 4.3, 4.4); г) альбит по схемам (4.1, 4.3, 4.4)

Проведенные исследования позволяют прогнозировать возможность проведения селективного хлорирования нефелиновых сиенитов месторождения Турпи с получением смеси хлоридов заданного состава в зависимости от

поставленной цели. При хлорировании нефелиновых сиенитов в присутствии угля нами достигнуты достаточно высокие степени превращения оксида алюминия в хлорид, но при этом в хлориды переходят также оксиды железа, натрия, калия, кальция и кремния. Целесообразно проводить процесс таким образом, чтобы получить максимальную степень хлорирования оксида алюминия и минимальную - других сопутствующих оксидов, т.е. осуществляется селективное хлорирование, которое можно достигнуть разными способами.

Исходя из вышеизложенного, нами разработан двухстадийный способ хлорирования нефелиновых сиенитов в присутствии метана. На первой стадии проводится обезжелезивание путем хлорирования железосодержащих минералов, при определенных условиях, а на второй стадии хлорируются алюминий содержащие минералы с получением смеси хлоридов составляющих компонентов, являющейся хорошим электролитом для производства алюминия из хлоридных расплавов.

4.2. Хлорирование нефелиновых сиенитов различными хлорирующими агентами в присутствии восстановителей

4.2.1. Общая методика хлорирования и хлорирование газообразным хлором в присутствии активированного угля

Для исследования использовали нефелиновые сиениты месторождения Турпи. Хлорирование проводили на установке проточного типа, состоящей из кварцевого реактора, конденсатора со сборником хлоридов, поглотителя с раствором иодида калия для улавливания остаточного хлора и системы контрольно-измерительных приборов. Хлор, средний расход которого составлял 0,3-0,4 г/мин, после осушки концентрированной серной кислотой направляли в реактор.

Нефелиновые сиениты подвергались хлорированию в присутствии восстановителей: активированного угля, природного газа и стеблей хлопчатника, руду и уголь тщательно измельчали, перемешивали и полученную смесь гранулировали. Гранулы высушивали в сушильном шкафу при температуре 120°C в течение 4 часов. Нами изучены условия хлорирования нефелиновых сиенитов в зависимости от температуры, количества восстановителя, крупности материала и продолжительности хлорирования. В экспериментах, где в качестве восстановителя

использовался природный газ, проводили предварительное науглероживание шихты. Исследовано влияние температуры, расхода газа и длительности процесса на степень хлорирования.

После процесса хлорирования продукты возгона собирали в мерную колбу, растворяли в воде. В растворе определяли содержание алюминия, железа, калия и натрия по общепринятым методикам. Оставшуюся шихту помещали в термостатированный реактор с мешалкой и выщелачивали при температуре 76°C в течение 0,5 час. Нерастворимый остаток отделялся от маточного раствора, сушился при температуре 110°C в течение 6 часов и анализировался. Маточный раствор также подвергался химическому анализу.

Степень хлорирования составляющих компонентов нефелинового сиенита Турпи во всех опытах устанавливали на основании химического анализа возгона и остатка, а также убыли массы исходной шихты.

Влияние температуры на степень хлорирования оксидов, входящих в состав сиенита, исследовали в пределах 550-1000°C при длительности процесса 2 ч. (рисунок 4.2а, таблица 4.1). Содержание восстановителя в шихте 50%, крупность сиенита и угля одинаковая не более 0,1 мм. Выяснено, что из нефелинового сиенита хлорируются все входящие в его состав оксиды. В интервале температур 550-600°C степень хлорирования глинозема возрастает от 21,3 до 62,5%, а хлорирование оксидов железа начинается лишь при 600°C. Даже при повышении температуры до 750°C степень хлорирования глинозема по сравнению с оксидами железа остается выше на 5-10°C. Но при дальнейшем повышении температуры разность степеней хлорирования постепенно убывает и, сравнявшись при 830°C, составляет примерно 95%. Максимальная степень хлорирования оксидов алюминия, калия и натрия отмечается при 750-850°C. При дальнейшем повышении температуры, наблюдается снижение степени хлорирования этих компонентов.

Особенно значительно влияние температуры на степень хлорирования оксидов железа при 600-800°C. В этом интервале степень их хлорирования увеличивается от 0 до 95,0%, в то время как глинозема возрастает всего лишь на 32,5%.

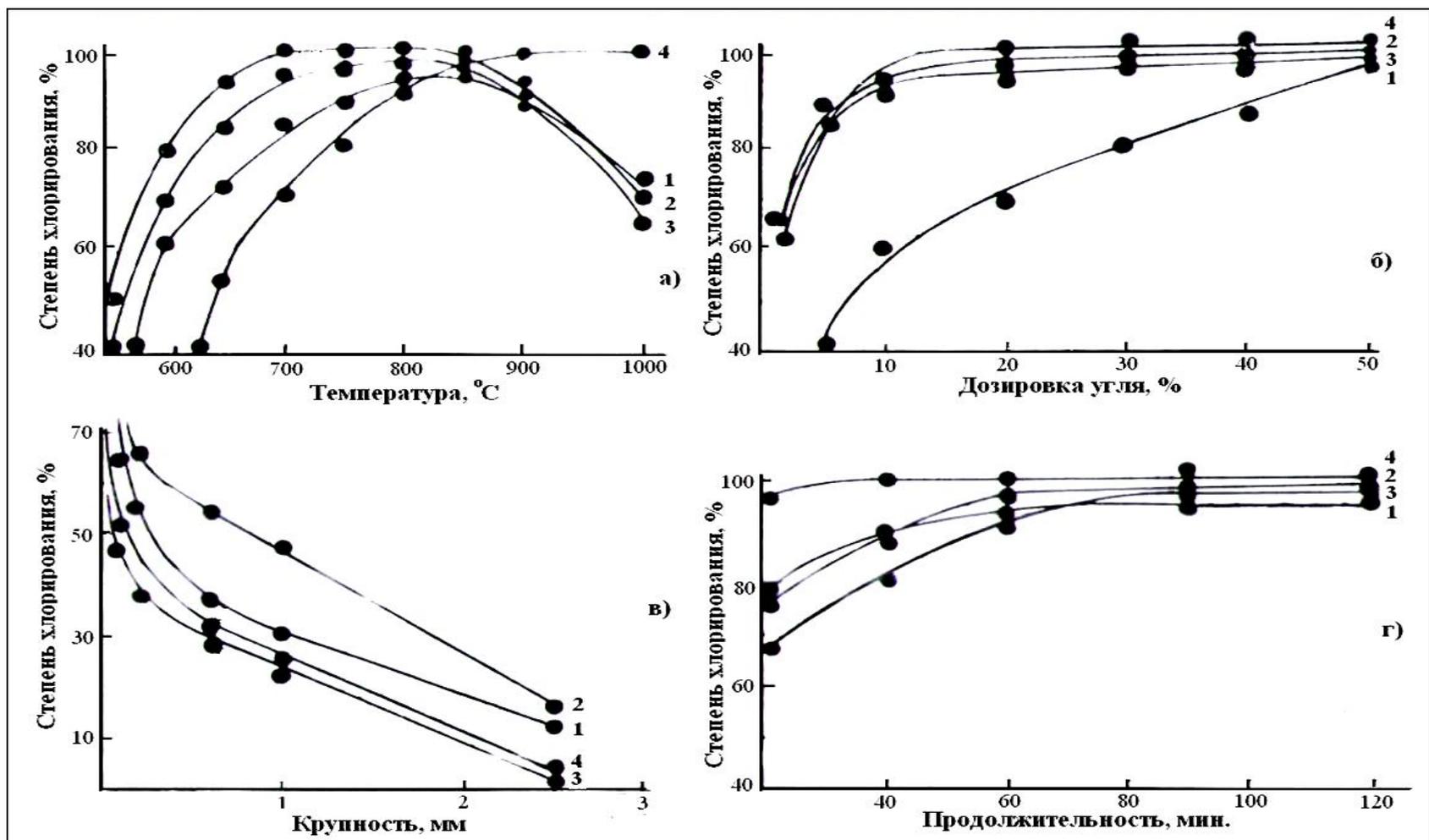


Рисунок 4.2 – Зависимость степени хлорирования оксидов нефелиновых сиенитов от температуры (а), дозировки угля (б), крупности частиц (в), и продолжительности хлорирования (г): 1-Al₂O₃, 2-Na₂O, 3-K₂O, 4- Fe₂O₃

Таблица 4.1 – Влияние температуры на степень извлечения оксидов алюминия, железа, калия и натрия при хлорировании нефелинового сиенита

№ п/п	Температура, °С	Степень извлечения компонентов, %			
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O
1	550	21,3	-	18,9	51,2
2	600	62,5	-	82,0	70,0
3	650	60,0	47,9	99,8	96,2
4	700	86,1	71,9	99,8	96,2
5	750	88,9	82,5	99,8	97,2
6	800	98,8	96,0	99,8	98,7
7	850	98,8	96,0	99,8	84,7

Влияние дозировки угля в шихте на хлорирование сиенитов изучали при 800°С в течение 1,5 ч. Содержание угля изменялось от 1 до 50%. При увеличении количества угля до 10% степень хлорирования оксидов железа, натрия и калия резко повышается, достигая 83-98%, а степень хлорирования глинозема возрастает всего лишь до 60% (рисунок 4.2б, таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Влияние дозировки угля на степень извлечения оксидов алюминия, железа, калия и натрия при хлорировании нефелинового сиенита

№ п/п	Дозировка угля, %	Степень извлечения компонентов, %			
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O
1.	2	22,8	83,6	63,2	66,2
2.	5	40,0	85,4	86,2	88,2
3.	10	61,3	90,2	93,5	95,1
4.	20	70,8	92,0	95,2	98,3
5.	30	80,6	100	96,9	99,7
6.	40	86,2	100	96,9	99,7
7.	50	90,4	100	98,0	99,7

Количество угля в шихте оказывает наибольшее влияние на степень хлорирования глинозема. При увеличении содержания угля в шихте с 10% и выше степень хлорирования оксидов железа, натрия и калия изменяется незначительно, а степень хлорирования оксида алюминия постепенно возрастает, достигая 95% при содержании в шихте 50% угля.

Влияние крупности частиц нефелинового сиенита и угля. Опыты проводили при 800°С в течение 1,5 ч. Так, при хлорировании шихты, состоящей из нефелинового сиенита и угля крупностью 2,5 мм, степень хлорирования оксидов

алюминия и железа равняется соответственно 12,6 и 3,5% (рисунок 4.2в, таблица 4.3). С уменьшением размера частиц от 2,5 до 0,1 мм равномерно возрастает степень хлорирования оксидов, а затем от 0.063 мм наблюдается резкое повышение, связанное с увеличением удельной поверхности контакта реагирующих частиц шихты с хлором.

Таблица 4.3 – Влияние размера частиц шихты на степень извлечения оксидов алюминия, железа, калия и натрия при хлорировании сиенита

№ п/п	Размер частиц, мм	Степень хлорирования компонентов, %			
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O
1.	2,50	18,6	3,5	88,0	95,0
2.	1,00	33,2	6,2	96,4	98,3
3.	0,63	34,3	37,4	98,2	99,4
4.	0,20	35,6	37,4	98,9	99,6
5.	0,10	38,0	37,4	99,2	99,8
6.	0,063	98,0	100	100	100

Влияние продолжительности процесса исследовали при 800°C и содержаний угля в шихте 50%. Через 20 мин. от начала опыта степень хлорирования оксидов железа составила 96,4%, оксида алюминия 78,2%, оксида калия 66,5%, оксида натрия 75,6% (рисунок 4.2г, таблица 4.4). С увеличением продолжительности процесса до 60 мин степень хлорирования оксидов увеличилась так (в%): Al₂O₃- 92,9; Fe₂O₃ - 100, Na₂O- 97,4 и K₂O - 90,2.

Таблица 4.4 – Влияние длительности хлорирования на степень извлечения оксидов алюминия, железа, калия и натрия

№ п/п	Длительность, ч	Степень хлорирования компонентов, %			
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O
1.	0,33	78,0	96,4	66,5	75,6
2.	0,67	89,8	100	81,8	87,8
3.	1,0	92,9	100	90,2	97,4
4.	1,5	95,2	100	97,4	98,7
5.	2,0	95,2	100	98,0	99,7

Определены оптимальные условия хлорирования нефелинового сиенита. Максимальное извлечение оксида алюминия - 98,8% достигается при температуре 800-850°C, длительности 1,5-2 часа, размере частиц шихты 0,063 мм и соотношении нефелина и угля 1:1. Быстрее и легче хлорируются оксиды железа, калия и натрия. Так, 100% извлечение оксида железа достигается уже при температуре 750°C.

Как известно, наиболее вредной примесью при электролизе хлоридных расплавов с целью получения алюминия является наличие в них железосодержащих соединений. Поэтому была проведена серия опытов по предварительному обезжелезиванию нефелиновых сиенитов путем подбора сочетания температуры, длительности хлорирования и дозировки угля, при которых возможно селективное хлорирование отдельных компонентов.

Изучение влияния температуры, длительности хлорирования и дозировки угля на процесс обезжелезивания проводили при размере частиц шихты 0,063 мм. При варьировании параметров процесса хлорирования определены оптимальные условия, при которых вначале возгоняется практически только железо, а именно, при температуре 850⁰ С, длительности 2 ч и дозировке угля 0,5-1,0% степень извлечения оксида железа составляет 99,9% оксида алюминия 1,5% (таблица 4.5).

Таблица 4.5 - Влияние температуры, длительности хлорирования и дозировке угля на обезжелезивание сырья

№ п/п	Длительность, ч	Дозировка угля, %	Температура, °С	Степень извлечения компонентов, %	
				Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1.	2,0	1	750	30,54	50,4
2.	0,3	3	800	4,82	56,3
3.	0,5	5	800	9,65	65,6
4.	2,0	3	800	4,35	66,0
5.	2,0	1	850	1,5	99,9
6.	2,0	1	900	2,43	97,6
7.	2,0	3	950	14,93	84,6
8.	2,5	2	1000	10,34	97,65
9.	3,0	1	1000	1,52	97,65

Результаты, полученные в химическом анализе, идентифицированы и подтверждены рентгенофазовым анализом нефелинового сиенита (рисунок 4.3а), продуктов его хлорирования и шлама. Как видно из рисунка 4.3б, на рентгенограмме продуктов хлорирования присутствуют также хлориды алюминия, железа, натрия, калия, магния и кальция, что свидетельствует о переходе оксидов в хлориды. Для выяснения полноты хлорирования оксидов указанных металлов была снята рентгенограмма шлама после его промывки и выщелачивания. Рентгенофазовый анализ шлама показал отсутствие в нем микролина, альбита, нефелина и других

минералов и наличие линий двуокси кремния и угля, что подтверждает вывод о практически полном хлорировании нефелиновых сиенитов Турпинского месторождения (рисунок 4.3в).

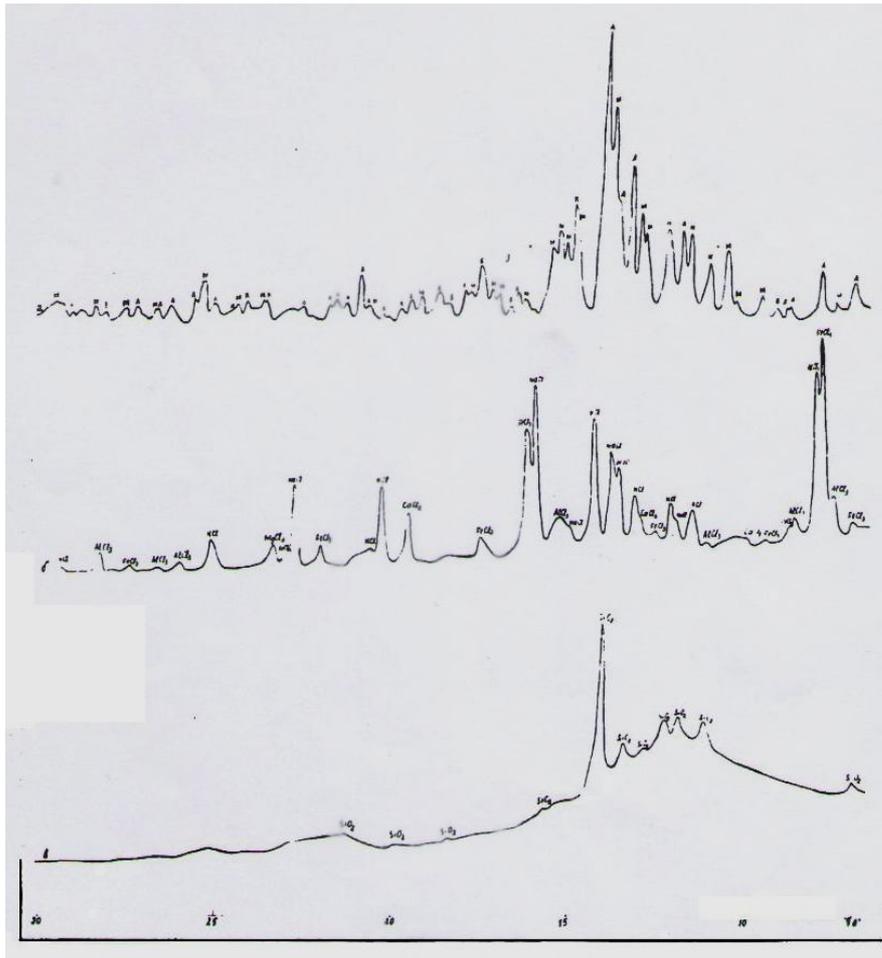


Рисунок 4.3 – Рентгенограммы: а) нефелинового сиенита Турпинского месторождения, б) продуктов их хлорирования, в) шлама после хлорирования

Эти данные, полученные в результате химического анализа, подтверждены рентгенографическими исследованиями шлама после обезжелезивания. Для наглядности на рисунке 4.3 представлены рентгенограммы: а)- исходного сырья, б) - продуктов их хлорирования шлама, полученного после хлорирования при 800°C, в) - то же при 850°C. В случае, когда происходит неполное извлечение железа (88%), на рентгенограмме видны слабые линии железосодержащего минерала биотита (рисунок 4.3). Во втором случае, когда степень извлечения составляет 100%, на рентгенограмме отсутствуют данные линии шлама после хлорирования (рис. 4.3в).

Проведены исследования хлорирования нефелинового сиенита с использованием природного газа в качестве восстановителя. Газ из баллона поступал

в реактор с заданной скоростью, куда помещали навеску нефелина массой 2 г, поднимали температуру печи до определенного значения. Спустя некоторое время доступ газа в реактор прекращался, затем проводился процесс хлорирования при оптимальных условиях по методике, описанной выше. Нами изучено влияние температуры, расхода газа и длительности процесса углероживания на степень хлорирования.

Влияние температуры на процесс углероживания и соответственно хлорирования исследовали в пределах 550-800°C при длительности процесса 2 ч. Результаты представлены на рисунке 4.4а и в таблице 4.6. С увеличением температуры степень извлечения всех составляющих компонентов растет и достигает максимального значения при температуре 850°C.

Таблица 4.6 – Результаты исследования влияния температуры на процесс углероживания

№ п/п	Темпер., ⁰ С	Длительн., ч.	Расход газа, мл/мин	Степень извлечения компонентов,%			
				Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
1.	550	2	80	38,7	59,9	37,6	51,2
2.	650	2	80	45,1	85,3	46,3	66,0
3.	750	2	80	66,5	100	73,2	80,9
4.	850	2	80	90,8	100	95,2	97,4
5.	720	4	120	73,6	93,5	75,6	78,9

Влияние расхода природного газа на процесс углероживания исследовали при температуре 850°C и продолжительности 2ч. Полученные результаты представлены на рисунке 4.4б и в таблице 4.7. При увеличении скорости подачи газа от 2 до 120 мл/мин степень извлечения оксидов составляющих компонентов увеличивается от 22,9- 68,9% до 96,9-100%, соответственно. Однако, оксид железа извлекается полностью уже при скорости подачи хлора 10 мл/мин.

Влияние длительности процесса углероживания на вскрываемость нефелиновых сиенитов изучали при температуре 850 С и расходе газа 120 мл/мин. Как видно из рисунка 4.4 и таблице 4.8, для полного извлечения оксида железа достаточно вести углероживание в течение 40-60 мин, однако, при этих условиях извлекается только 71-79% оксида алюминия, 95,8%-ное извлечение которого происходит при длительности углероживания 2 ч.

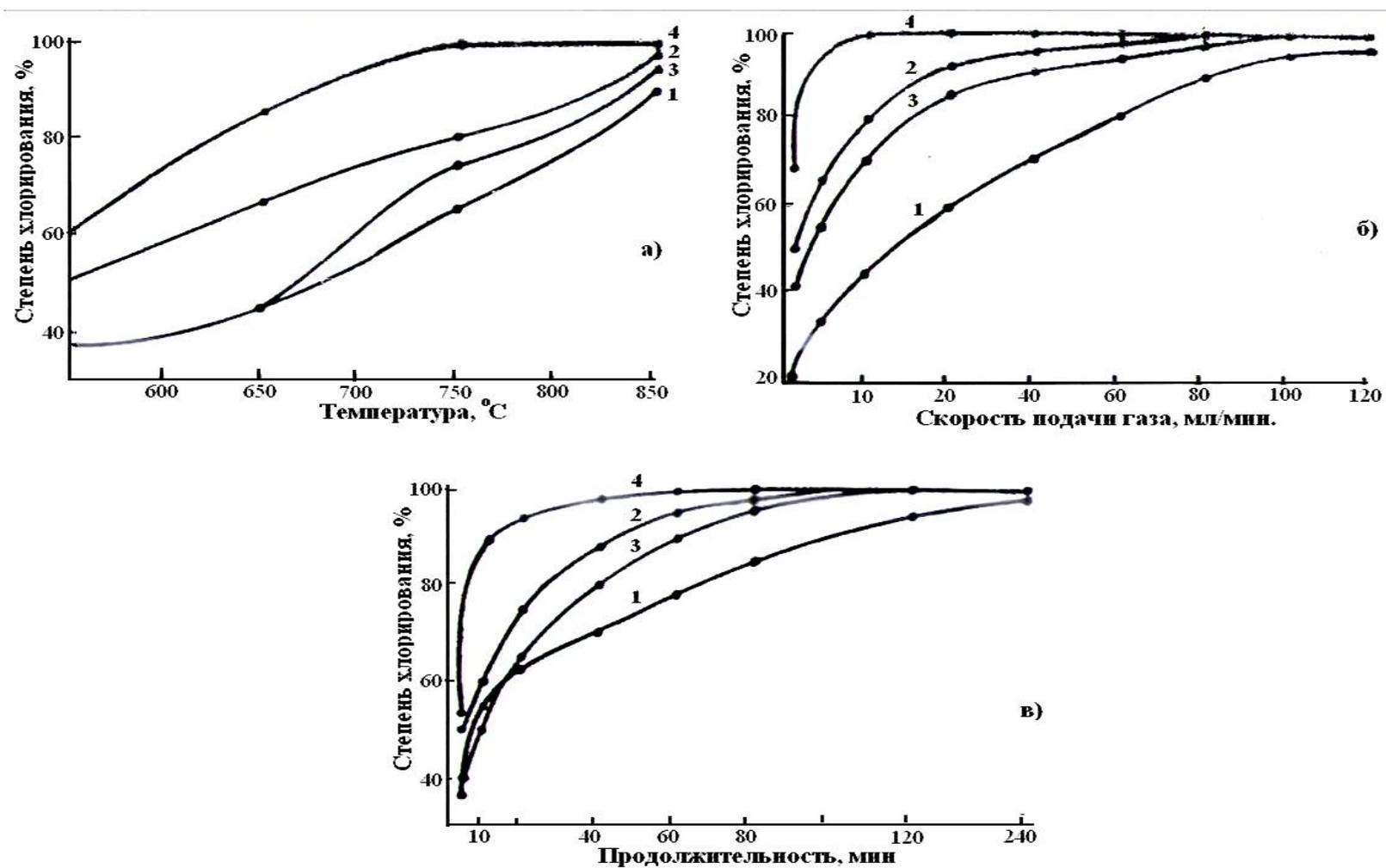


Рисунок 4.4 - Зависимость степени хлорирования оксидов от условий углероживания: а) температуры °С, б) расхода газа, мл\ мин., в) продолжительности, мин. 1- Al_2O_3 , 2- Na_2O , 3- K_2O , 4- Fe_2O_3

Таблица 4.7 – Результаты исследования влияния расхода природного газа на процесс углероживания

№ п/п	Расход газа, мл/мин	Степень извлечения компонентов, %			
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
1	2	22,9	68,6	42,3	49,8
2	5	34,4	96,8	49,5	59,6
3	10	44,1	100	68,8	79,3
4	20	55,9	100	89,4	93,3
5	50	50,4	100	92,2	95,3
6	60	80,3	100	94,2	97,0
7	80	89,9	100	97,8	100
8	100	95,8	100	100	100
9	120	96,8	100	100	100

Для полного извлечения оксидов калия и натрия также необходимо вести углероживание в течение 2 часов.

Таблица 4.8 – Результаты исследования влияния длительности углероживания на степень хлорирования

№ п/п	Продолжительность углероживания, мин	Степень извлечения компонентов, %			
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
1	5	37,4	53,0	39,8	49,6
2	10	54,3	90,1	50,7	59,6
3	20	63,2	94,1	65,4	75,6
4	40	71,5	98,4	80,5	87,1
5	60	78,5	100	90,2	96,0
6	80	85,7	100	94,2	97,3
7	120	95,8	100	100	100
8	240	98,9	100	100	100

На рисунке 4.5 приведены рентгенограммы: а) исходного сырья. б) шлама, полученного после хлорирования при 800°С, в) то же при 850°С.

Из результатов проведенных опытов следует, что полная вскрываемость нефелинового сиенита месторождения Турпи при хлорировании в присутствии природного газа в качестве восстановителя достигается при следующих условиях углероживания: температуры-- 850°С, расход газа - 120 мл/мин и длительность 2 часа.

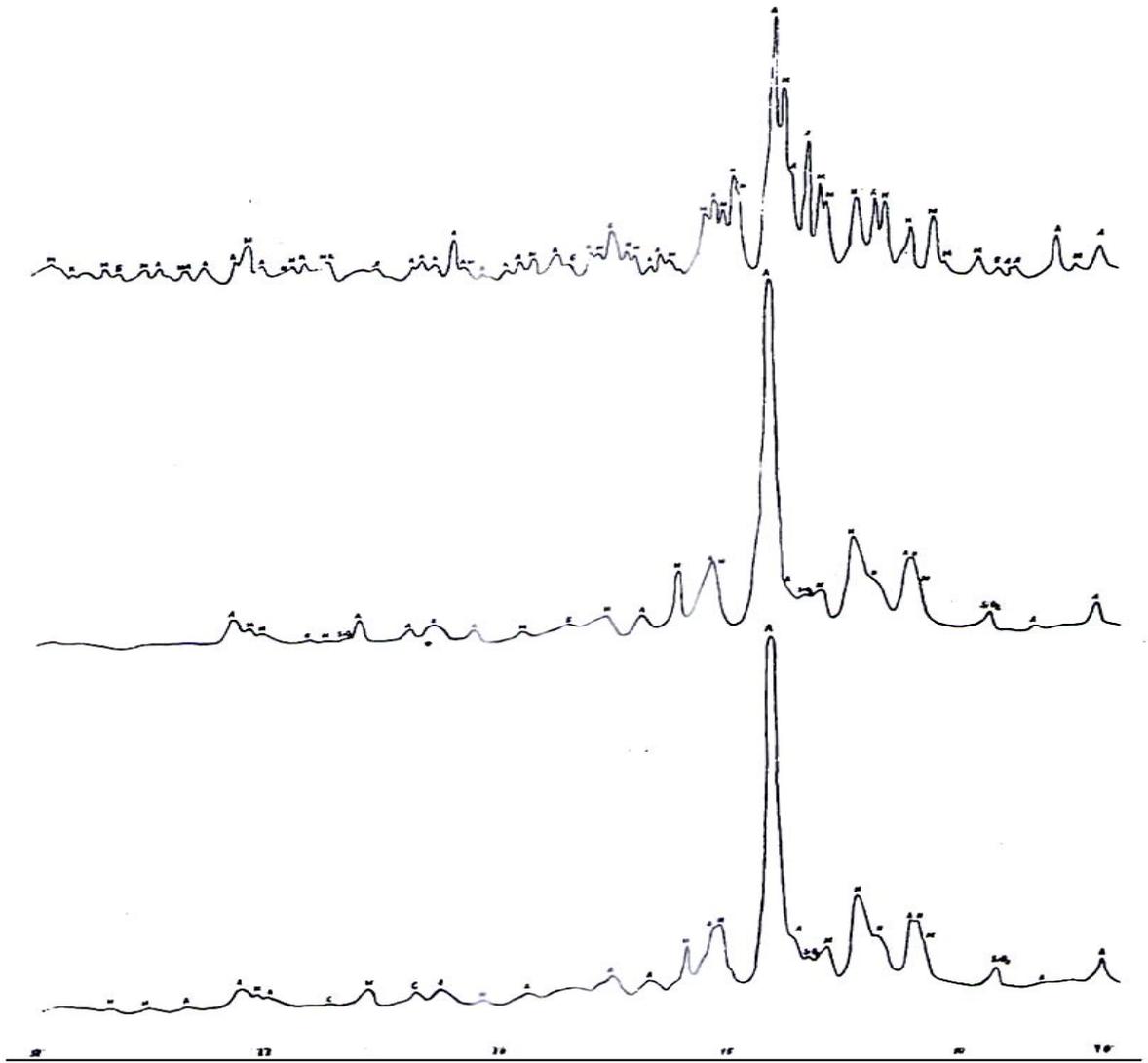


Рисунок 4.5 – Рентгенограммы: а) исходного сырья. б) шлама, полученного после хлорирования при 800°С, в) то же при 850°С

На основании проведенных исследований разработан двухстадийный способ хлорирования нефелиновых сиенитов в присутствии природного газа. Сущность способа заключается в том, что на первой стадии нефелиновое сырье подвергают обработке природным газом при 600-850°С до получения на поверхности сырья углерода в количестве 0,1-1,0% от общей массы сырья. Науглероженное сырье подвергают очистке от железа обработкой газообразным хлором при 400~850°С. На второй стадии обезжелезненное сырье повторно обрабатывают природным газом до содержания на поверхности сырья углерода в количестве 1,5-50,0 масс.% с последующей обработкой газообразным хлором при 400-850°С с получением смеси

хлоридов алюминия, калия, натрия и кальция. Полученная смесь хлоридов используется в качестве электролита для получения алюминия.

Таким образом, разработанный способ позволяет повысить степень очистки от железа, сокращает потери оксида алюминия в процессе очистки от железа и переработки, упрощает процесс за счет достижения возможности переработки нефелиновых сиенитов с использованием одной и той же аппаратуры, и реагентов и тем самым позволяет снизить трудоемкость процесса.

4.2.2. Хлорирование газообразным хлором с использованием природного газа и стеблей хлопчатника

Переработка образцов нефелинового сырья в присутствии стеблей хлопчатника в качестве восстановителя производится следующим образом: в навеску руды в количестве до 1 кг добавляют необходимое количество гузапая, помещают в реактор и при температуре 600-850°C пропускают газообразный хлор, расход которого составляет 40-60 л на каждый килограмм сырья.

Исследование влияния различных факторов на разложение нефелиновых сиенитов данным способом позволило определить оптимальные условия, при которых достигается максимальное извлечение оксида алюминия – 99,6% (табл. 4.9).

Таблица 4. 9 - Результаты хлорирования в присутствии стеблей хлопчатника

№ п/п	Состав шихты, кг		Условия хлорирования		Степень извлечения компонентов, %			
	Нефелиновый сиенит	Гузапая	Темпер., °С	Продолжит., мин	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
1.	1,0	0,5	850	120	87,5	98,8	96,3	91,9
2.	1,0	1,0	700	120	94,6	88,7	97,5	93,4
3.	1,0	1,5	600	120	84,2	74,6	86,9	82,7
4.	1,0	1,2	750	120	97,9	96,1	97,4	92,3
5.	1,0	1,0	850	120	99,1	99,6	99,2	98,6

4.3. Исследование кинетики хлорирования глинозёмсодержащего сырья нефелиновых сиенитов и минералов месторождения Турпи

Целью экспериментального изучения кинетики хлорирования сиенитов является определение зависимости скорости гетерогенного процесса от основных технологических параметров - температуры, скорости подачи хлора, размера частиц сиенита и угля, а также раскрытие механизма реакции и установление лимитирующей стадии, что необходимо для определения оптимальных условий. Методика проведения экспериментов, а также влияние размера частиц в содержании угля в шихте приведены в предыдущих разделах.

Экспериментальные зависимости степени хлорирования оксидов алюминия, железа, натрия и калия от времени при температурах 550, 650, 750, 850°C, скорости подачи хлора 80 мл/мин и содержании угля в шихте 50% представлены на рисунке 4.6. Как видно из рисунка, повышение температуры значительно ускоряет процесс хлорирования.

Из характера кинетических кривых следует, что для всех оксидов, входящих в состав нефелиновых сиенитов, в исследуемом интервале температур хлорирование интенсивно протекает только в начале процесса. Так, через 20 мин после начала опыта при 550°C степень хлорирования глинозема (в%) составила Al_2O_3 - 30,9, Fe_2O_3 - 27,9, K_2O - 12,5, и Na_2O - 59,1, т.е. превращение глинозема в хлорид больше, чем оксида железа (III) в два раза и примерно в два раза меньше, чем оксида натрия. За такое же время от начала опыта при 850°C степень хлорирования Al_2O_3 (в %) составила 81,5, Fe_2O_3 - 90,3, K_2O - 83,1 и Na_2O - 91,1, т.е. разность степеней хлорирования компонентов убывает.

С увеличением длительности процесса до 60 минут при 550°C - степень хлорирования Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O и Na_2O , возрастая, соответственно достигает 34,9, 20,9, 43,5 и 70,1%, а при 850°C - 91,8, 99,8, 94,7 и 99,9%. При дальнейшем увеличении продолжительности процесса до 220 мин при 850°C степень хлорирования этих компонентов изменяется незначительно, а при 550°C этот показатель возрастает.

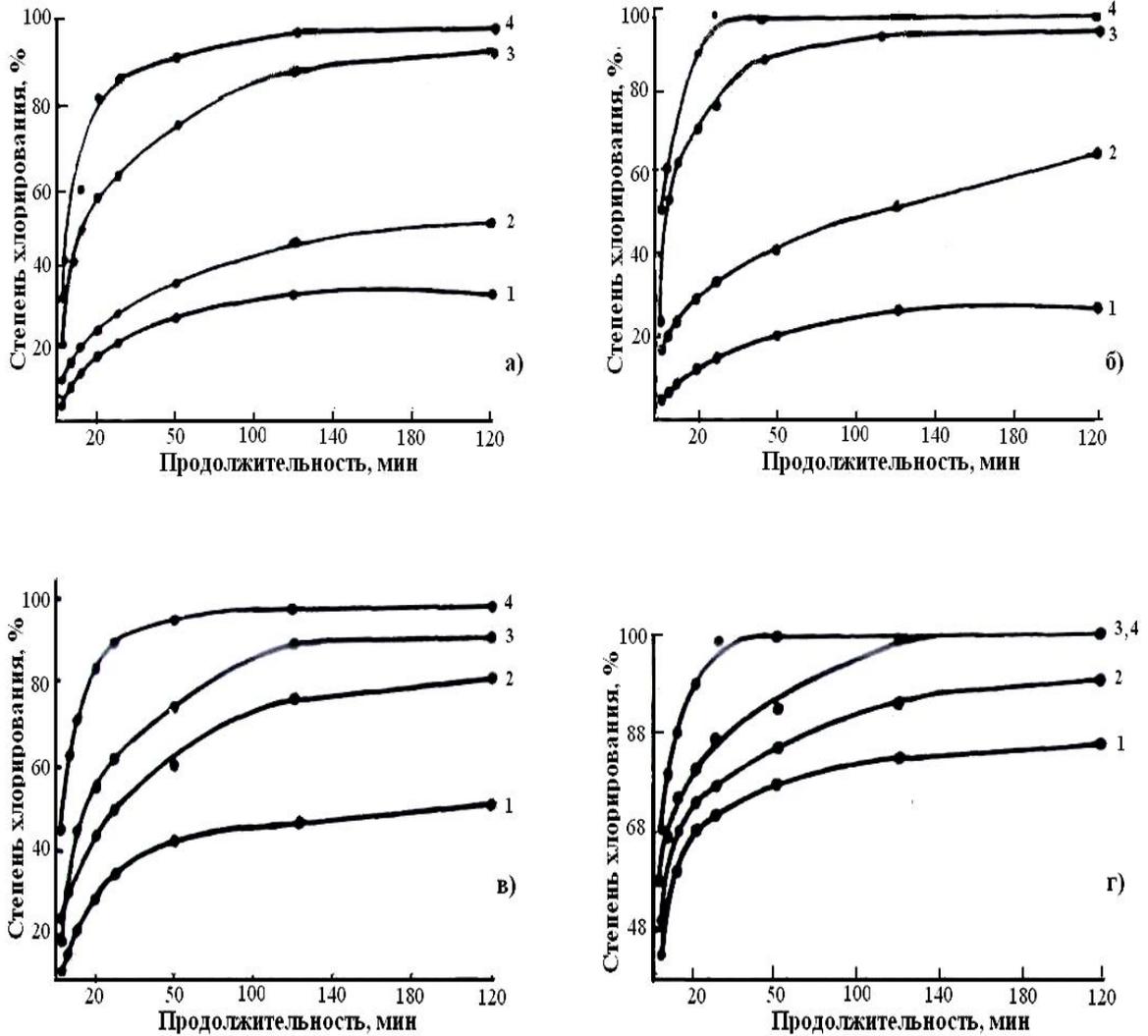


Рисунок 4.6 – Зависимость степени хлорирования оксидов: алюминия - а, железа - б, натрия - в и калия - г, от времени при T : 550°C (1), 650°C (2), 750°C (3), 850°C(4)

Экспериментальные зависимости степени хлорирования оксидов от времени при различных температурах обрабатывали по кинетическим уравнениям первого и второго порядка, а также по уравнениям Рогинского, Лидера, Гинстлинга-Броунштейна, но ни одно из них удовлетворительно не описывает кинетику процесса. Только обобщенное уравнение Ерофеева-Колмогорова во всем изученном температурном интервале удовлетворительно описывает исследуемый процесс:

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n} \quad (4.5)$$

где α - степень хлорирования компонентов ко времени τ , K - константа, а n - параметр, зависящий от формы ядра частицы.

При построении зависимости $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg\tau$ для всех оксидов в изученном интервале получены прямые линии (рисунок 4.7), что свидетельствует о том, что выбранное уравнение удовлетворительно описывает исследуемый процесс.

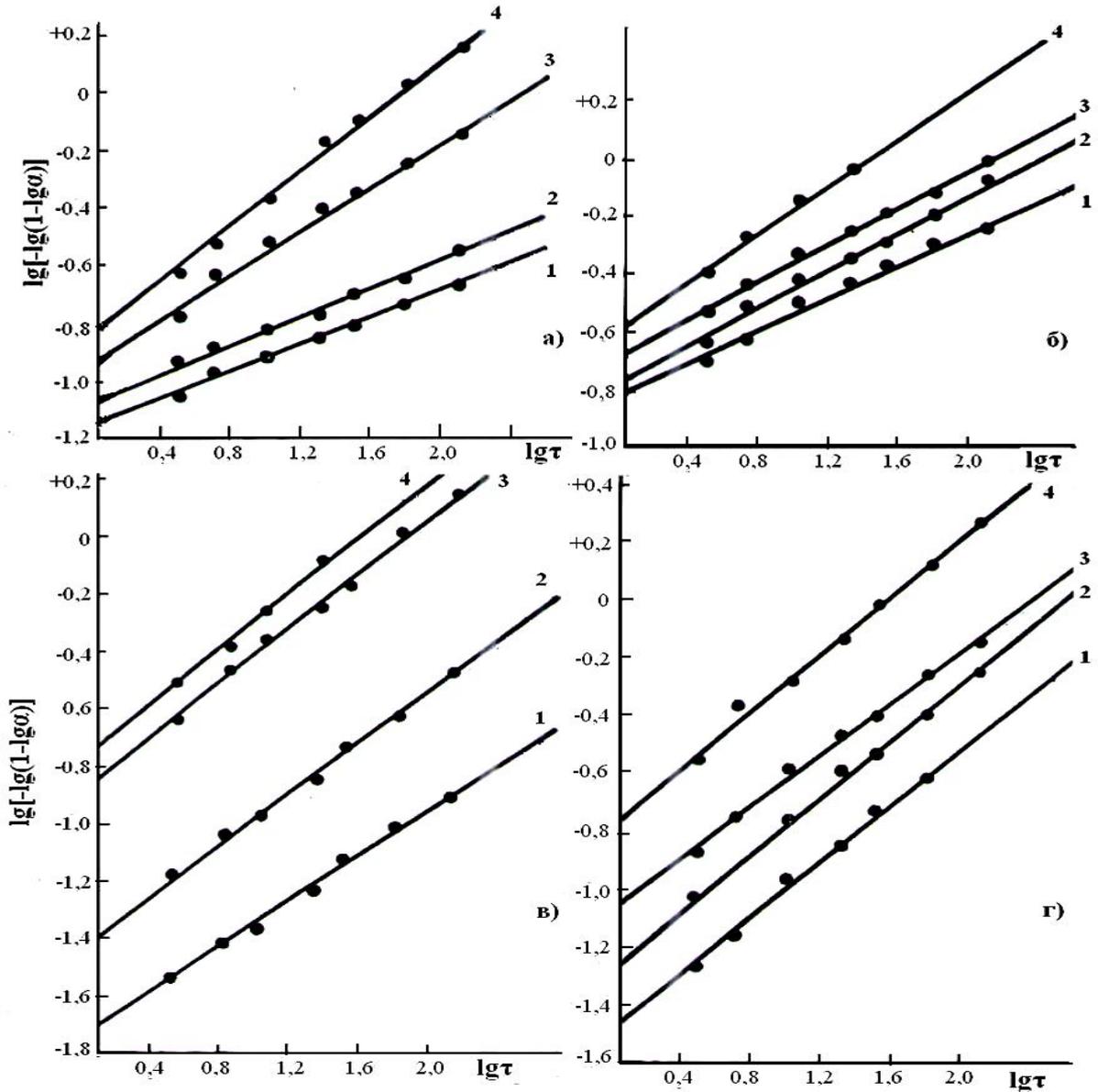


Рисунок 4.7 – Зависимость $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg\tau$ при T:
550°C (1), 650°C (2), 750°C (3), 850°C (4)

По найденным величинам k и n из этих графиков были рассчитаны константы скорости реакции хлорирования на основании соотношения, предложенного Г.В. Саковичем:

$$K = n \cdot k^{1/n} \quad (4.6)$$

где K – константа скорости, мин^{-1} , k и n – константа и параметр из уравнения (4.5).

На рисунке 4.8 представлены зависимости логарифмов констант скоростей хлорирования оксидов от величины, обратной абсолютной температуре. Как видно из графиков, зависимости имеют линейный характер, что свидетельствует о подчиненности процесса уравнению Аррениуса. По наклонам прямых вычислены кажущиеся энергии активации реакции хлорирования оксидов. Расчетные значения констант скоростей и кажущиеся энергии активации реакции хлорирования оксидов приведены в таблице 4.10.

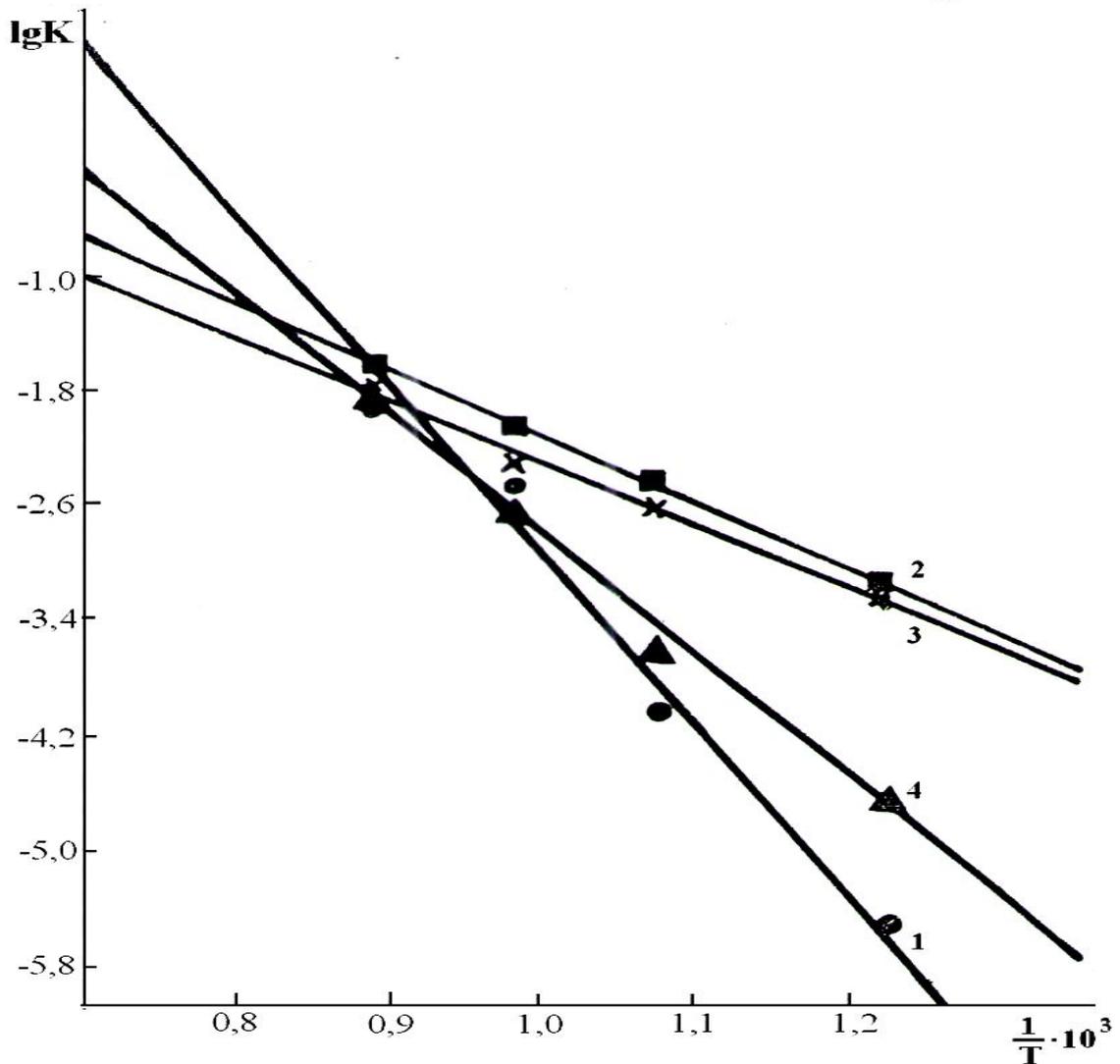


Рисунок 4.8 – Зависимость $\lg K$ от величины обратной абсолютной температуры: 1- Al_2O_3 , 2- Na_2O , 3- K_2O , 4- Fe_2O_3

Таблица 4.10 – Расчетные значения констант скоростей и кажущейся энергии активации хлорирования оксидов

Т, К	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$	Al ₂ O ₃			Fe ₂ O ₃			Na ₂ O			K ₂ O		
		К, мин ⁻¹	-lgК	Е, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	К, мин ⁻¹	-lgК	Е, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	К, мин ⁻¹	-lgК	Е, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	К, мин ⁻¹	-lgК	Е, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
823	1,22	2,5·10 ⁻⁶	5,60		1,1·10 ⁻⁵	4,97		4,9·10 ⁻⁴	3,30		5,5·10 ⁻⁴	3,26	
923	1,08	6,9·10 ⁻⁵	4,16	50,5	1,9·10 ⁻⁴	3,72		2,6·10 ⁻³	2,59		1,7·10 ⁻³	2,76	
1023	0,98	2,5·10 ⁻³	2,60		2,2·10 ⁻³	2,66	38,0	6,5·10 ⁻³	2,18	20,9	3,8·10 ⁻³	2,42	20,1
1123	0,89	1,1·10 ⁻²	1,96		1,1·10 ⁻²	1,96		2,2·10 ⁻²	1,70		1,5·10 ⁻²	1,84	

Предварительно изучалось влияние скорости подачи хлора (в пределах 10-120 мл/мин) на степень хлорирования оксидов. Полученные данные показали, что увеличение скорости подачи хлора выше 80 мл/мин не сказывается на степени хлорирования оксидов в данных условиях, что указывает на отсутствие внешнего диффузионного торможения (связанного с транспортом газа из ядра газового потока к поверхности материала).

Проведенные исследования показали, что крупность частиц нефелинового сиенита и угля влияет на показатели процесса хлорирования. С уменьшением размера частиц от 2,5 до 0,1 мм происходит равномерное возрастание степени хлорирования оксидов, а затем от 0,1 мм и меньше наблюдается резкое увеличение указанного показателя, связанное с увеличением удельной поверхности контакта реагирующих частиц с хлором.

Таким образом, процесс хлорирования оксидов, входящих в нефелиновые сиениты месторождения Турпи, в исследованных интервалах изменения параметров протекает в диффузионной области, близкой к переходной. Об этом свидетельствуют численные значения энергии активации и функциональной связи между скоростью реакции хлорирования и размером частиц: при размерах частиц вплоть до 0,1 мм данные указывают на то, что процесс протекает внутри диффузионной области, и только при измельчении материала менее 0,1 мм процесс начинает смещаться в кинетическую область. Найденная нами кажущаяся энергия активации для Fe_2O_3 , равная 38,0 кДж/моль, совпадает с данным значением.

Необходимым условием осуществления процесса хлорирования оксидов содержащего сырья является присутствие углеродистого восстановителя. Высокие требования предъявляются к исходному сырью по содержанию влаги, поскольку ее присутствие при хлорировании влечет за собой дополнительный расход хлора. На процесс хлорирования существенное влияние оказывает минералогический состав сырья, температура, размер частиц. Ранее нами было показано, что в качестве сырья для извлечения оксида алюминия и других полезных компонентов методом хлорирования могут использоваться нефелиновые сиениты.

Определенный научный и практический интерес представляет изучение условий хлорирования отдельных минералов, выделенных из состава нефелиновых сиенитов месторождения Турпи. Выделение моно фракции минералов из состава сиенитов осуществлялось в лаборатории Главного управления геологии при Правительстве РТ и достоверность их подтверждена химическим рентгенофазовым и кристаллооптическим методами. К основным минералам, входящим в состав указанных сиенитов, относятся: нефелин, амфибол, микроклин, альбит и биотит.

При хлорировании нефелиновых сиенитов ранее были найдены оптимальные условия хлорирования: содержание угля в шихте – 50%, температуры - 850°C, продолжительность - 1,5 часа, расход хлора 20-40 мл/мин, размер частиц 0,063 мм, при которых достигнута максимальная степень хлорирования оксидов (в%): Al_2O_3 - 95,5--96,0, Na_2O - 98,2-99,7, K_2O - 98,0-99,3, Fe_2O_3 - 99,5-100.

Хлорирование минералов, входящих в состав нефелиновых сиенитов, проводили в интервале 500-1000°C. Результаты анализов по извлечению оксидов Na, K, Al и Fe из состава отдельных минералов в зависимости от температуры представлены на рисунке 4.9.

Значения степени хлорирования минерала (нефелина) на рисунке 4.9 показывают, что хлорирование оксидов натрия, калия и алюминия начинается при 500-550°C и с увеличением температуры до 900-950°C степень хлорирования составляет (в%): Al_2O_3 - 84-86, Na_2O - 95,2-98,7, K_2O - 73,0-75,3.

Хлорирование полевых шпатов (смесь минералов микроклина и альбита) начинается при более высоких температурах - 700-850°C (рисунок 4.9б). При 950°C степень извлечения составляет (в %): Na_2O - 80-83, K_2O - 60-63, Al_2O_3 - 78-80. Полевые шпаты в отличие от других минералов, входящих в состав нефелиновых сиенитов, являются трудно вскрываемыми минералами, так как имеют более жесткую кристаллическую структуру.

Амфибол начинает хлорироваться при 550°C, а при 950°C степени извлечения оксидов составляет (в %): Na_2O - 98-99, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , - 88 -90, K_2O - 78 -80. Вскрываемость минерала амфибола идет легче, чем минералов полевых шпатов, что, видимо, находится в прямой зависимости от структурных состояний компонентов, входящих в состав амфибола.

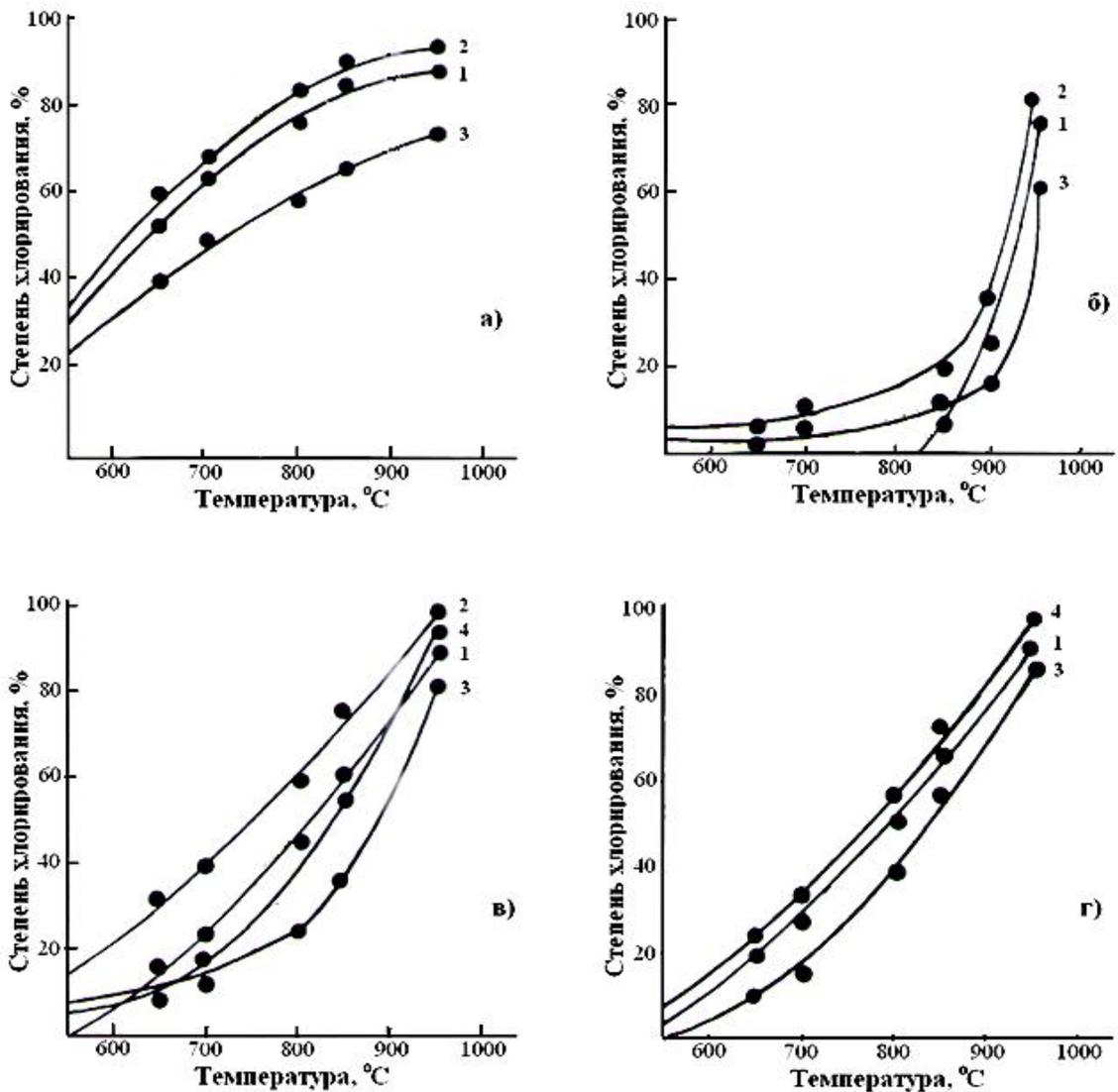


Рисунок 4.9 – Степень хлорирования отдельных минералов: а)-смесь нефелина и канкринита, б)- смесь минералов микроклина и альбита, в)- амфибол. г) -биотит.

1- Al_2O_3 , 2- Na_2O , 3- K_2O , 4- Fe_2O_3

Хлорирование биотита (рисунок 4.9г) также начинается при 550С, а при 950С степень хлорирования достигает значений (в %); Fe_2O_3 - 96-98, Al_2O_3 – 85-86, K_2O - 84 -85,5.

Анализ степени хлорирования минералов, входящих в состав сиенита, указывает на более легкую вскрываемость минералов нефелина, амфибола и биотита по сравнению с минералами микроклиномиальбитом, хотя при 950⁰С и достигаются высокие значения степени извлечения компонентов. На степень хлорирования компонентов, входящих в состав минералов, вероятно, оказывают

влияние не только фазовый состав и кристаллическая структура исходного минерала, но и физико–химические свойства образующихся хлоридов металлов.

4.4. Обезжелезивание нефелиновых сиенитов

С целью повышения степени очистки от железа, снижения потерь алюминия, глинозёмсодержащее сырьё сначала обрабатывают природным газом при температуре 600-850 °С. Подачу природного газа производят до тех пор, пока на поверхности руды не образуется углерод в количестве 0,1-1,0% от общей массы сырья. Для этого пропускают 0,2-0,25 л природного газа на каждый килограмм исследуемого сырья, после науглероживания сырья через реактор производим подачу хлора для возгонки хлоридов железа. После возгонки хлоридов железа производят повторное науглероживание сырья до образования на поверхности сырья углерода в количестве 1,5-50% от общей массы сырья. Повторное науглероживание также проводим природным газом при расходе 2,5-70л на каждый килограмм сырья.

После повторного науглероживания производим переработку сырья газообразным хлором и возгоняем хлорид алюминия. Хлорирование проводим при $t = 400-850^{\circ}\text{C}$ и расходе газообразного хлора 100-300 л на каждый килограмм сырья. По окончании хлорирования отбираем пробы на химический анализ.

Также был проведен ряд опытов, в которых параллельно проводили очистку алюминийсодержащего сырья от железа следующим образом: после первичного газа и хлора (без повторного науглероживания) при мольном соотношении $\text{CH}_4:\text{Cl}_2$ равном 1: / 2: 4/. Расход хлора и природного газа на каждый килограмм сырья при этом составляют: хлора -100-300 л, природного газа -25-150 л. После обезжелезивания полученного продукта остаток подвергается полному химическому анализу. Результаты проведения исследования приведены в таблицах 4.11 и 4.12.

Таблица 4.11 - Основные параметры науглероживания нефелиновых сиенитов

№ п/п	Температура науглероживания, °С	Количество углерода на поверхности сырья, %	Температура обезжелезивания, °С	Температура хлорирования, °С	Мольное соотношение содержаний $\text{CH}_4 : \text{Ce}_2$	Количество углерода на поверхности сырья, (повторное науглероживание)
1	450	-	450	450	1:0	-
2	500	0,1	500	500	1:1	-
3	600	0,3	600	600	1:2	-
4	650	0,5	650	650	1:2,5	-
5	700	0,7	700	700	1:3	-
6	750	0,8	750	750	1:3,5	-
7	800	1,0	800	800	1:4	-
8	850	1,1	850	850	1:4	-
9	580	0,07	870	500	Очистку	1,3
10	600	0,1	500	600	ведут только	5,0
11	700	0,5	600	700	хлором	1,0
12	750	0,7	700	750		15,0
13	850	1,1	750	800	1:1,5	20,0
14	870	1,15	800	850	1:4,5	30,0
			850	870	1:4,8	35,0
			870			

Таблица 4.12 - Основные параметры обезжелезивания нефелинового сырья

№ п/п	Степень хлорирования компонентов при обезжелезивании сырья, %		Степень извлечения оксида алюминия, %	Длительность переработки 1 кг сырья, час	Общее количество потерь оксида алюминия, %
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃			
1	98,5	0,5	97,4	3,0	2,6
2	98,5	0,6	96,8	1,6	3,2
3	98,5	0,8	97,1	2,7	2,9
4	99,0	1,1	96,5	2,4	3,5
5	99,1	2,0	97,3	2,3	2,7
6	98,9	1,5	97,0	2,0	3,0
7	98,6	1,4	96,9	2,8	3,1
8	98,5	0,6	96,3	2,9	3,7
9	96,3	1,1	96,8	1,95	3,2
10	83,2	11,0	84,3	3,0	15,7
11	88,8	13,0	84,2	2,6	15,8
12	80,3	14,6	85,2	2,0	14,8
13	85,2	14,6	83,0	3,3	17,0

Как показал химический анализ проведенных нами исследований, по сравнению с известными ранее проведенными исследованиями других авторов данный способ имеет ряд преимуществ:

- позволяет повысить степень очистки алюмосодержащего сырья от железа с 84-85% до 96,3-99,1%;
- сокращает потери оксида алюминия в процессе очистки от железа и переработки с 17-21% до 2,6-3,7%;
- упрощает процесс за счет достижения возможности переработки нефелинового сырья с использованием одной и той же аппаратуры, и реагентов и тем самым позволяет снизить трудоемкость процесса.

Разработанный способ очистки нефелиновых сиенитов от железа и одновременное попутное из него получение коагулянтов для очистки водзащитен авторским свидетельством СССР № 1521718.

4.5. Использование отходов хлорорганического производства при переработке нефелиновых сиенитов

Создание новых производств зачастую приводит к загрязнению окружающей среды отходами промышленности. При этом сбрасываемые в атмосферу, водные бассейны, отвалы и шлам накопители отходы производства, как правило, не только оказывают вредное воздействие на окружающую среду и здоровье людей, но и содержат в себе ценные, а иногда и крайне дефицитные компоненты. Поэтому создание безотходных и малоотходных технологий оказывает благотворное влияние на природу, способствует решению народнохозяйственных задач по экономии природных ресурсов.

Ещё в прошлом веке великий Д.И. Менделеев отмечал: «В химии нет отходов, а есть неиспользованное сырьё». Можно смело утверждать, что отходы одних отраслей являются потенциальными ресурсами для других, поэтому разработка эффективных способов утилизации промышленных отходов и применение их в качестве реагентов при комплексной переработке местных нетрадиционных видов минерального сырья является важной и актуальной задачей научно-технического прогресса.

Исходя из вышеизложенного, нами сделана попытка использовать промышленные отходы ПО «Таджик Химпром» (абгазная соляная и отработанная серная кислоты, отработанные оксид и фторид алюминия и др.) для переработки местных нефелиновых сиенитов, запасы которых огромны.

В результате проведенных исследований разработаны несколько способов комплексной переработки указанного сырья с использованием промышленных отходов. Как известно, при улавливании фтористых соединений, содержащихся в газовоздушных потоках ряда производств, как в СНГ, так и за рубежом качестве сорбента успешно применяется J – форма глинозема. Исходя из этого, сделаны попытки заменить дефицитный глинозем на более дешевый, природный, глиноземсодержащий материал-нефелиновые сиениты. Полученная шихта после взаимодействий с указанными газами перерабатывается по разработанной нами технологии. С целью повышения степени извлечения компонентов, входящих в состав нефелиновых сиенитов,

проводились исследования, также, по способу низкотемпературного сухого спекания с фторсодержащими и кислотными отходами ПО «Таджик Химпром» с последующим водным и кислотным выщелачиванием спека при температуре 97⁰С и длительности процесса 60 мин. Результаты исследований, приведенные в таблице 4.13, показали принципиальную возможность выщелачивания нефелиновых спеков с получением алюминатного раствора повышенной концентрации без ухудшения показателей извлечения Al₂O₃ и других компонентов, а также возможность разделения полученных пульп.

В данной работе исследовано влияние различных факторов на извлечение основных компонентов, входящих в состав нефелиновых сиенитов. Найдены оптимальные условия спекания, результаты которых представлены в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Влияние различных факторов на извлечение основных компонентов нефелиновых сиенитов при спекании

№ п/п	Дозир. AlF ₃ , %	Концент.ки слоты, в%	Темпер.спекания, °С	Темпер.спекания, °С	Степень извлечения компонентов, масс. %			
					Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
1	2	H ₂ SO ₄ (отх)	200	180	52,93	68,3	32,6	23,5
2	2	50	300	180	71,6	85,4	48,3	39,8
3	2	50	400	180	84,8	92,6	70,6	63,4
4	2	50	500	180	99,8	99,9	90,6	86,8
5	2	50	600	180	50,9	59,7	49,9	42,7
6	2	HCl(отход)	200	180	50,9	59,7	49,9	42,7
7	2	20	300	180	95,4	92,7	67,2	58,6
8	2	20	400	180	99,2	97,8	84,6	73,9
9	2	20	500	180	99,5	99,6	95,2	92,4
10	2	20	600	180	99,9	99,9	99,3	96,1
11	0,5	20	300	120	46,2	53,9	29,4	19,3
12	1	20	300	120	81,9	92,5	42,59	38,1
13	1,5	20	300	120	91,2	97,6	50,6	42,2
14	2	20	300	120	98,9	99,9	59,4	44,3
15	2	20	300	30	43,8	56,9	35,6	29,8
16	2	20	300	60	66,3	86,3	54,8	46,5
17	2	20	300	90	94,5	98,7	61,9	55,2
18	2	20	300	120	98,7	99,6	68,7	59,6
19	2	20	50	120	37,4	54,3	32,9	29,4
20	2	20	100	120	57,94	73,6	45,9	38,2
21	2	20	200	120	74,7	92,8	49,9	45,1
22	2	20	300	120	96,8	99,7	60,3	52,6

Таким образом, использование вышеуказанных отходов становится в ряд важнейших задач научно-технического прогресса, как с точки зрения охраны окружающей среды, так и с целью рационального использования дефицитных сырьевых материалов.

4.6. Принципиальной технологической схемы хлорный способ переработки нефелиновых сиенитов

На рисунке 4.10 представлена принципиальная технологическая схема комплексной переработки сиенитов хлорным способом. Предлагается два варианта в качестве восстановителя применяется уголь, а во втором природный газ. По первому варианту предварительно готовится шихта, состоящая из измельченной руды и угля, которая затем гранулируется и при оптимальных условиях хлорируется.

При использовании природного газа в качестве восстановителя (*II вариант*) упрощается процесс хлорирования за счет исключения стадии предварительного смешивания сырья с твердым восстановителем и гранулирования полученной шихты.

Хлорирование сырья в присутствии природного газа можно проводить двумя путями: а) предварительное науглероживание сырья до нужного соотношения руда: уголь и хлорирование шихты; б) хлорирование при одновременной подаче хлора и природного газа при мольном отношении $\text{CH}_4 : \text{Cl}_2 = 1 : (2-4)$ в оптимальных условиях.

Полученная смесь хлоридов алюминия, натрия, калия и железа подвергается селективному разделению по предложенному способу.

Главным условием эффективного применения данного способа является строгое соблюдение весового отношения хлоридов примесей к хлориду алюминия в смеси, т.е. оно должно равняться $(0,1-0,8):1$. При содержании хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов по отношению к хлориду алюминия менее $0,1:1$ образуется труднорастворимая в щелочном растворе форма оксида алюминия – бемит. При содержании хлоридов по отношению к хлориду алюминия более $(0,8:1)$ происходит разубоживание черногого

глинозема, что увеличивает массопотоки схемы, а также увеличивается объем водных растворов, т.е. ухудшаются экономические показатели процесса.

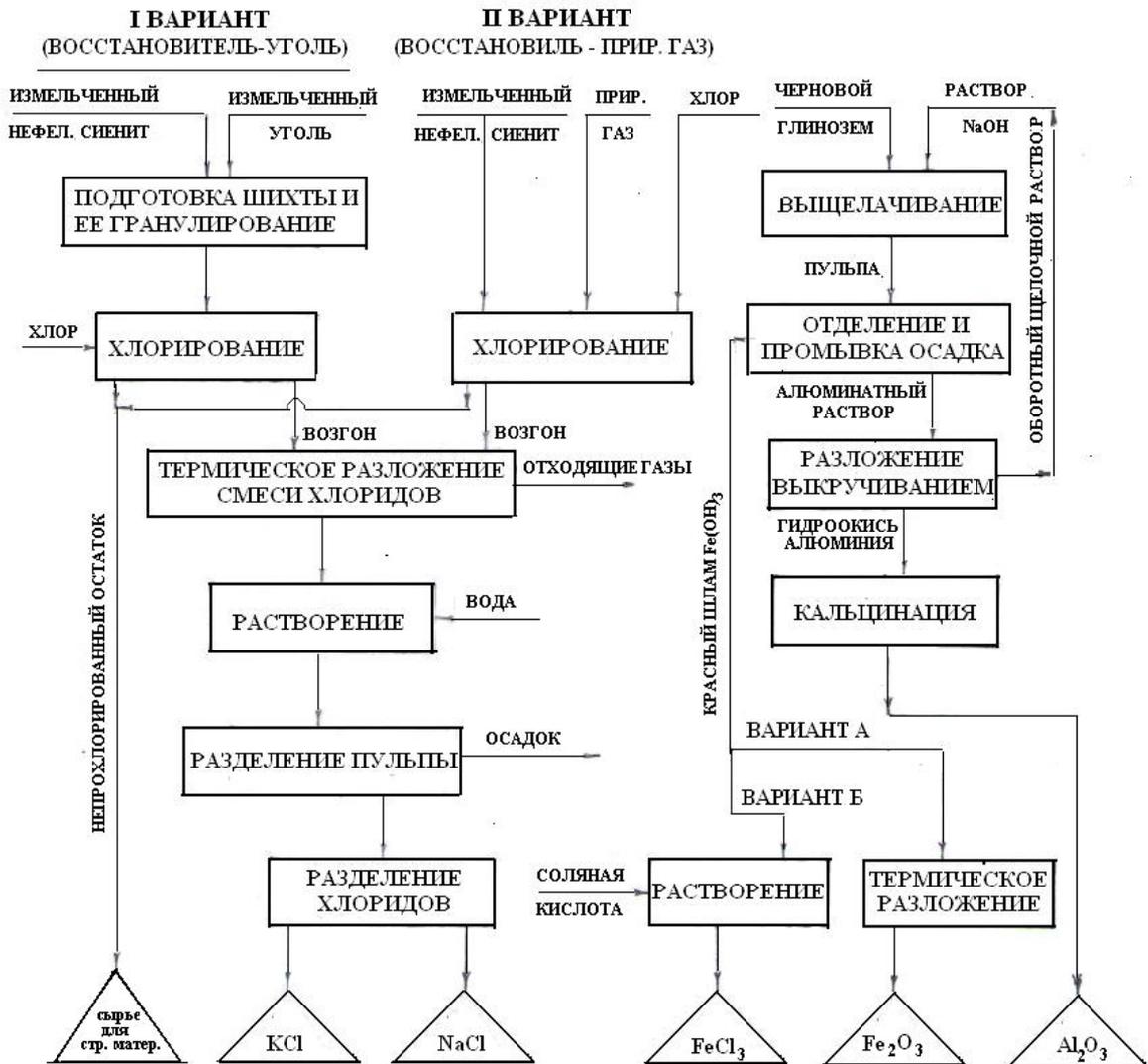


Рисунок 4.10 – Принципиальная технологическая схема комплексной переработки нефелиновых сиенитов хлорным способом

При переработке нефелиновых сиенитов как раз получают смеси хлоридов, указанное весовое отношение которых равняется (0,4-0,7):1.

Смесь хлоридов подвергается термическому разложению при 300-380⁰С. Полученный черновой глинозем выщелачивают водой, раствор отделяют от осадка (рисунок 4.10). Осадок выщелачивают раствором едкого натра с концентрацией 260 г/л при 60⁰С в течение 2 часов. Щелочь использовалась в количестве необходимом для получения алюминатного раствора с каустическим модулем, равным 1,7. Извлечение глинозема в раствор

составляет 99%. Полученный алюминатный раствор далее перерабатывают по стандартной упрощенной схеме Байера, т.е. раствор подвергают разложению выкручиванием. Полученный осадок гидроксида алюминия отделяют от маточного раствора, кальцинируют и получают стандартный металлургический глинозем. Шлам, выделенный после щелочного выщелачивания и состоящий в основном из гидроксидов железа, может быть переработан в хлориды железа (применяемые как коагулянт) воздействием соляной кислоты, или оксиды (применяемые как красный железо оксидный пигмент)-термическим разложением шихты.

Раствор, полученный после водного выщелачивания, представляет собой смесь хлоридов калия и натрия, которая известными методами разделяется на соответствующие соли. Непрохлорированный остаток может применяться как сырье для производства строительных материалов.

Хлорный способ переработки нефелиновых сиенитов имеет ряд недостатков. Так, хлорирование сырья требует обязательного наличия в реакционной массе восстановителя. Для поддержания достаточно высокой скорости хлорирования процесс необходимо вести при высокой температуре, что в свою очередь затрудняет подбор термо- и коррозионностойких конструкционных материалов. Получающийся хлорид всегда разбавлен газообразными продуктами взаимодействия восстановителя с кислородом оксида. К перечисленным трудностям прибавляются также осложнения, связанные с присутствием в исходном сырье посторонних примесей. Некоторые из этих недостатков исключаются при солянокислотном способе переработки.

4.7. Сернокислотное и солянокислотное разложение нефелиновых сиенитов

При современном уровне и масштабах материального потребления значение фактора полноты использования и вовлечение в общественное производство вторичных материальных ресурсов, в том числе отходов производств и некондиционных природных полезных ископаемых имеют

первостепенное значение. Комплексное использование сырья и отходов важно еще и потому, что оно связано с решением проблемы создания безотходных и экологически чистых промышленных технологий.

Как известно серная кислота не реагирует с диоксидом кремния, что позволяет осуществить селективное разделение кремнезема в начале технологического процесса. При такой обработке происходит химическое обогащение, в результате которого балластная примесь SiO_2 выводится из технологического потока, а в раствор извлекаются преимущественно полезные компоненты. Поэтому вопросу сернокислотной переработки нефелинов уделяется повышенное внимание исследователей

Несмотря на то, что нефелин хорошо вскрывается с H_2SO_4 при невысоких температурах, нами выбран метод низкотемпературного спекания, поскольку в нефелиновых сиенитах имеется повышенное содержание трудно вскрываемых минералов: микроклина, альбита и др. Серная кислота для разложения дозировалась из расчета образования сульфатов алюминия, железа, натрия, калия и кальция. Спекание проводилось в муфельной печи при определенной температуре в течение заданного времени. Спек охлаждали в эксикаторе, измельчали до определенного фракционного состава и выщелачивали водой. Нами было изучено влияние температуры и длительности процесса, концентрации и дозировки серной кислоты на извлечение в раствор оксидов алюминия, железа, калия и натрия.

Влияние температуры. Реакция нефелиновых сиенитов с серной кислотой является экзотермической. Поэтому предварительно нагревают не до температуры выщелачивания, а несколько ниже. Иначе возможен перегрев, вспенивание, разбрызгивание массы. Значительное снижение температуры в реакционной зоне тоже нежелательно, вследствие замедления реакции взаимодействия.

Использование концентрированной серной кислоты ведет к кристаллизации массы. Было изучено влияние температуры и длительности

процесса спекания нефелиновых сиенитов с 76%-ной серной кислотой при дозировке 130%-ной стехиометрической. Спеки выщелачивали водой при температуре 70°C в течение 30 мин при отношении жидкость: твердое (Ж:Т) =3:1. С увеличением температуры от 100 до 200°C извлечение глинозема, а также оксидов калия и натрия в раствор повышается, достигая максимального значения: 54-55% Al_2O_3 , 40-42% K_2O , 60-61% Na_2O , 97-98,5 Fe_2O_3 (рисунок 4.11а). Максимальное извлечение оксида железа (III) отмечается при 250-300°C. При дальнейшем повышении температуры, наблюдается снижение извлечения всех компонентов, что можно объяснить увеличением потери серной кислоты в газовую фазу, а также термической диссоциацией сульфата железа выше 500°C.

Влияние длительности процесса. С увеличением длительности спекания от 15 до 120 минут при 160°C извлечение Al_2O_3 , Na_2O , и Fe_2O_3 соответственно возрастает от 51 до 63%, от 55 до 61% и от 53 до 93% (рисунок 4.11б). При этом степень извлечения K_2O почти не зависит от длительности процесса спекания и составляет 30-33%. При дальнейшем увеличении длительности процесса извлечение этих компонентов изменяется незначительно. Для максимального извлечения полезных компонентов достаточно двухчасовой обработки исходного сиенита.

Влияние концентрации серной кислоты на извлечение оксидов при спекании исходной руды представлено на рисунок 4.11в. В данной серии опытов неизменными факторами являлись температура спекания 160°C, длительность спекания 120 мин, дозировка кислоты -130% стехиометрического количества. Изменение концентрации кислоты варьировали в пределах 20-90%. С ростом концентрации кислоты до 45-50% степень извлечения компонентов возрастает, достигая максимального значения 52-56% Al_2O_3 , 62-65% Na_2O , 27-29% K_2O и 85-96% Fe_2O_3 , после чего начинает снижаться вследствие уменьшения отношения Ж:Т и увеличения вязкости пульпы, вызывающих в свою очередь снижение скорости диффузионного переноса ионов водорода к неразложившимся частицам сиенита.

Влияние дозировки серной кислоты. При увеличении дозировки кислоты от 100 до 150% от стехиометрии степень извлечения Al_2O_3 , Na_2O , K_2O и Fe_2O_3 повышается соответственно от 38 до 51%, от 51 до 62% , от 26 до 32% и от 90 до 95% (рисунок 4.11г). При дальнейшем увеличении дозировки степень извлечения компонентов изменяется незначительно.

Также изучалось влияние температуры, длительности процесса и отношения Ж:Т на степень извлечения компонентов при водном выщелачивании спеков. Спекки получали при следующих условиях: температура спекания - $160^{\circ}C$, длительность процесса - 120 мин, концентрация серной кислоты – 76% стехиометрического количества. Условия и результаты опытов приведены в таблице 4.14. Как видно, с увеличением температуры от 25 до $75^{\circ}C$ (опыты 1-6) степень извлечения Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O в раствор соответственно увеличивается от 19,5 до 60,1%, от 67,6 до 93%, от 55,3 до 65,8, от 14,4 до 43,0%, а потом снижается, за исключением оксида железа.

С увеличением продолжительности процесса водного выщелачивания от 10 до 30 мин (опыты 9-11) степень извлечения Al_2O_3 , Na_2O , K_2O увеличивается, а свыше 30 мин (опыты 12-16) практически не изменяется. Степень извлечения Fe_2O_3 все время падает, и, по-видимому, это связано с увеличением степени гидролиза сульфата железа (Ш).

В серии опытов изучено влияние отношения Ж:Т пульпы, которое изменялось от 1:1 до 5:1 (опыты 17-22). Разбавление Ж:Т пульпы до 3:1 увеличивает степень извлечения всех компонентов в раствор. Больше разбавление способствует снижению их извлечения. По-видимому, это можно объяснить также гидролизом сульфатных солей алюминия и железа.

С увеличением продолжительности процесса водного выщелачивания от 10 до 30 мин (опыты 9-11) степень извлечения Al_2O_3 , Na_2O , K_2O увеличивается, а свыше 30 мин (опыты 12-16) практически не изменяется.

Степень извлечения Fe_2O_3 все время падает, и, по-видимому, это связано с увеличением степени гидролиза сульфата железа (Ш).

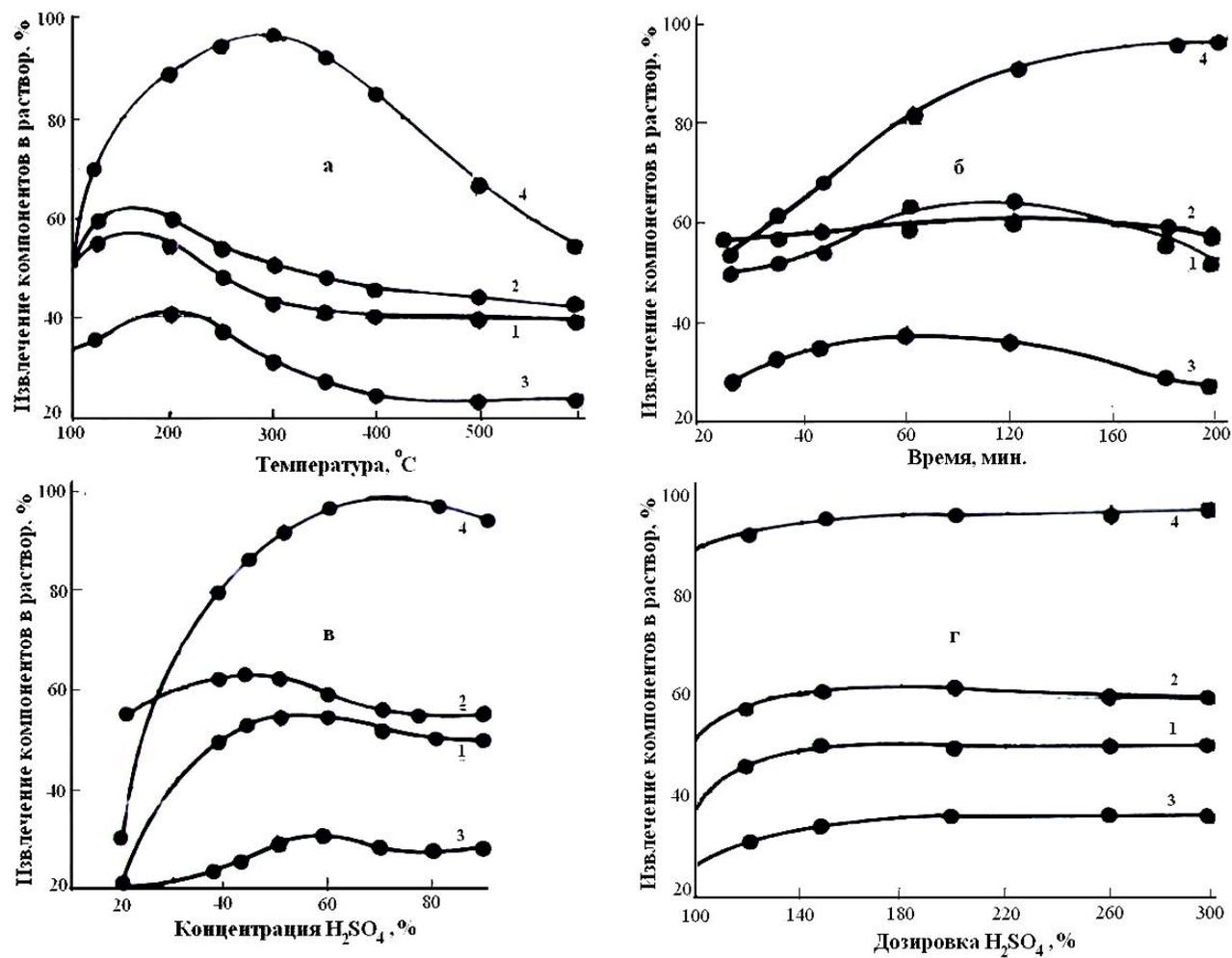


Рисунок 4.11 – Зависимость степени извлечения Al_2O_3 (1), Na_2O (2), K_2O (3), Fe_2O_3 (4) в раствор от температуры (а), длительности процесса (б), концентрации серной кислоты (в), ее дозировки (г)

Таблица 4.14 – Извлечение компонентов при водном выщелачивании сульфатизированных спеков

№ опыта	Темпер., °С	Продолж., мин	Отнош. Ж:Т	Степень извлечения компонентов в раствор, %			
				Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
1	25	30	3:1	19,5	67,6	55,3	14,4
2	40	30	3:1	35,6	81,5	59,2	23,1
3	50	30	3:1	46,3	88,0	60,8	28,7
4	60	30	3:1	54,0	90,2	63,0	36,5
5	70	30	3:1	58,7	92,8	64,1	43,2
6	75	30	3:1	60,1	93,0	65,8	43,0
7	80	30	3:1	57,6	94,1	63,7	39,2
8	99	30	3:1	56,4	98,2	57,8	33,9
9	75	10	3:1	49,2	96,2	65,2	31,8
10	75	20	3:1	53,5	93,4	65,2	32,3
11	75	30	3:1	53,7	93,1	65,0	33,6
12	75	45	3:1	54,1	92,2	64,8	34,8
13	75	60	3:1	54,0	91,2	62,2	39,8
14	75	90	3:1	54,1	86,2	62,4	42,0
15	75	120	3:1	54,1	80,9	62,2	43,2
16	75	240	3:1	54,1	80,3	62,1	43,1
17	75	30	1:1	46,3	96,1	52,5	37,9
18	75	30	5:1	52,1	96,8	58,9	38,2
19	75	30	2:1	52,2	96,7	65,0	40,6
20	75	30	3:1	52,3	96,2	65,1	40,4
21	75	30	4:1	50,1	94,4	61,2	37,2
22	75	30	5:1	49,8	92,5	51,5	36,8

В серии опытов изучено влияние отношения Ж:Т пульпы, которое изменялось от 1:1 до 5:1 (опыты 17-22). Разбавление Ж:Т пульпы до 3:1 увеличивает степень извлечения всех компонентов в раствор. Больше разбавление способствует снижению их извлечения. По-видимому, это можно объяснить также гидролизом сульфатных солей алюминия и железа.

Исследование сернокислотного разложения нефелиновых сиенитов Турпи показало, что данный метод малоэффективен для использования его в целях получения алюминия. Однако, полученная при этом смесь сульфатов алюминия и железа может широко применяться в качестве коагулянта для очистки воды. Образующиеся сульфаты калия и натрия могут быть отделены

друг от друга и использованы в народном хозяйстве. Шлам, образующийся при сернокислотном разложении сиенитов, является хорошим сырьем для производства фарфоровых изделий и строительных материалов.

С целью увеличения степени извлечения оксида алюминия при сернокислотном разложении нефелиновых сиенитов нами разработан способ [208, 209] вскрытия трудно вскрываемых минералов нефелина спеканием их с фтористым алюминием и серной кислотой при 100-300°C в течение 1-3 часов. Переработка нефелиновых сиенитов по данному способу позволяет повысить степень извлечения глинозема с 62 до 88-99,98%, удешевить процесс переработки путем замены дорогостоящего AlF_3 на отходы хлорорганического производства и использования отработанной серной кислоты.

В последние годы соляно кислотная переработка низкокачественного глиноземсодержащего сырья стала привлекать внимание исследователей. Это обусловлено низкой стоимостью соляной кислоты, легкостью ее регенерации, наименьшими в сравнении с другими кислотными способами тепловыми затратами на разложение хлорида алюминия.

4.7.1. Исследование влияния температуры, продолжительности процесса, концентрации и дозировки соляной кислоты, дисперсности сиенитов на степень извлечения компонентов

В результате сернокислотного разложения нефелиновых сиенитов образуется смесь сульфатов алюминия и железа, представляющая собой эффективный коагулянт для очистки вод. Однако более эффективными коагулирующими свойствами обладают хлориды и оксохлориды этих металлов.

Именно это обстоятельство, а также наличие большого количества отходов абгазной соляной кислоты на Яванском ПО "Таджик Химпром" делает перспективным исследование соляно кислотного разложения нефелиновых сиенитов.

Кислотное разложение руды проводили в термостатированном реакторе с обратным холодильником и мешалкой. Механизм процесса вскрытия

нефелинов и извлечения в раствор оксидов алюминия, железа калия и натрия в виде хлоридов, определяется рядом внешних факторов, а именно, температурным режимом, продолжительностью процесса, концентрацией и дозировкой соляной кислоты, а также размером частиц измельченной руды. Содержание компонентов в растворе определяли по общепринятым методикам. Нерастворимый остаток отделяли от маточного раствора, сушили и анализировали.

Было исследовано влияние температуры на ход реакции. Установлено, что нефелиновые сиениты начинают вскрываться уже при комнатной температуре (20°C). Руду обрабатывали стехиометрическим количеством 20%-ной соляной кислоты в течение 2 часов. С ростом температуры степень извлечения компонентов в раствор возрастает и при 98°C составляет (в%): K₂O - 39,5; Al₂O₃ - 50,8; Fe₂O₃ - 98,8; Na₂O - 71,8 (рисунок 4.12). Подъем температуры обработки выше точки кипения пульпы 104°C несколько повышает степень извлечения компонентов, но одновременно сильно усложняет аппаратное оформление из-за необходимости применения автоклавов.

Изучение зависимости степени извлечения компонентов при вскрытии нефелиновых сиенитов от продолжительности процесса при 98°C стехиометрическим количеством 20%-ной кислоты показало, что уже в течение 10 минут с момента взаимодействия соляной кислоты с рудой вскрываемость становится достаточно большой (в%): K₂O - 35,1; Al₂O₃- 44,8; Na₂O - 64,2; Fe₂O₃- 78,2. Отмечено, что при увеличении времени кислотной обработки сырья от 30 до 120 мин степень извлечения всех компонентов увеличивается незначительно, кроме оксидов железа (рисунок 4.13).

Учитывая строгое требование ГОСТ относительно содержания оксидов железа в полевошпатовом материале (<0,2%), продолжительность процесса должна быть не менее 150 мин.

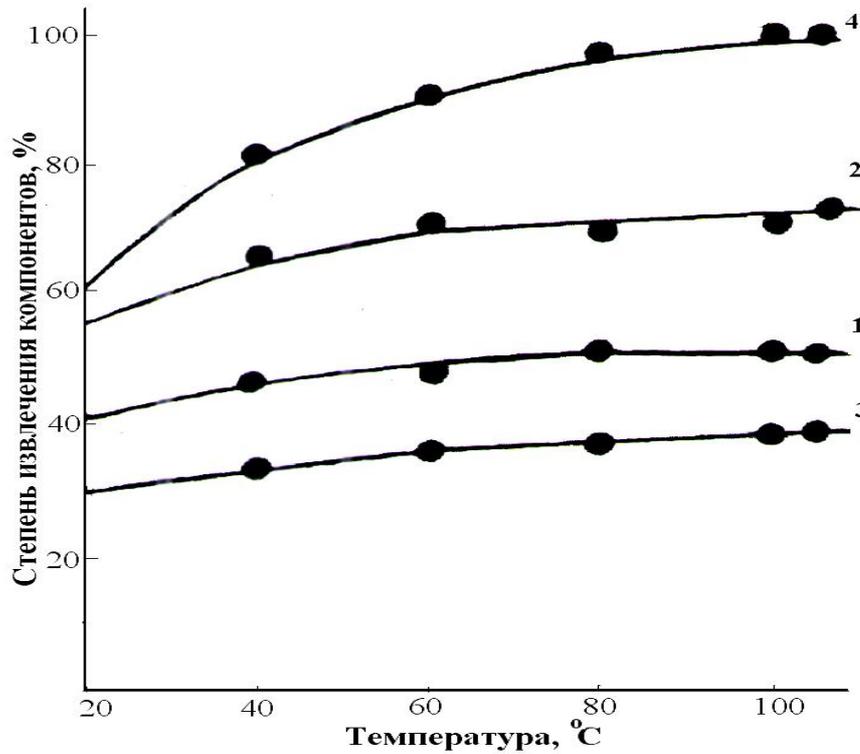


Рисунок 4.12 – Влияние температуры на степень извлечения компонентов: Al_2O_3 (1), Na_2O (2), K_2O (3), Fe_2O_3 (4) при солянокислотном разложении нефелиновых сиенитов месторождения Турпи

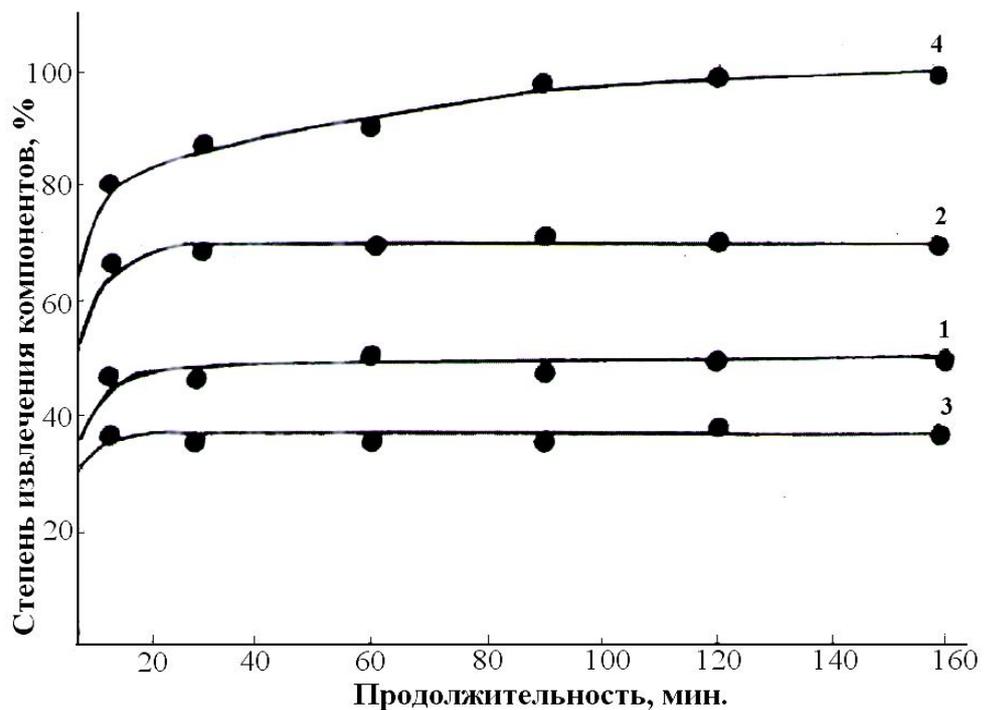


Рисунок 4.13 – Влияние продолжительности процесса на степень извлечения компонентов: Al_2O_3 (1), Na_2O (2), K_2O (3), Fe_2O_3 (4) при солянокислотном разложении нефелиновых сиенитов месторождения Турпи

Результаты исследования влияния концентрации соляной кислоты (рисунок 4.14) и ее дозировки (рисунок 4.15) показывают, что увеличение концентрации от 10 до 36% существенно изменяет степень вскрытия руды. Выявлено, что оптимальной концентрацией кислоты, вводимой в реакционную массу, является 20-25%.

На рисунке 4.14 показано, что дальнейшее увеличение концентрации соляной кислоты вызывает излом кривых вниз, кроме оксидов железа. Установлено, что наилучшей дозировкой кислоты по отношению к компонентам руды является ее стехиометрическое количество (рисунок 4.15).

С ростом концентрации кислоты до 20-25% извлечение оксидов в раствор возрастает (рисунок 4.14), после чего начинает снижаться (кроме оксидов железа) вследствие уменьшения отношения Ж:Т и увеличения вязкости пульпы, вызывающих, в свою очередь, снижение скорости диффузионного переноса ионов водорода к неразложившимся частицам сиенита.

Кроме того, использование концентрированных растворов затрудняет проведение последующего технологического процесса - фильтрования пульпы. Дальнейшее увеличение содержания кислоты в реакционной зоне существенного влияния на процесс разложения не оказывает (рисунок 4.14), но сильно снижает качество получаемого коагулянта, т.е. увеличивается его кислотность. Размер частиц сиенита в реакционной смеси не должен превышать 0,1-0,5 мм. В данной серии опытов неизменными факторами являлись температура - 98°C, продолжительность - 120 мин, концентрация кислоты - 20% - ная, дозировка кислоты - стехиометрическая, а изменялся лишь размер частиц исходной руды в пределах 0,1-2,5 мм (рисунок 4.16).

Выявлено, что руда, измельченная выше 0,5 мм, плохо вскрывается, особенно ее железосодержащая часть.

На основании выполненных исследований определены следующие рациональные условия процесса соляно-кислотной обработки нефелиновых сиенитов: температура 98-104°C; длительность процесса 120-150 мин; концентрация кислоты - 20-25%; дозировка кислоты стехиометрическая;

размер частиц исходной руды – 0,1-0,5 мм.

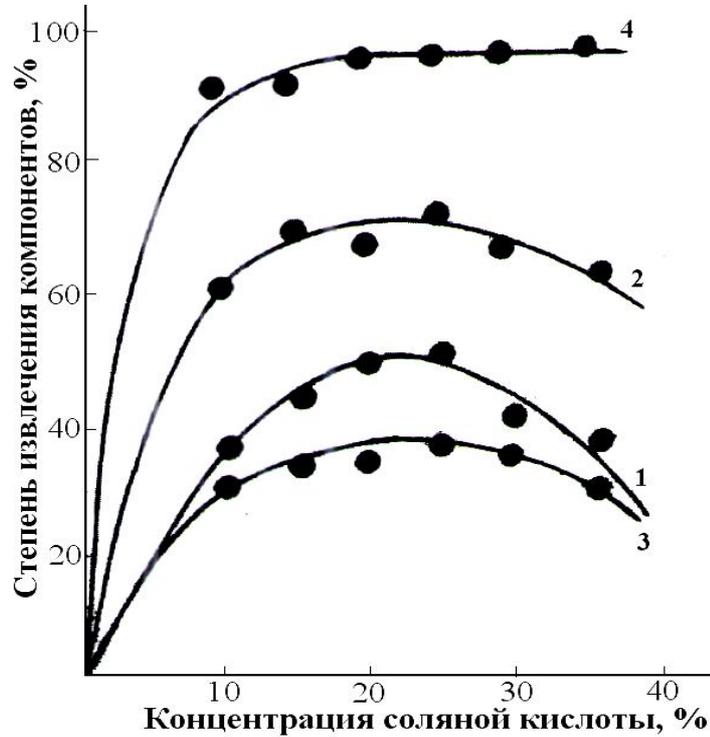


Рисунок 4.14 – Влияние концентрации соляной кислоты на степень извлечения компонентов: Al_2O_3 (1), Na_2O (2), K_2O (3), Fe_2O_3 (4)

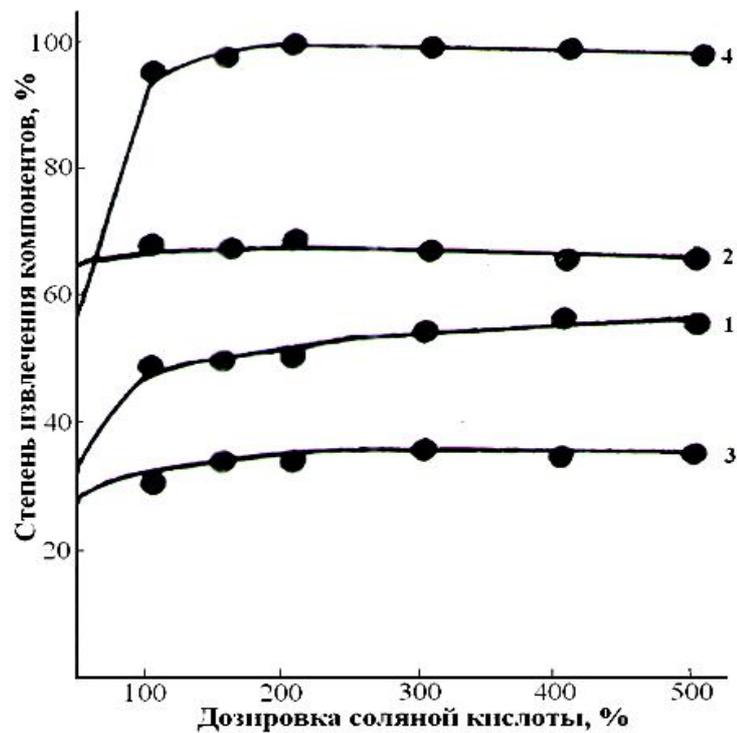


Рисунок 4.15 – Влияние дозировки соляной кислоты на степень извлечения компонентов: Al_2O_3 (1), Na_2O (2), K_2O (3), Fe_2O_3 (4)

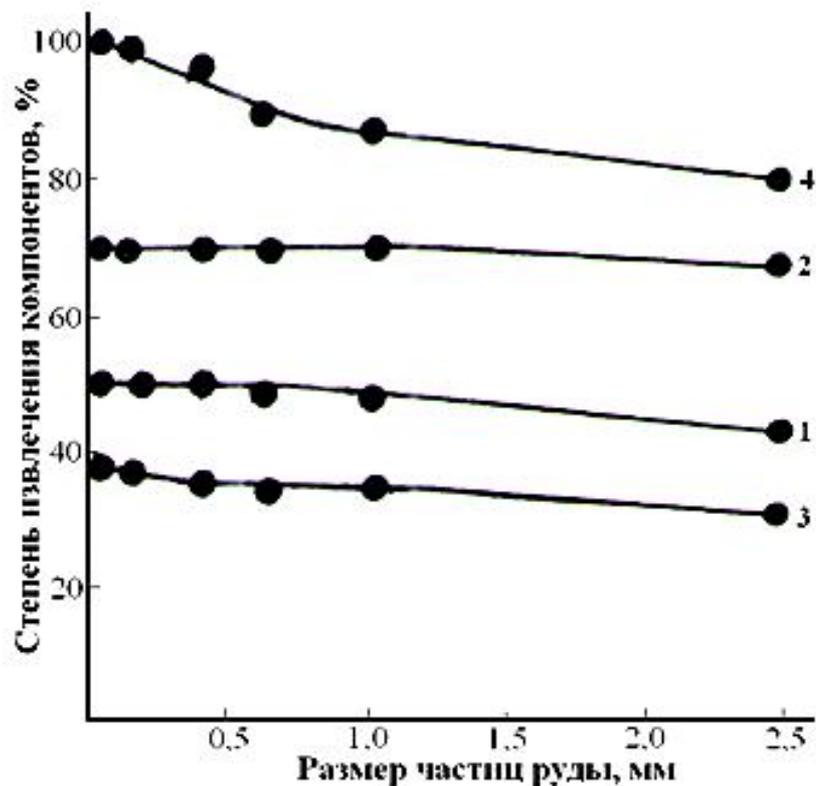


Рисунок 4.16 – Влияние размера частиц сиенита на степень извлечения компонентов: Al₂O₃(1), Na₂O (2), K₂O(3), Fe₂O₃ (4) при солянокислотном разложении

4.7.2. Солянокислотное разложение минералов нефелинового сиенита месторождения Турпи

Степень разложения алюминийсодержащего сырья кислотами определяет возможность их переработки с извлечением ценных продуктов и зависит прежде всего от минералогического состава. Зная минералогический состав породы и степень взаимодействия каждого минерала с кислотами при различных условиях, можно судить в целом о разложении сырья. Приведены результаты взаимодействий различных форм и соединений оксида алюминия (гиббсит, бемит, каолинит, муллит, корунд, α- глинозем, различные золы) с соляной кислотой, а изучено разложение основных минералов, входящих в состав алюминий содержащих пород (нефелин, алунит, биотит, альбит, микроклин, пирофиллит, серицит, магнетит, титаномагнетит, эргин) серной и азотной кислотами. Поведение минералов, входящих в состав нефелиновых сиенитов, в соляной кислоте в литературе отсутствует. Исследуемые

нефелиновые сиениты имеют следующий минералогический состав (в%): 20-26 -нефелина, 50-65 -полевых шпатов в виде смеси микроклина и альбита , 5-18- лепидомелана, разновидности биотита, и до 1- амфибола. Изучение взаимодействия указанных минералов с соляной кислотой при различных условиях обработки имеет важное научное и прикладное значение.

Нами изучена степень извлечения оксидов алюминия, железа, натрия и калия из минералов (А-нефелин, Б-амфибол, В-биотит, Г-полевые шпаты) соляно кислотной обработкой их в зависимости от температуры (рисунок 4.17), продолжительности (рисунок 4.18), и дозировки кислоты (рисунок 4.19).

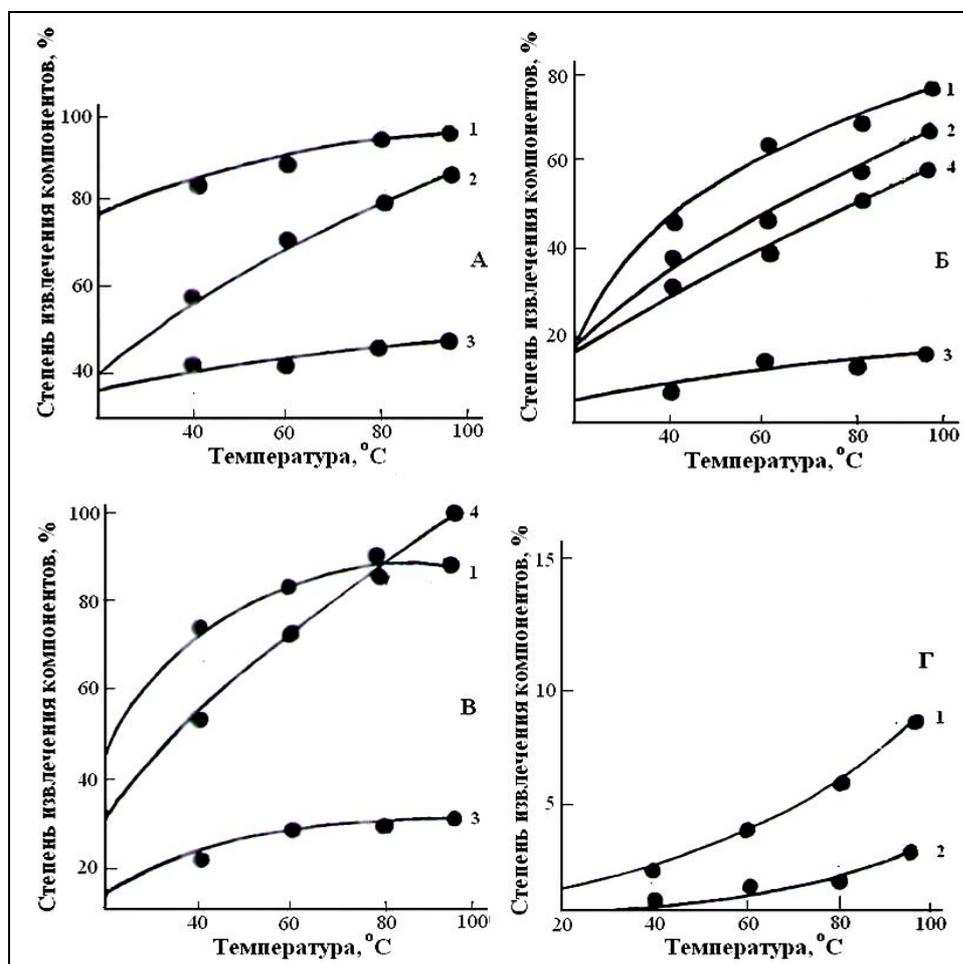


Рисунок 4.17 – Зависимость степени извлечения оксидов алюминия (1), натрия (2), калия (3) и железа (4) от температуры при солянокислотном разложении: А- нефелин, Б- амфибол, В-биотит, Г- полевые шпаты

Как видно из рисунков, наиболее полно разлагается нефелин, затем амфибол и биотит, медленнее - минералы полевых шпатов.

Анализ данных по растворению минералов в кислоте показывает (рисунок 4.17), что при 98°C быстрее и полнее извлекаются оксиды Al, Fe и Na из минералов нефелина, амфибола и биотита, а K₂O из этих минералов извлекается всего на 45,3; 18, и 28,6% соответственно. Что касается минералов полевых шпатов (смесь микроклина и альбита), то они очень плохо вскрываются при этих условиях. Так, например, из альбита перешло 8,2% глинозема и менее 5% оксида натрия, а отсутствие оксидов калия при этом свидетельствует о нерастворимости микроклина вообще.

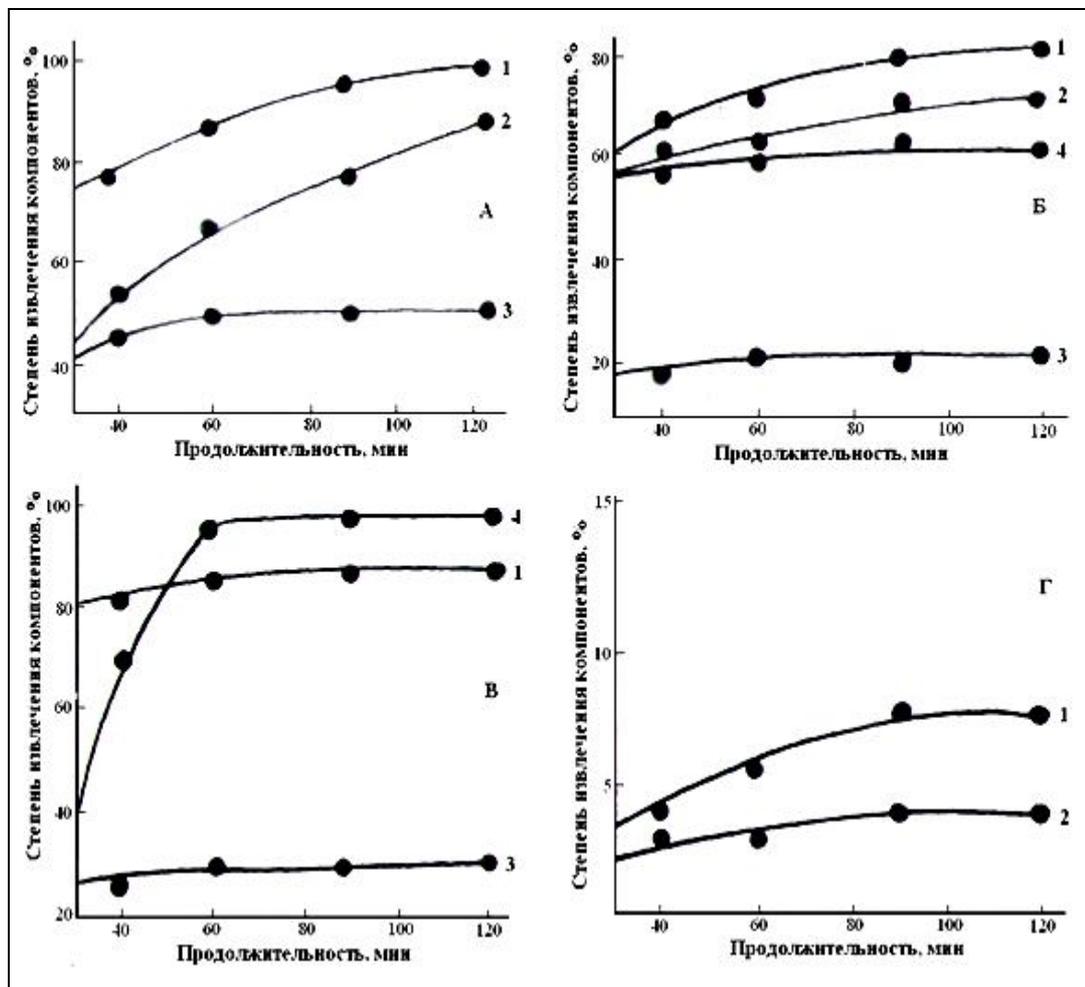


Рисунок 4.18 – Зависимость степени извлечения оксидов алюминия (1), натрия (2), калия (3) и железа (4) от продолжительности процесса солянокислотной обработки минералов: А-нефелин, Б-амфибол, В-биотит, Г-полевые шпаты

Кристаллооптическим и рентгеноструктурным анализами установлено, что при солянокислотном разложении альбит и микроклин никаких изменений не претерпевают. Биотит относится к группе слюд, широко распространенных в природе и входящих в состав алюминийсодержащих пород, например, нефелинов. Образец минерала в виде черных с красноватым оттенком зерен крупностью менее 0,5мм разлагался соляной кислотой в количестве 100-200% от стехиометрии с образованием солей алюминия, железа и калия.

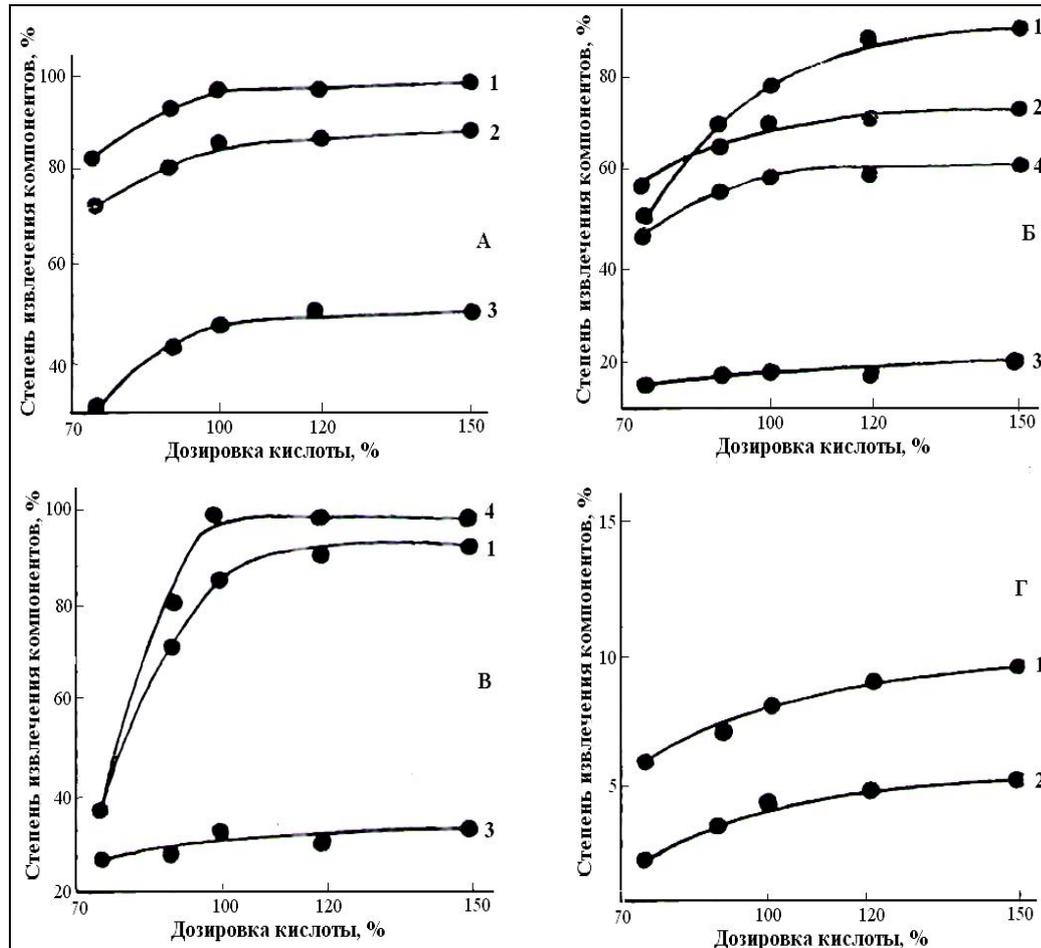


Рисунок 4.19 – Зависимость степени извлечения оксидов алюминия (1), натрия (2), калия (3) и железа (4), от дозировки соляной кислоты при обработке минералов: А-нефелин, Б-амфибол, В-биотит, Г-полевые шпаты

При температуре разложения 95-100°C в течение 1,5-2,0 час кислотой, имеющей концентрацию 20%, переведено в раствор 88-90% Al_2O_3 , 96-98% Fe_2O_3 , 28-30% K_2O т.е. биотит хорошо разлагается кислотами. При низкой температуре 20-40°C и дозировке соляной кислоты 70-90% от стехиометрии

разрушение биотита незначительно, с повышением температуры до 98°C наблюдается полное разрушение минерала, почти полное извлечение оксидов железа и алюминия в раствор.

Увеличение продолжительности процесса выше 60 мин (рисунок 4.18.) и дозировки соляной кислоты выше 110% от стехиометрии (рисунок 4.19) мало сказалось на степени разложения минералов.

Разработанный соляно кислотный способ переработки нефелиновых сиенитов основан на извлечении в мягких условиях легко вскрываемой части сырья в виды смеси хлоридов соответствующих элементов, которая применяется в качестве коагулянта для очистки воды или разделяется на отдельные целевые продукты, а нерастворимый твердый остаток (шлам), представляющий собой высококачественный полевошпатовый материал, выпускается в виде готового дефицитного продукта для фарфорофаянсовой промышленности.

4.8. Солянокислотное разложение механически активированных нефелиновых сиенитов

В настоящее время для промышленного получения глинозема перерабатывается Кольский нефелиновый концентрат, получаемый после обогащения апатит-нефелиновых руд хибинских месторождений и сибирские уртиты Кия-Шалтырского месторождения. Дальнейшее развитие глиноземного производства в значительной мере связано с использованием нефелин содержащего сырья из-за его распространенности, рентабельности комплексной переработки и возможности рационального размещения предприятий.

Среди щелочных алюмосиликатных пород Центральной Азии практическое значение имеют нефелиновые сиениты месторождения Турпи в Таджикистане.

Изучена зависимость степени извлечения алюминия в раствор соляной кислоты от ее концентрации и продолжительности механической активации нефелинового сиенита, поскольку ранее была показана высокая эффективность предварительного измельчения для повышения реакционной способности Кия-Шалтырской нефелиновой руды в процессах вскрытия. Механохимический эффект после обработки руды в энергонапряженной мельнице плане-тарного типа

обусловлен ростом ее удельной поверхности и главным образом деструкцией кристаллической решетки нефелина. Последняя включает разрушение дальнего порядка с переходом активированного продукта в рентгеноаморфное состояние, деформацию и разрыв межатомных связей щелочных металлов (Na, K) с кислородом, а также деформацию и разрыв связей между тетраэдрами кремнеалюмокислородного каркаса нефелина.

Из данных таблице 4.15 видно, что по сравнению с промышленно используемым сырьем нефелиновые сиениты Центральной Азии характеризуются худшим качеством: наименьшим содержанием оксида алюминия при наибольшем содержании диоксида кремния при мольном отношении $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$

Для идентификации минералов, входящих в состав сиенитов, использовали результаты рентгенофазового анализа, справочные данные и результаты работ. При расчете количественного минералогического состава сиенитов использовали идеальные кристаллохимические формулы минералов. Содержание нефелинов определяли по известной методике. Количество кальцита рассчитывали по содержанию CO_2 (1,72 мас.%). Критерием правильности расчета являлась удовлетворительная сходимость суммарного содержания оксидов Na_2O , K_2O , CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , распределенных между разными минералами, с их валовым количеством в сиените (таблица 4.15).

Как следует из данных таблице 4.16, суммарная доля высококремниевых минералов - альбита, микроклина и ортоклаза в составе сиенитов Турпи составляет около 60 масс.%. Следует отметить, что для биотита характерен совершенный изоморфизм Fe^{2+} и Mg^{2+} . В связи с этим, в кристаллохимической классификации минеральных видов для него выделены два подвида: Fe^{2+} - и Mg^{2+} -биотиты. В то же время, в определителе минералов магниевая форма рассматривается как самостоятельный минерал - лепидомелан. В нашем случае, атомное отношение Fe^{2+} - и Mg^{2+} равно ~ 6 , что свидетельствует о преобладании Fe^{2+} биотита.

По данным ситового и последующего рентгенофазового анализов, во всех фракциях с размерами частиц от 5 мм до 50 мкм присутствуют минералы, указанные в таблице 4.16.

Механическую обработку сиенита осуществляли в лабораторной планетарной мельнице модели АГ0-1Б в воздушной среде при массовом отношении загрузок образца и шаров 1:20 и центробежном ускорении, развиваемом шарами, 40 g и 60 g, где g - гравитационное ускорение.

Солянокислотное разложение образцов проводили при Ж:Т =20, температуре 363-368 К в течение 30 мин. Для сравнительной оценки реакционной способности активированных образцов в качестве эталонного использовали образец, измельченный в лабораторной механической ступке до полного прохождения через сито размером отверстий 50 мкм.

Таблица 4.15 - Химический состав нефелинсодержащего сырья

№ п/п	Компоненты	Содержание компонента в сырье (масс.%)		
		Кольский концентрат	Кия-шалтырские уртиты	Сиениты Турпи
	Потери при прокаливании	1,18	4,00	4,16
1	Na ₂ O	13,19	11,18	7,15
2	K ₂ O	6,88	2,82	5,95
3	MgO	0,33	1,13	0,56
4	KaO	1,49	8,02	4,96
5	Al ₂ O ₃	29,22	26,82	21,26
6	FeO	0,61	1,59	2,65
7	Fe ₂ O ₃	2,22	2,83	1,67
8	SiO ₂	43,87	39,36	50,25
9	TiO ₂	0,36	0,45	0,44
10	MnO	0,05	0,07	0,17
11	P ₂ O ₅	0,15	0,46	0,10
12	Cl ⁻	0,12	0,10	0,11
13	SO ²⁻ ₄	Не обнаружено	0,21	0,22
	Сумма	99,67	99,08	99,52
	Me ₂ O: Al ₂ O ₃	1,0	0,80	0,86
	SiO ₂ : Al ₂ O ₃	2,55	2,49	4,06

Солянокислотное разложение образцов проводили при Ж: Т =20, температуре 363-368 К в течение 30 мин. Для сравнительной оценки реакционной способности активированных образцов в качестве эталонного использовали образец,

измельченный в лабораторной механической ступке до полного прохождения через сито размером отверстий 50 мкм.

Таблица 4.16 - Минералогический состав нефелиновых сиенитов

месторождения Турпи

Минерал	Формула /6,7/	Содержание (масс.%)
Нефелин	$\text{Na}_3\text{K} [\text{Al SiO}_4]$	25,5
Альбит	$\text{Na} [\text{Al SiO}_3\text{O}_8]$	25,8
Ортоклаз	$\text{K} [\text{Al Si}_3\text{O}_8]$	35,1
Микроклин		
Биотит	$\text{K} [(\text{MgFe}^{2+})_3 (\text{AlFe}^{3+}) \text{Si}_3\text{O}_{10}] : (\text{OH}_2)$	6,9
Анортит	$\text{Ca} [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	4,6
Кальцит	CaCO_3	3,9
		98,3

Дифрактограммы, представленные на рисунке 4.20, иллюстрируют ход аморфизации структур минералов, входящих в состав сиенита. При ускорении, равном 60 г, для разрушения решетки слоистого биотита достаточно 5 мин, поскольку на рентгенограмме активированного образца исчезает самый интенсивный характерный рефлексбиотита $d= 1,01$ нм (рисунок 4.20, кривые а,б). Кристаллические решетки каркасных силикатов более устойчивы.

Рефлексы нефелина, не перекрываемые рефлексами других минералов, исчезают после 20-минутной активации (рисунок 4.20д), а на дифрактограммах практически рентгеноаморфных продуктов при $\tau_{\text{акт}} = 30$ мин. сохраняются реликты наиболее интенсивных характерных максимумов альбита, микроклина и ортоклаза (рисунок 4.20е, ж).

Варьирование концентрации раствора HCl от 2 до 7 г-экв/л при прочих равных условиях кислотной обработки эталонного образца показало, что степень извлечения алюминия в жидкую фазу изменяется в достаточно узком интервале от 45,3 до 50,4% при среднем значении $\alpha=48,3\pm 0,5\%$. По данным таблице 4.16 нетрудно рассчитать, что это количество близко к суммарной доле оксида алюминия 47,9% в составах кислоторастворимых минералов (нефелин, биотит, анортит) относительно общего количества Al_2O_3 в исследуемом сиените (табл. 4.15).

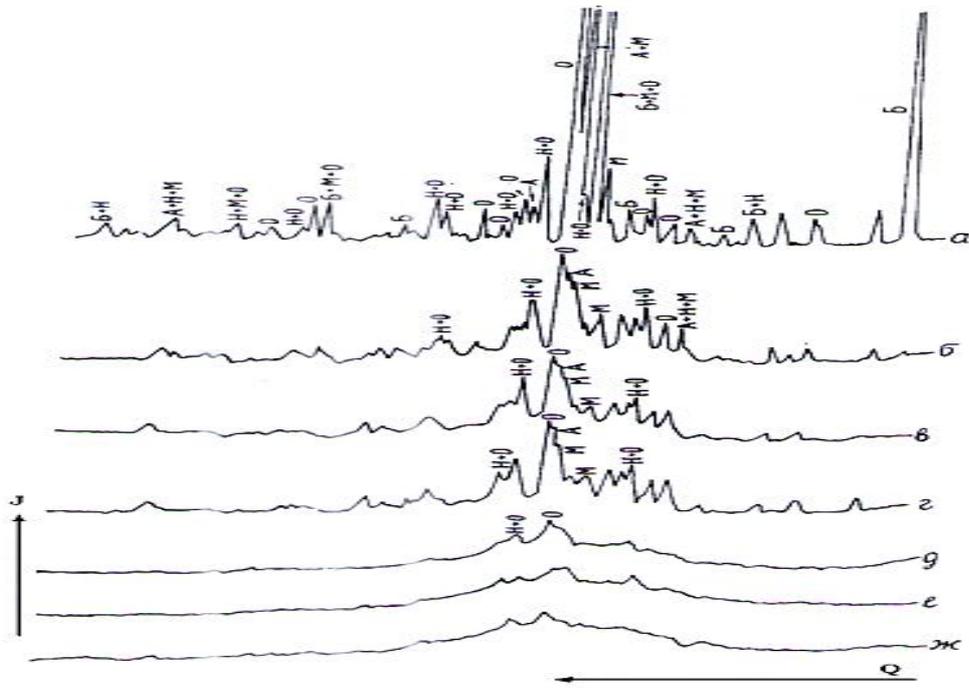


Рисунок 4.20 – Дифрактограммы нефелинового сиенита и продуктов его механической активации в планетарной мельнице: θ - угол рассеяния, J – интенсивность. А-альбит, Б - биотит, Н - нефелин, М - микроклин, О - ортоклаз. Ускорение: а - исходное, б, в, д, ж - 60 g; г, е, - 40g. Время активации (мин): б - 5; в - 10; г, д - 20; е, ж - 30

При прочих равных условиях концентрация соляной кислоты имеет существенное значение для разделения твердой и жидкой фаз после опыта.

Быстрое осаждение и хорошая фильтруемость осадка обеспечиваются при использовании 5-6 н растворов HCl даже при максимальной степени разложения активированных образцов, когда осадки примерно на 90 масс. % состоят из гидросиликагеля.

Результаты солянокислотного вскрытия не активированного сиенита Турпи и продуктов его механической активации приведены на рисунке 4.21. При центробежном ускорении 60g на операции механической обработки сиенита и применении 5-6 н растворов HCl максимальная степень извлечения алюминия достигается для рентгеноаморфного активированного продукта $\tau_{\text{акт}} = 30$ мин. (рис. 4.22) и составляет ~ 90-92% при меньшем центробежном ускорении, равном 40g, и остальных одинаковых условиях величина α снижается до 78%, а при

использовании менее концентрированных растворов кислоты (4,5-3,0 н HCl) – до 76-72%.

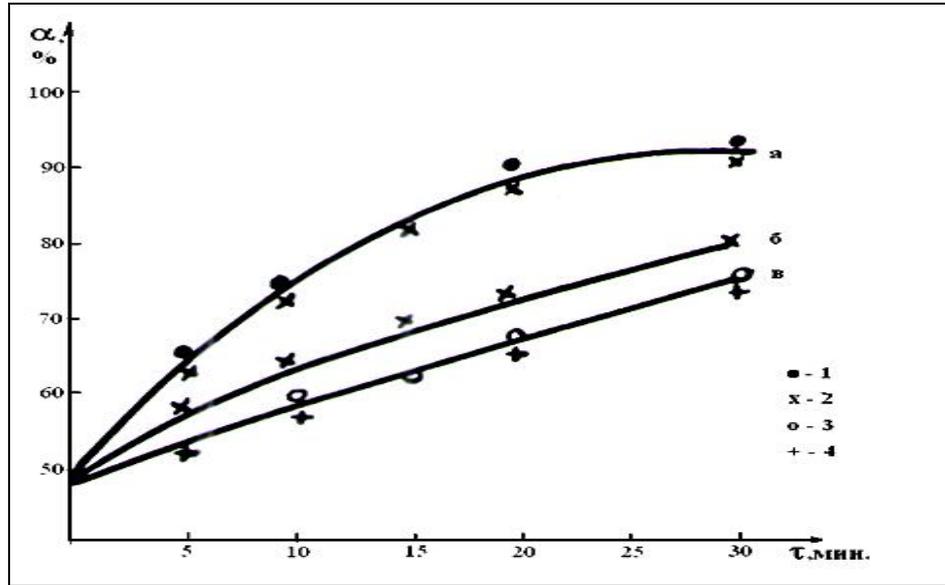


Рисунок 4.21 – Зависимость степени извлечения алюминия α (%) от продолжительности τ (мин) механической активации нефелинового сиенита и концентрации раствора соляной кислоты Центробежное ускорение: а -60g; б, в -40g.
Раствор HCl (н): 1 – 6; 2 -5; 3-4,5; 4-3

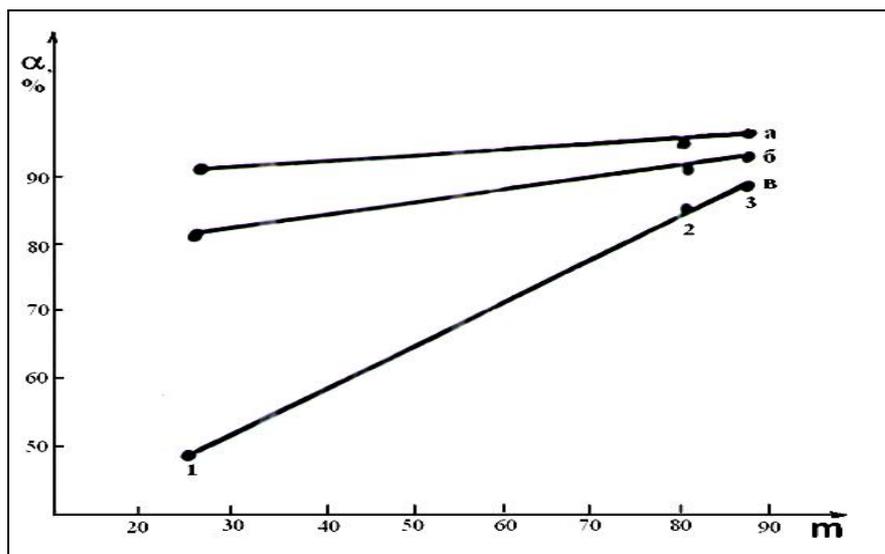


Рисунок 4.22 – Зависимость степени извлечения алюминия α (%) в раствор соляной кислоты (6н HCl) от содержания нефелина в сырье m (масс. %) из сиенита (1) кияшалтырской руды (2), Кольского концентрата (3). Продукт: а, б –механической активации, в – без активации. Центробежное ускорение (g): а – 60, б – 40

Из сравнения хода зависимостей на рисунке 4.21 следует, что величина центробежного ускорения, развиваемого мелющими шарами, играет большую роль, чем концентрация кислоты при гидрохимической обработке активированного продукта. Можно полагать, что в более жестких условиях механической активации сиенита (60g) достигаются более глубокие структурные нарушения кристаллических решеток минералов, входящих в его состав.

Вслучае рентгеноаморфных активированных образцов (рис. 4.20е, ж), когда в решетках, минералогических составляющих сиенита разрушен дальний порядок, разница в значениях α (рис. 4.21а, б) обусловлена разной степенью деформации и разрыва связей алюминия с его ближайшим кислородным окружением, в том числе связей Al-O и Si-O-Al в каркасах минералов, труднорастворимых в кислотах.

Известно, что при кислотном разложении нефелинсодержащего сырья степень извлечения зависит от содержания кислоторастворимых составляющих, в первую очередь, нефелина. Из данных рисунка 4.22 видно, что для изученных нами проб нефелиновых сиенитов Турпи, Кия-шалтырской руды и Кольского нефелинового концентрата наблюдается линейная корреляция между количеством нефелина и величиной α . Предварительная механическая активация сиенитов, которые относятся к низкокачественному глиноземсодержащему сырью, существенно сокращает разницу ($\Delta\alpha$) в извлечении алюминия между ними и промышленно используемыми видами сырья. Так, для неактивированных сиенита и кольского концентрата $\Delta\alpha$ составляет около 40%, а для продуктов их механической активации при ускорении 60 g и $\alpha_{\text{акт}} = 30$ мин - всего лишь 6,5% (рисунок 4.22а, в).

Известно также, что в структурах алюмосиликатных минералов ионные межатомные связи Na-O, K-O обладают меньшей энергетической прочностью, чем более ковалентные связи Al-O, Si-O и Si-O-Al. В связи с этим, для активированных образцов при высокой степени извлечения достигается высокая степень извлечения щелочных металлов. В таблице 4.17 приведены соответствующие данные для рентгеноаморфных продуктов механической активации вышеуказанных видов нефелинсодержащего сырья полученные в результате их разложения 5-6 н растворами соляной кислоты при температуре 263-268K и продолжительности гидрохимической обработки 30 мин.

Наряду с целевыми металлами (Na, K, Al) в раствор переходит железо,

содержащееся в сиените, а также намол железа со стенок барабана от мелющих шаров.

Таблица 4.17 - Извлечение щелочных металлов и алюминия в раствор при солянокислотном разложении механически активированного нефелин-содержащего сырья

Вид сырья	Ускорение, (g)	Степень извлечения компонентов, %		
		Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃
Сиенит Турпи	40	91,1	82,2	81,8
Кия-шалтырская	60	100	92,5	91,5
руда	40	100	100	92,7
Кольский	60	100	100	95,1
концентрат	40	100	100	95,2
	60	100	100	97,7

4.9. Исследование фильтруемости солянокислых пульп

При переработке нефелиновых сиенитов соляно кислотным методом разделение твердой и жидкой фаз после разложения сырья трудоемко и длительно, что объясняется высокой дисперсностью твердых частиц, значительной вязкостью и плотностью солянокислых растворов хлоридов соответствующих компонентов. Определение оптимальных условий разделения твердой и жидкой фаз неразрывно связано с осуществлением других технологических операций, и в первую очередь с кислотной обработкой, т.к. полученная пульпа после кислотного разложения подвергается отстаиванию или фильтрации. Скорость этих процессов характеризуется физико-химическими свойствами дисперсной фазы. Длительное отстаивание пульпы при различных температурах и применение осадителей – флокулянтов, таких, как поли акриламид, крахмал, жидкое стекло, винный камень и гранатовые корки, положительных результатов по разделению не дали. Поэтому разделение пульпы проводилось фильтрованием.

Нами исследовано влияние разности давления, температуры, пульпы, высоты слоя осадка на скорость фильтрования. В качестве фильтровальной перегородки применяли перхлорвиниловую ткань. Поверхность фильтрования составляла 63,6 см². При увеличении разности давления наблюдается максимум скорости фильтрования при $p = 0,8$ атм., следовательно, осадок

состоит из частиц, обладающих большой способностью к деформации, поэтому фильтрование проводили при $P \leq 0,8$ атм. С повышением температуры пульпы от 20 до 90⁰С скорость фильтрования увеличивается примерно в 10 раз вследствие понижения вязкости и плотности раствора. В последующих опытах температура поддерживалась равной 90⁰С и перепад давлений - 0,8 атм. С увеличением высоты слоя осадка от 1,0 до 3,0 скорость фильтрования уменьшалась примерно в 2 раза (таблица 4.18).

На основании выполненных исследований выявлены оптимальные условия процесса разделения жидкой и твердой фаз нефелиновых пульп после соляно кислотного разложения: температура 90⁰С, Ж: Т= (4,5-8):1; высота слоя осадка -2-3 см; разность давления 0,8 атм.

Условия получения пульпы и характеристика ее при разделении представлены в таблице 4.19. Плотность и вязкость солянокислых растворов определяли в зависимости от дозировки кислоты и температуры (таблица 4.20).

Таблица 4.18 – Зависимость производительности фильтра от температуры, разложения в системе и высоты слоя осадка

№ опыта	Температура фильтрования, °С	Разложение в системе атм.	Высота слоя осадка на фильтре, см	Удельная производительность по раствору м ³ час
1	20	0,8	2,3	0,12
2	40	0,8	2,3	0,22
3	60	0,8	2,3	0,35
4	80	0,8	2,3	0,37
5	90	0,8	2,3	0,38
6	20	0,20	2,4	0,092
7	20	0,50	2,4	0,110
8	20	0,60	2,4	0,112
9	20	0,70	2,4	0,120
10	20	0,75	2,4	0,122
11	20	0,80	2,4	0,125
12	20	0,85	2,4	0,121
13	20	0,90	2,4	0,121
14	20	0,8	1,0	0,240
15	20	0,8	2,0	0,146
16	20	0,8	3,0	0,113

Таблица 4.19 - Условия получения пульпы и характеристика ее при разделении

№ п/п	Условия обработки сырья кислотой				Характеристик а разделения пульпы		Фильтрат р-р коагулянтов		Промвода №1		Промвода №2		Промвода №3		Характеристика ПШМ		
	Масса	Объем 20%-ной кислоты, мл	дозировка кислоты, %	Применяемая соляная кислота	Уд. Произв-ть фильтрования при 80° С м ³ /м ² час	Высота слоя осадка, см	Объем, мл	Хим. состав Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ г/л	Объем, мл	Хим. состав Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ г/л	Объем, мл	Хим состав Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ г/л	Объем, мл	Хим. состав Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ г/л	Масса влажного осадка,	Масса сухого осадка,	Влажность осадка, %
1	100	400	120	абгаз	0,830	2,6	120	<u>27,8</u> 7,9	1100	<u>7,2</u> 1,1	-	-	-	-	218,2	68,2	68,8
2	100	333	100	абгаз	0,333	2,9	97	<u>26,9</u> 5,8	204	<u>14,025</u> 2,27	250	<u>9,89</u> 1,097	500	<u>2,54</u> 0,578	219,5	56,25	74,3
3	100	333	100	реак	0,246	2,9	103	<u>27,03</u> 5,4	175	<u>17,85</u> 2,314	250	<u>9,435</u> 1,277	735	<u>6,77</u> 73	222,12	59,37	73
4	100	300	90	абгаз	0,206	2,6	103	<u>28,8</u> 5,2	1200	<u>6,75</u> 1,3	-	-	-	1,52	220,5	68,15	69,1
5	100	267	80	реак	0,153	2,6	60	<u>25,24</u> 5,4	900	<u>11,475</u> 1,416	-	-	-	-	217,15	65,45	69,9
6	100	201,7	60	абгаз	0,034	2,9	38	<u>23,84</u> 5,6	90	<u>8,92</u> 1,077	-	-	-	-	201,75	64,25	68,5

Таблица 4.20 – Зависимость плотности и вязкости солянокислых растворов от температуры

№№ п/п	Солянокислый раствор	Температура, °С	Время течения жидкости, сек	Плотность, кг/м ³	Вязкость, м ² /сек.
1	Раствор, полученный при дозировке реактивной кислоты -60%	20	73	1177	2,836
		50	43	1163	1,600
		70	32	1156	1,143
		90	26,5	1147	0,940
2	Раствор, полученный при дозировке реактивной кислоты 90%	20	67,5	1179	2,3
		50	40	1164	1,340
		70	31	1150	1,069
		90	25,5	1141	0,873
3	Раствор, полученный при дозировке реактивной кислоты 100%	20	65,5	1170	2,370
		50	39	1158	1,400
		70	31	1160	1,111
		90	25	1149	0,887
4	Раствор, полученный при дозировке реактивной кислоты 100%	20	66,5	1147	1,86
		50	35	1135	1,191
		70	27	1124	0,910
		90	24,5	1115	0,819
5	Раствор, полученный при дозировке реактивной кислоты 150%	20	55,6	1151	1,88
		50	35	1135	1,191
		70	27,5	1127	0,930
		90	24,5	1118	0,822
6	Раствор, полученный при дозировке реактивной кислоты 60%	20	78	1177	2,836
		50	44	1163	1,600
		70	32	1156	1,143
		90	26,5	1147	0,940
7	Раствор, полученный при дозировке реактивной кислоты 60%	20	67,5	1173	2,450
		50	39,5	1161	1,417
		70	31	1153	1,104
		90	25	1141	0,881

4.10. Физико-химическое исследование продуктов солянокислотного разложения нефелиновых сиенитов

Исследование физико-химических свойств продуктов, полученных соляно кислотным разложением нефелиновых сиенитов, проводили силикатным, рентгенографическим, кристаллооптическим и дифференциально-силикатным методами анализа.

В таблице 4.21 приведены результаты химического анализа шламов некоторых из опытов. Нами исследование свойств нефелиновых сиенитов и твердых продуктов послекислотного разложения проводилось также комплексным кристаллооптическим методом, на основе результатов которого рассчитан минералогический состав исходного сырья месторождения Турпи, %: нефелин-20,5; альбит-4,1; микроклин– 64,7; биотит- 6,4; кальцит- 4,0.

Макроскопически исследуемый объект представляет собой среднезернистую серую породу с включениями черного цвета, под микроскопом основные породообразующие минералы - калишпаты наблюдаются в виде крупных и мелких зерен неправильной формы, для большинства из них характерно образование простых двойников и пертитов самой разнообразной формы. Нефелин представлен небольшими зернами таблитчатой формы, минерал одноосный, с прямым угасанием, с несовершенной спайностью. На фоне большого количества зерен калишпатов выделялись единичные зерна альбита с ярко выраженными полисинтетическими двойниками в основном таблитчатой формы, явно отличающиеся от калишпатов большим показателем преломления. Биотит представлен в виде зерен неправильной формы с ромбической спайностью и двойниками по линии спайности.

Кристаллооптические исследования шламов показали, что уже при 18°C кальцит разрушается полностью, для разложения нефелина необходима более высокая температура. Биотит разлагается наполовину при 60°C, увеличение температуры до 105°C при концентрации соляной кислоты 20% ном и продолжительности 120 мин ведет к дальнейшему разложению биотита. Максимальное разложение биотита достигается при использовании 36,2-ном соляной кислоты и 98°C.

Таблица 4.21 - Химический состав шламов после соляно кислотного разложения сырья

Концентр. соляной кислоты, масс. %	Продолжительность обработки, мин	Темпер., °С	Химический состав, %				
			Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
20	120	18	17,1	3,2	72,2	6,1	3,7
20	120	105	15,6	0,2	74,1	5,8	2,0
10	120	98	19,7	0,9	76,7	6,5	3,5
36,2	120	98	14,9	0,0	72,8	6,0	3,3
20	15	98	16,1	1,7	74,8	5,8	2,8
20	60	98	15,7	0,9	76,9	6,1	2,7

Дифференциально-термическое исследование этих же образцов подтвердило данные кристаллооптического анализа:

- во-первых, эндозэффект разложения кальцита (975°С) присутствует только в исходном сиените;

- во-вторых, четко выраженный при 1000-1100°С эффект перекристаллизации низкотемпературного нефелина в высокотемпературный α - карнегиит во всех обработанных образцах отсутствует;

- в-третьих, четко выраженный эффект окисления трехвалентного железа в интервале температур 500-700°С становится менее четким в виде ступени вобработанных образцах и после обработки нефелиновых сиенитов концентрированной соляной кислотой 36,2% - отсутствует (рисунок 4.23).

Рентгенофазовый анализ исследуемых продуктов выполнялся на дифрактометре ДРОН-2 по методу "порошка" от плоской поверхности образца, запрессованного в кювете. Использовалось излучение $\text{CuK}\alpha$ (фильтр никелевый). Запись Дифрактограммы проводилась в интервале углов 4-400° со скоростью вращения 1-2°/мин при $U = 40$ кВ, $I=20$ мА.

Ярко выраженные линии нефелина и кальцита у исходного нефелинового сиенита совершенно отсутствуют во всех обработанных образцах (рисунок 4.24).

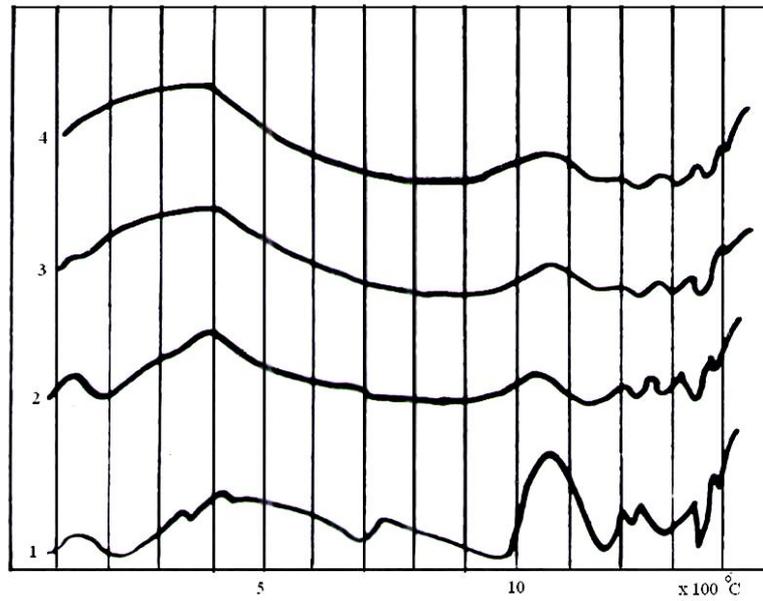


Рисунок 4.23 – Термограммы исходных (1) нефелиновых сиенитов Турпи и обработанных в течение 120 мин., 20 (2,3) и 36,2% (4) HCl при $T^{\circ}\text{C}$: (2) – 18; (3) – 105; (4) – 98

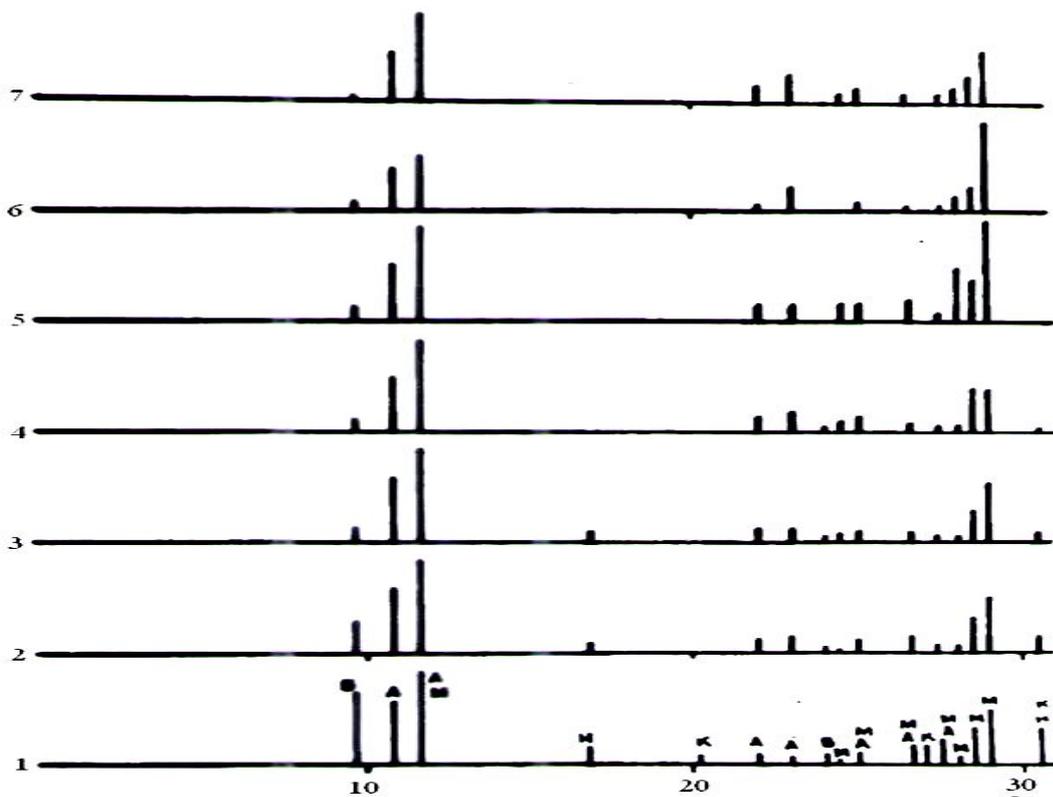


Рисунок 4.24 – Штрихдиаграммы исходных (1) нефелиновых Турпи и обработанных в течение 120(2-4,6,7) и 60 (5) мин. 10 (4), 20 (2,3,5,6) и 36,2% (7) HCl. $T^{\circ}\text{C}$: 2-18; 3-5,7- 98; 6 -105. М-микроклин, А-альбит, Н- нефелин, Б-биотит, К-кальцит

Интенсивность линии биотита на большом угле отражения (4°C) уменьшается в два раза для образцов, обработанных при комнатной, и в четыре раза для образцов, обработанных при более высоких температурах. При более жестких условиях этот минерал разлагается лучше, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности данной линии.

Однако полного разложения биотита не достигается, на что указывает совсем небольшой пик даже у образца, обработанного 36,2% соляной кислотой, что говорит о незначительных количествах биотита.

Таким образом, в результате обработки нефелиновых сиенитов 20%-ной соляной кислотой при 98°C в течение 2 часов получается материал, химический и минералогический состав которого соответствуют действующим ГОСТ-7030-75 на полевые шпаты фарфорово-фаянсовой промышленности и позволяет использовать его в этом качестве.

4.11. Технологическая схема переработки нефелиновых сиенитов кислотным способом

Нами разработаны два способа комплексной переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи: солянокислотный и хлорный. Сущность обоих способов заключается в получении смеси хлоридов, составляющих компонентов и ее разделение на отдельные продукты.

На рисунке 4.25 представлена принципиальная технологическая схема соляно кислотного способа переработки нефелиновых сиенитов. Способ включает в себя следующие основные стадии: выщелачивание, разделение пульпы, выпаривание и кристаллизацию смеси хлоридов, далее процесс идет по технологической схеме, изображенной на рисунке 4.25, при соляно кислотном разложении сиенитов извлекается практически все имеющееся в руде железо и около 50% глинозема. Нерастворимая в кислоте часть состоит в основном из полевошпатовых минералов (микроклин и альбит) и свободного кремнезема. После разделения пульпы раствор выпаривается до получения кристаллической смеси хлоридов алюминия, натрия, калия и железа, которая может быть разделена на отдельные продукты (рисунок 4.25).

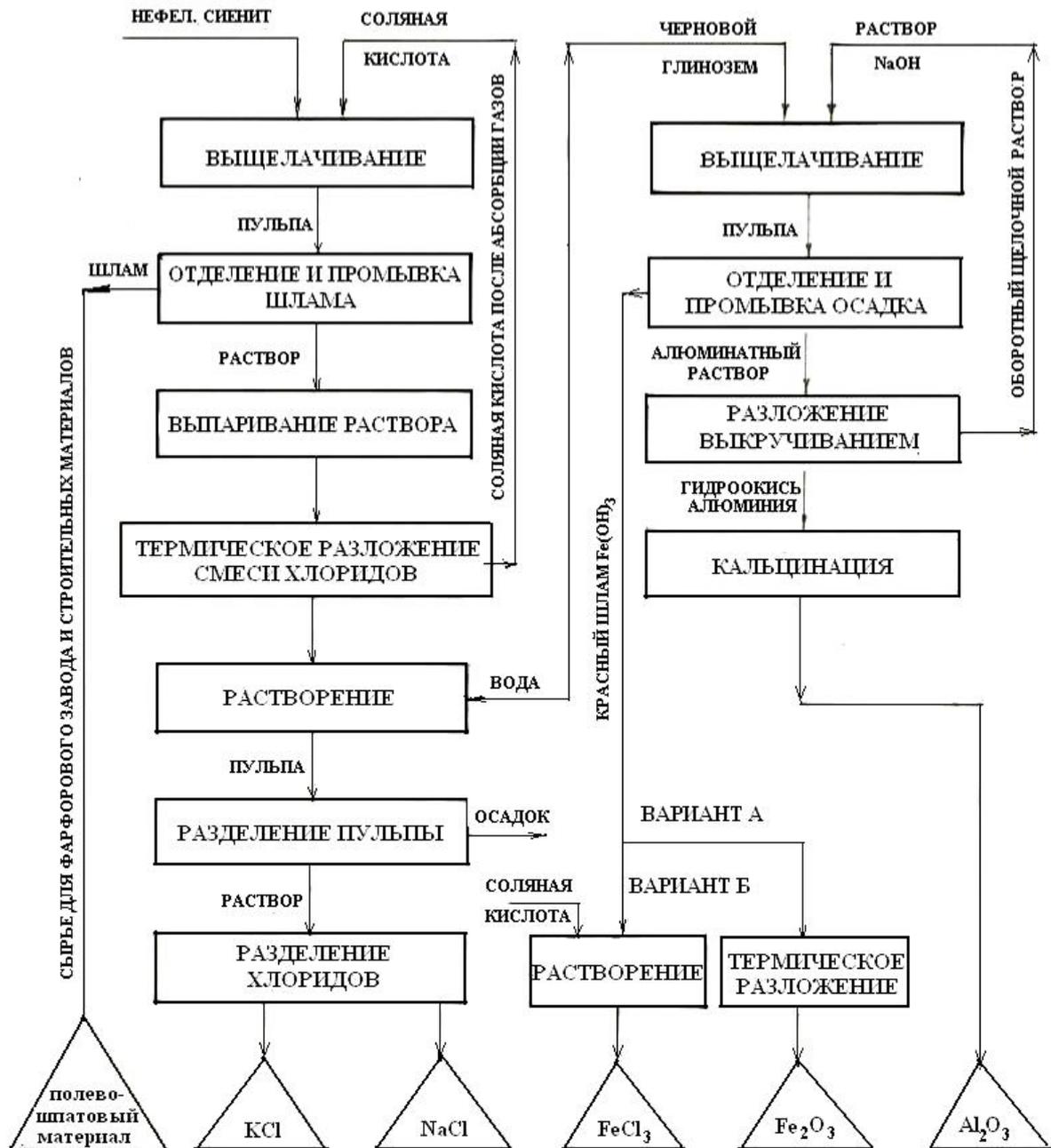


Рисунок 4.25 – Принципиальная технологическая схема комплексной переработки нефелиновых сиенитов солянокислотным способом

Основным недостатком солянокислотного способа разложения нефелиновых сиенитов является неполное вскрытие руды. Однако нерастворимая в кислоте часть, представляющая собой смесь полевошпатовых минералов и свободного кремнезема, является качественным сырьем для производства фарфора. Раствор, полученный в результате солянокислотного разложения нефелиновых сиенитов, испытан в качестве

коагулянта и представляет собой алюмо-железо-содержащую смесь, по своему коагулирующему действию превосходящую сернокислый алюминий.

В условиях нашей республики применение кислотной технологии переработки нефелиновых сиенитов может дать большой экономический эффект. Наличие большого количества кислотных отходов соляной кислоты на ПО «Таджикхимпром» (г. Яван), а также применение в целях их нейтрализации ценного продукта – известкового молока, делают перспективным налаживание технологического процесса переработки нефелинового сырья кислотным способом на вышеназванном предприятии. Шлам, полученный после солянокислотной переработки, успешно испытан в качестве сырья на фарфоровом заводе г. Турсунзаде, который в настоящее время работает на привозном сырье (акт прилагается). Вовлечение в промышленную переработку нефелиновых сиенитов месторождения Турпи позволит уменьшить затраты на транспортировку глинозема, калийных удобрений и полевошпатовых материалов из других регионов страны в Таджикистан, поскольку данное месторождение и вышеназванные промышленные предприятия расположены на территории одного производственного комплекса.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ НА ВСКРЫВАЕМОСТЬ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТУРПИ И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ [8, 33, 36, 42, 57-66, 74-А]

5.1. Влияние фторсодержащих отходов на вскрываемость нефелиновых сиенитов

При организации малоотходных и безотходных производств большое значение имеет их комбинирование и межотраслевое кооперирование на базе комплексной переработки сырья и утилизации отходов. Целью настоящей работы являлась разработка основ рациональной технологии переработки нефелиновых сиенитов Таджикистана, для чего были изучены различные варианты с использованием различных восстановителей, в том числе AlF_3 , которые являются отходами хлорорганического производства. Нами было изучено спекание нефелиновых сиенитов с AlF_3 в зависимости от температуры (таблица 5.1а). Как видно, зависимость выхода Al_2O_3 объясняется тем, что при повышении температуры взаимодействие между компонентами возрастает, и извлечение основных компонентов достигает следующих величин: Al_2O_3 - 98,5; Fe_2O_3 – 99,8; Na_2O -89,9; K_2O – 78,3. Дальнейшее повышение температуры спекания не даёт значительных результатов.

Зависимость степени извлечения оксидов алюминия, железа, натрия и калия от дозировки AlF_3 представлена в таблице 5.1б. Дозировку производили от 0,1 до 0,3 гр. Как видно из таблицы, при повышении дозировки степень извлечения оксидов Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O возрастает, при этом оптимальная температура была найдена равной $500^{\circ}C$.

С увеличением длительности спекания от 30 мин до 240мин (таблицы 5.1-5.3) при $500^{\circ}C$ извлечение Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O соответственно возрастает от 18,4 до 99,1% от 22,6 до 99,6%, при этом степень извлечения K_2O почти мало зависит от длительности процесса спекания до 49,1 мин. При дальнейшем увеличении длительности процесса, извлечение этих компонентов

изменяется незначительно. Для максимального извлечения полезных компонентов достаточно 3-4-х часовой обработки исходного сиенита.

Таким образом, в результате выполненных исследований исходных нефелиновых сиенитов с отходами производства можно принять следующие условия процесса: температура спекания 500°C ; дозировка 0,3 гр. на 1 гр сиенита, продолжительность 180-240 мин., размер частиц 0,063мм.

Таблица 5.1– Зависимость извлечения основных компонентов от температуры спекания нефелинового сиенита с отходами производства

№	Темпер. спекания $^{\circ}\text{C}$	Продолж. спекания, мин.	Темпер. выщел., $^{\circ}\text{C}$	Время выщел., мин.	Степень извлечения компонентов в раствор, %			
					Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O
1	50	180	98	60	20,4	34,3	28,5	18,3
2	100	180	98	60	40,94	48,63	30,91	23,2
3	200	180	98	60	63,7	62,8	35,2	29,8
4	300	180	98	60	71,8	72,7	48,3	32,6
5	400	180	98	60	81,9	99,8	60,9	56,1
6	500	180	98	60	98,5	99,8	89,9	78,3

Таблица 5.2 – Зависимость степени извлечения оксидов алюминия, железа, натрия и калия от дозировки AlF_3

№	Дозиров. AlF_3 , в %	Продолж. спекания, мин	Темпер. выщел., $^{\circ}\text{C}$	Время выщел., мин	Степень извлечения компонентов в раствор %			
					Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O
1	5,0	120	98	60	80,5	94,37	42,59	38,1
2	6,0	120	98	60	91,7	98,6	50,6	40,9
3	8,0	120	98	60	96,9	99,4	54,7	42,1
4	9,0	120	98	60	46,2	57,8	29,4	19,3
5	10,0	120	98	60	99,4	99,6	56,2	47,1

В связи с общей тенденцией развития сырьевой базы глиноземного производства, когда в сферу промышленной переработки вовлекаются сложные по минералогическому и химическому составу алюминий содержащие руды, большое внимание уделяется разработке новых комбинированных способов получения глинозема, проблемам использования отходов производства, повышения комплексности использования сырья.

Таблица 5.3 – Зависимость степени извлечения оксидов алюминия, железа, натрия и калия от длительности спекания

№	Продолж. спекания мин	Дозиров. AlF_3 в%	Темпер. выщел., °С	Темпер. спекания, °С	Степень извлечения компонентов в раствор%			
					Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O
1	30	10,0	98	500	18,4	22,6	16,7	12,1
2	60	10,0	98	500	32,6	40,1	29,4	26,3
3	90	10,0	98	500	67,8	77,8	36,1	30,2
4	120	10,0	98	500	89,1	91,4	47,2	42,2
5	180	10,0	98	500	98,9	99,5	55,8	48,3
6	240	10,0	98	500	99,6	99,9	56,2	49,1

5.2. Переработка нефелиновых сиенитов спекательным способом

Нефелиновые сиениты месторождения Турпи по минералогическому составу представлены лепидомелановым, лепидомелан-амфиболовым, либнеритовым, канкринитовым и переходными разновидностями. Характерной особенностью этих руд является низкое содержание оксида алюминия и высокое оксидов кремния, железа и других примесей. Экономически эффективную переработку этих сиенитов щелочным способом Байера осуществлять невыгодно. По химическому и минералогическому составу нефелиновые сиениты являются комплексным сырьем, из которого можно получить ценные продукты: глинозем, соду, поташ, калийные удобрения, цемент, коагулянт, жидкое стекло, полевошпатовый материал для производства фарфора и др.

В настоящее время существуют несколько способов переработки высококремнистых алюминиевых руд. щелочный, кислотный, хлорный, комбинированный, спекательный и др.

Как известно, способ спекания может применяться к любому высококремнистому алюминиевому сырью. Поэтому проведены исследования нефелиновых сиенитов месторождения Турпи на предмет извлечения глинозема способом спекания.

Исследуемые руды имеют примерно следующий химический состав, %
 21,5-22,6 - Al_2O_3 ; 52,7-53,9 - SiO_2 ; 4,9-5,6 - $Fe_2 O_3$; 4,9-5,0 - $Na_2 O$; 6,1-7,6 - $K_2 O$; 2,5 -3,5 - CaO и прочие примеси.

Ранее были изучены переработки нефелиновых сиенитов, кислотным, хлорным и спекательный методами с использованием фторсодержащих отходов хлорорганического производства с получением коагулянтов, глинозема, полевошпатового материала для производства фарфора и др. продуктов.

Изучены процессы извлечения глинозема из указанного сырья способом спекания с добавками-кальцинированной соды, флюорита и угля. Найдены оптимальные технологические параметры: влияние температуры и продолжительности процесса спекания компонентов на извлечение Al_2O_3 из состава спека. На рисунке 5.1 представлены результаты исследования влияния температуры (а) и продолжительности процесса спекания (б) на степень извлечения Al_2O_3 из состава руды. В интервале температур $700-950^{\circ}C$ степень извлечения оксида алюминия возрастает от 20 до 92,8%. При увеличении продолжительности процесса спекания от 60 до 90 мин и повышения температуры скорость взаимодействия веществ, находящихся в составе шихты, возрастает. Как видно из полученных результатов, повышение температуры выше $960^{\circ}C$ нецелесообразно.

Далее изучили зависимости степени извлечения Al_2O_3 из состава шихты (рисунок 5.2) массового соотношения компонентов. Нефелиновый сиенит (Na, K) $AlSiO_4$: Na_2CO_3 : CaF_2 :C =1:1,5 :2,5: 0,2.

Как видно, уменьшение и увеличение количество добавки CaF_2 в шихте приводит к снижению извлечения Al_2O_3 и происходит неполное образование фтористых солей в процессе спекания. При этом наличие флюорита в шихте способствует для образования нерастворимого двукальциевого силиката, который является источником фтора для образования фторсолей. При изучении физико-химического состава добавляемых компонентов выявлено, что полученный спек имеет сложный химический и фазовый состав основными составляющими соединениями которого являются: Na_2O .

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$; $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ и NaF .

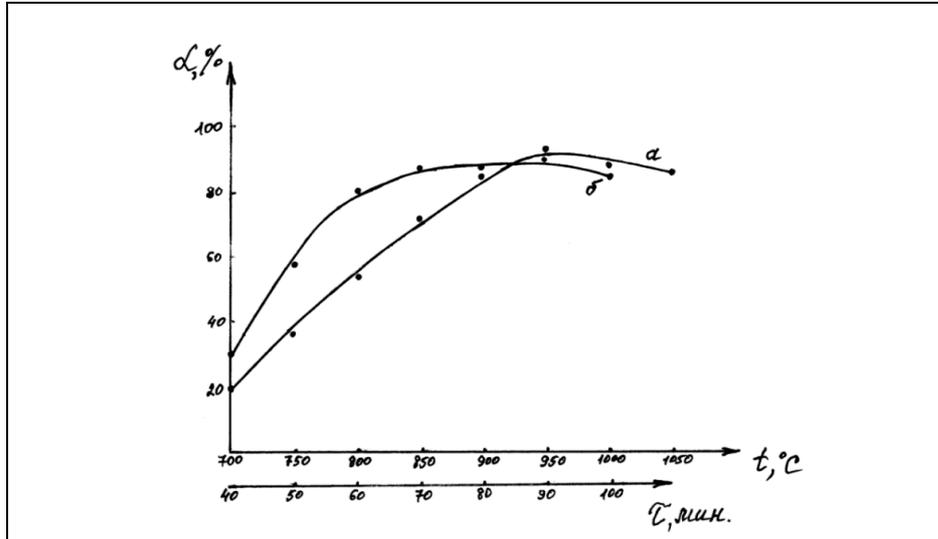


Рисунок 5.1 – Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от температуры (а) и продолжительности спекания (б)

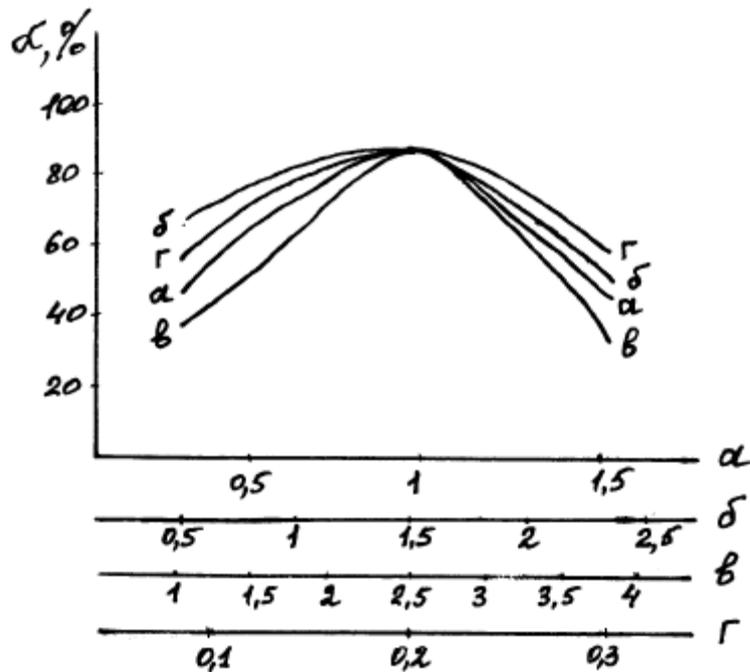


Рисунок 5.2 – Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от массового соотношения добавляемых компонентов: (а)-нефелинового сиенита, (б) кальцинированной соды, (в)-флюорита и (г)-угля

Полученный спёк, шихты дробился в оптимальных условиях, в лабораторной щековой дробилке и пропусклся через сито размером 0,1-0,5 мм и подвергался выщелачиванию 10% раствором NaOH .

Как известно из литературных источников, при выщелачивание полученного спека с растворов NaOH протекает примерно следующая химическая реакция:



В результате чего глинозем из состава руды в виде алюмината натрия переходит в раствор. При выщелачивании спека было изучено влияние температурного режима от 20 до 95⁰С (рисунок 5.3а), и продолжительности процесса выщелачивания (рисунок 5.3б) на степень извлечения Al₂O₃. При этом неизменными факторами являлись температура выщелачивания 95⁰С, концентрация Na OH 100 г/л и крупность частиц 0,1-0,2 мм.

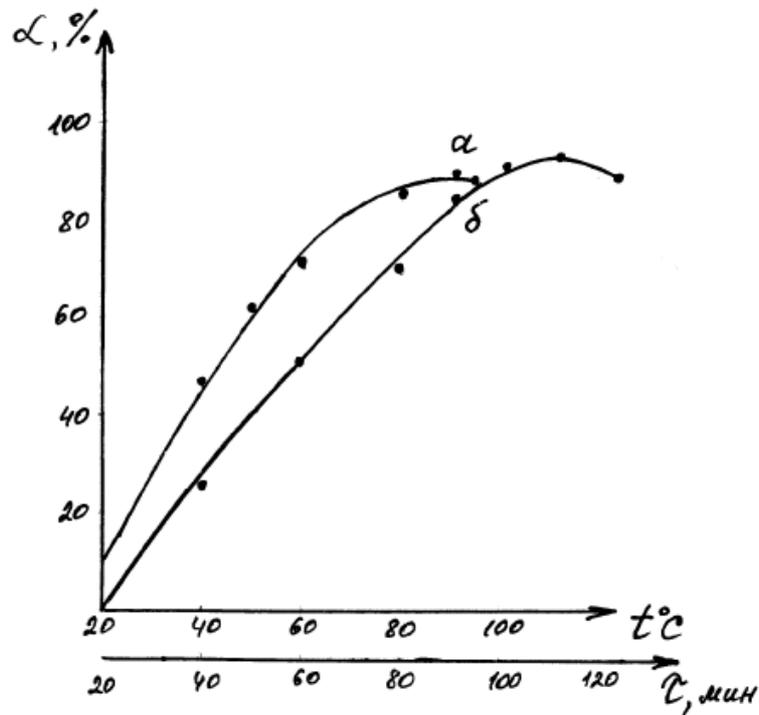


Рисунок 5.3 – Зависимость степени извлечения Al₂O₃ от температуры (а) и продолжительности процесса выщелачивания (б)

Установлено, что с увеличением этих параметров выше оптимальных режимов, степень извлечения Al₂O₃ и других полезных компонентов из сырья возрастает незначительно. В результате найдены рациональные условия проведения процесса: температура выщелачивания 95⁰С, концентрация NaOH 100 г/л; продолжительность -110-120 мин; размер частиц -0,1-0,2мм; соотношение Ж: Т-5:1.

Также была исследована зависимость степени извлечения Al_2O_3 от концентрации $NaOH$ и соотношения Ж: Т. (рис. 5.4). Как видно из рисунка 5.4а, с ростом концентрации щелочи от 60 до 100 г/л степень извлечения глинозема возрастает до 90,3%, а при дальнейшем увеличении – не достигает нужного предела. По результатам исследований можно сделать вывод, что наиболее оптимальным режимом по извлечению Al_2O_3 являются температура выщелачивания -95^0 и соотношение жидкой к твердой фазе в пульпе 5:1 (рис. 5.4б), при этом степень извлечения Al_2O_3 из исследуемого сырья увеличивается.

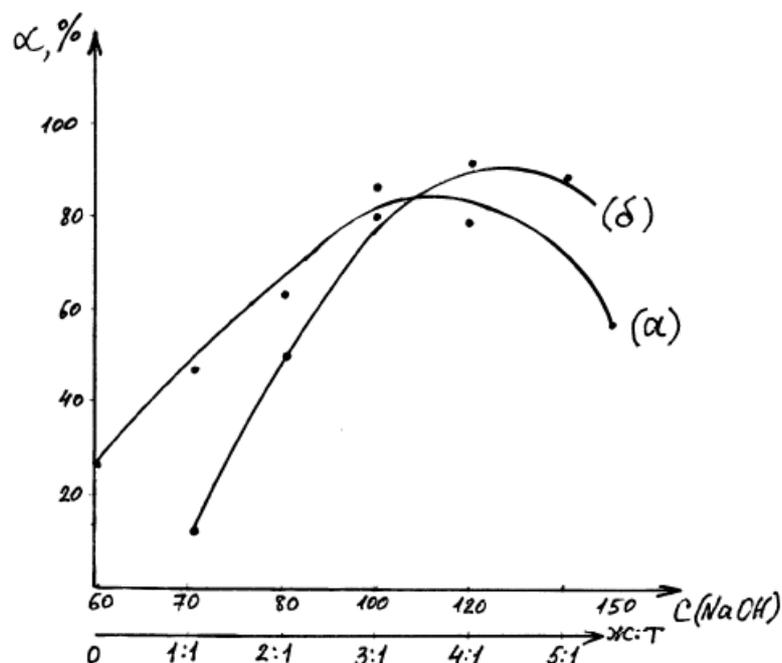


Рисунок 5.4 – Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от концентрации $NaOH$ (а) и соотношения Ж: Т (б)

Для обоснования полученных результатов исследований нефелиновых сиенитов месторождения Турпи по извлечению глинозема совместно с сотрудниками научно-исследовательского института Чалко Китайской алюминиевой компании в г. Генжоу (ZHENGZHOU LIGHT METAL SRESEARCH INSTITUTE CHALCO) были проведены исследования на современном лабораторном оборудовании. При этом извлечение основных компонентов составило: Al_2O_3 -89,2-92,5%; K_2O -96,1-98,7%, Fe_2O_3 -98.5-99%.

Для определения технологических параметров и технико-экономического обоснования производства глинозема из нефелиновых сиенитов Турпи был проведен эксперимент с применением метода спекания. Переработка алюминийсодержащего сырья была проведена на пилотных установках на получения полезных компонентов в оптимальных режимах. В результате получаемые на выходе 3 –основных продукта- Al_2O_3 , K_2O и смесь соединений $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ - можно использовать для производства алюминия, калийных удобрений и высококачественного цемента. Потери оксида алюминия Al_2O_3 при этом составили 0,8-1,0%. Экономические расчеты показали, что при производстве с одной тонны продуктов экономический эффект составляет 70-долларов США.

В заключение можно сделать вывод, что целесообразно вести комплексную переработку местных глиноземсодержащих руд, так как она безотходна и при этом получают технический глинозем и другие побочные продукты промышленного назначения: калийные удобрения, клинкер для производства цемента, сырье для производства фарфора, коагулянт и т.п.

5.3. Извлечения глинозема из нефелиновых сиенитов бактериологическим методом

Научно-технический прогресс в производстве глинозема ставит перед нами крупные задачи по проведению новых исследований, которые отвечали бы современной технологии переработки алюминийсодержащего сырья с получением глинозема. В настоящее время известно несколько способов переработки нефелинового сырья, один из них - способ спекания, являющимся дорогостоящим, трудоемкими требующим высокотемпературного режима, дробления, измельчения. Исходя из этого, нами проведены исследования нефелиновых сиенитов Турпинского месторождения методом бактериологические выщелачивания с получением глинозема. Целью наших исследований является изыскание более эффективной технологии переработки нефелиновых сиенитов. Поставленная цель достигается следующей разработанной технологической схемой: измельчение нефелиновых сиенитов до размера 0,063 мм, обработка биомассой силикатных бактерий

Bacillus mucilodinosus с целью разрушения силикатного каркаса рудного тела в течении 4-6 часов, фильтрация раствора. С целью регенерации питательной среды и многократного его повторного исследования раствор возвращали (таблица 5.4). Для получения глинозема осадок после фильтрования обрабатывали приготовленным щелочным экстрактом выветрившегося бурого угля 900-1000 мг/л ЭУ. Метод защищен авторским свидетельством СССР за № 1526110.

Для наращивания биомассы бактерий нами была использована искусственная питательная среда, являющаяся отходом хлопкового остатка – гидролиза гузапай с содержанием углеводов 10-15 г/л. рН раствора доводили до значения 7,0-8,0 10%-ным раствором КОН. Полученную после 3-х дневного наращивания биомассу бактерий с содержанием 10^6 клеток/мл использовали для обработки нефелиновых сиенитов.

ЭУ – было получено путем обработки выветрившегося бурого угля Шурабского месторождения Таджикистана крупностью 0,065 мм 2%-ным раствором соляной кислоты при нагревании до 87-88⁰С и перемешиванием в течении 4-х часов. Таким образом, полученный ЭУ, содержит различные активные кислородсодержащие функциональные группы: карбоксильные, фенольные и карбонильные, обладающие высокой комплексообразующей способностью. Также установлена высокая выщелачивания способность ЭУ по отношению к различным катионам. ЭУ использовали в качестве растворителя для выщелачивания глинозема из осадка, полученного после предварительной обработки биомассой бактерий. Расход ЭУ при этом составил 900-1000 мг/л, Т:Ж=1:1, продолжительность выщелачивания составила 4-6 часов при перемешивании мешалкой импеллерного типа со скоростью 80 об/мин, после чего раствор отделяли фильтрацией.

В полученный таким образом раствор, переходило 95,2-97,4% оксида алюминия. Как видно из представленных в таблице технологических данных, разработанный способ, минуя термическую обработку и применения высококонцентрированных щелочных агентов, позволяет извлечь глинозем из огнеупорного нефелина содержащего сырья на 95,2-97,4%.

Таблица 5.4 - Бактериальная обработка с выщелачиванием угольным экстрактом

№	Al ₂ O ₃	Fe _{общ}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe _{общ}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe _{общ}	SiO ₂	Время бактер. обработки, мин	Время выщелач. ЭУ, час	Расход реагентов, мг/л
1.	20,8	4,1	54,8	98,9	98,7	99,1	1,1	1,3	0,9	0	4	NaOH-1000
2.	21,5	4,8	54,9	99,3	98,9	99,2	0,7	1,1	0,8	0	4	ЭУ-900
3.	21,7	5,2	55,7	99,4	99,1	99,6	0,6	0,9	0,6	0	4	ЭУ-1000
4.	2,9	2,9	47,4	12,9	60,2	98,4	87,1	54,9	1,6	4	4	ЭУ-600
5.	1,7	2,2	46,8	7,7	45,1	96,7	92,3	47,2	3,3	4	4	ЭУ-800
6.	1,44	1,6	44,8	2,8	52,8	96,1	97,2	64,8	3,9	4	4	ЭУ-900
7.	1,64	1,7	45,5	4,8	35,2	96,4	95,2	42,2	3,6	4	4	ЭУ-1000
8.	3,18	2,87	48,4	14,7	57,8	98,7	85,3	54,8	1,3	3	4	ЭУ-900
9.	1,74	2,18	47,1	7,8	45,2	97,2	92,2	47,2	2,8	6	4	ЭУ-1000
10.	1,51	1,6	45,3	3,2	52,8	96,6	96,8	9,6	3,4	4	3	ЭУ-900
11.	1,29	1,51	48,1	2,6	52,6	98,6	97,4	47,2	1,2	4	6	ЭУ-1000

5.4. Технологии получения портландцемента из нерастворимого остатка процесса после выщелачивания спека

В результате проведения физико-химических анализов выявлено, что твердый осадок после выщелачивания имеет сложный химический и фазовый состав. Основными составляющими соединениями являются:



Эти соединения можно использовать как полупродукт в цементной промышленности. Поэтому было проведено изучение составов данных соединений, результаты которых представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 - Химический состав твердого осадка после выщелачивания, мас%

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
62,7	22,87	4,46	3,097

А в таблице 5.6 приведена сравнительная характеристика химического состава портландцементного клинкера согласно ГОСТу.

Таблица 5.6 - Химический состав портландцементного клинкера согласно ГОСТу

№	Наименование компонентов	Предел допустимых компонентов, мас%
1.	SiO ₂ (оксид кремния)	18-22
2.	Al ₂ O ₃ (оксид алюминия)	4-8
3.	Fe ₂ O ₃ (оксид железа)	2-5
4.	CaO (оксид кальция)	58-67
5.	MgO (оксид магния)	1-5

Как видно из таблицы 5.6, для разработки двухкомпонентного клинкера можно использовать эти оксиды. Поэтому нами проводился расчет технологической схемы получения двухкомпонентного цемента сухим способом, со следующими основными технологическими параметрами: содержание оксидов, минералогический состав, модули и коэффициент насыщенности в составе клинкера.

При сравнении результатов химического анализа портландцемента было установлено, что имеется определенная связь между процентным содержанием извести, с одной стороны, и кремнезема, глинозема и оксида железа - с другой. Эта взаимосвязь оксидов определяется гидравлическим модулем. Нами рассчитаны гидравлические модули (ГМ) по следующей формуле:

$$\text{ГМ} = \text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 62,7/22,87 + 4,46 + 3,097 = 2,06$$

ГМ по ГОСТу должен быть в пределах 1,7-2,3.

Цементы хорошего качества имеют гидравлический модуль, примерно равный 2. Цементы с ГМ <1,7 обычно имеют недостаточную прочность; цементы с ГМ =2,4 и более не обладают постоянством объема.

Силикатный модуль (SM) представляет собой отношение массы SiO₂ к сумме Al₂O₃ и Fe₂O₃:

$$\text{SM} = \text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 22,87/3,097 + 4,46 = 3,029$$

Силикатный модуль обычно находится в пределах 1,9-3,2. С ростом силикатного модуля ухудшается способность клинкера к обжигу при снижении содержания жидкой фазы, вероятность образования обмазки в печи незначительна. Кроме того, рост силикатного модуля является причиной замедления схватывания и твердения цемента. При уменьшении силикатного модуля возрастает содержание жидкой фазы, это обуславливает хорошую «обжигаемость» клинкера и образования обмазки в печи.

Глиноземный модуль (TM) характеризует цемент с помощью массового отношения глинозема к оксиду железа:

$$\text{TM} = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4,46/3,097 = 1,44.$$

Обычно глиноземный модуль находится в пределах 1.5-2.5. Цементы с высоким содержанием глинозема имеют TM, равный 2,5 и более. Глиноземный модуль имеет решающее значение при определении содержания жидкой фазы в клинкере. Если TM=0,637, то выдерживается молекулярное соотношение между обоими оксидами и в клинкере может образоваться только четырехкальциевый алюмоферрит 4CaO•Al₂O₃•Fe₂O₃,

поэтому, по расчету, клинкер не может содержать трехкальциевый алюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Такой случай имеет место в так называемом цементе Феррари, который отличается низкой теплотой гидратации, медленным схватыванием и малой усадкой. Высокий глиноземный модуль при низком силикатном модуле характерен для быстросхватывающихся цементов, в которые приходится добавлять значительное количество гипса для регулирования сроков схватывания.

Состав портландцементного клинкера можно характеризовать содержанием клинкерообразующихся минералов. Однако при этом приходится учитывать, что современные методы фазового анализа портландцементного клинкера (рентгеновский, рациональные химические анализы) позволяют определить содержание составляющих клинкер минералов лишь приближенно. Поэтому при оценке минералогического состава клинкера приходится пользоваться главным образом расчетными величинами, исходя из данных химических анализов. Содержание клинкерных минералов в портланд-цементном клинкере колеблется в следующих пределах, %:

$$\text{C}_3\text{S}=40-60; \text{C}_2\text{S}=15-35; \text{C}_3\text{A}=4-14 \text{ и } \text{C}_4\text{AF}=10-18.$$

5.5. Получение коагулянтов из местного сырья и промышленных отходов и исследование коагулирующих свойств хлоридных глинозёмсодержащих растворов

5.5.1. Коагулянты из местного сырья и промышленных отходов

По данным академика И.В. Петрянов-Соколова количество перерабатываемого сырья и образующихся при этом отходов возрастает экспоненциально, а это означает, что человечество всё больше и больше работает на производство отходов, поскольку только около 1-10% сырьевых материалов переходит в конечную продукцию, а остальные 98-99% превращаются в отходы, зачастую весьма токсичные. Однако большинство отходов являются сырьём для других производств и отраслей. Как еще в прошлом веке отмечал великий Д.И. Менделеев: «в химии нет отходов, а есть неиспользованное сырьё». Разработка эффективных способов утилизации

промышленных отходов и применение их в качестве реагентов при комплексной переработке местных нетрадиционных видов минерального сырья являются важной и актуальной задачей научно-технического прогресса. Исходя из вышеизложенного, мы использовали промышленные отходы ПО «Таджик Химпром» (абгазная соляная и отработанная серная кислота, отработанные оксид и фторид алюминия и др.) для переработки местных нефелиновых сиенитов, которые имеют огромные запасы.

В результате проведенных исследований нами разработано несколько способов комплексной переработки указанного сырья с использованием промышленных отходов.

В современных условиях интенсивного роста производительных сил одной из важнейших проблем являются защита окружающей среды, и в частности, водного бассейна от загрязнений вредными веществами. Для очистки воды от взвешенных веществ возникают больше затруднения, обусловленные малым размером частиц и высокой агрегативной и седиментационной устойчивостью системы. Интенсификация этих процессов во многих случаях может быть достигнута за счет укрупнения частиц в агрегате под действием коагулянтов и флокулянтов и, особенно, их смесей.

Перспектива возрастающего потребления этих реагентов сохранится и в будущем благодаря простоте, универсальности и надежности данного метода. Во всех регионах страны в питьевом промышленном и сельскохозяйственном водоснабжении ощущается острый дефицит этих реагентов.

Нами разработаны и испытаны в лабораторных условиях несколько способов получения коагулянтов из местных нефелиновых сиенитов, алюминий содержащих и кислотных отходов производства. При разложении глиноземсодержащего сырья кислотными отходами в найденных оптимальных условиях образуется раствор, представляющий собой смесь сульфатных или хлоридных солей алюминия, железа и др., который может быть использован в качестве коагулянтов для очистки воды или разделён на отдельные компоненты, также представляющий практический интерес. Кроме того, в жидкой фазе содержится некоторое количество активной

кремнекислоты, которая является флокулянтom и применяется в технике водоочистки. Таким образом, появляется возможность получить и использовать при очистке воды растворы, содержащие одновременно эффективные коагулянты и флокулянты. Нерастворимая часть после разложения сырья кислотными отходами является качественным сырьём для керамического производства. Эти продукты успешно испытаны в опытно-промышленных условиях на Турсунзадевском фарфоровом заводе, работающем на привозном сырье, а также для очистки сточных вод ряда промышленных предприятий республики. Данная технология является безотходной и экологически безопасной. Кроме того, полученная по этой технологии твердая фаза в настоящее время испытывается в составе композиционных, оптических, футеровочных, облицовочных, сорбционных и зубопротезных материалах.

Наряду с вышеуказанной технологией разработан ещё ряд других способов получения коагулянтов и отходов производства.

Полученные коагулянты прошли успешные испытания в лабораторных условиях на сточных водах Душанбинского кожзавода Такобского плавишкошпатового комбината и Турсунзадевского фарфорового завода.

Степень очистки взвешенных веществ составляет 90-95%. Смешанные Al-Fe коагулянты также проявили высокую эффективность при очистке питьевой воды реки Варзоб. По результатам токсикологических испытаний данный реагент может быть рекомендован для очистки питьевых вод.

Таким образом, дальнейшее развитие работы по изысканию эффективных технологических процессов и схем утилизации отходов производства, проведению опытно-промышленной проверки и внедрению разработок может внести весомый вклад в расширение сырьевой базы дефицитных продуктов, экономии сырьевых ресурсов и в охрану природы.

5.5.2. Коагулирующая способность хлоридных глинозём-железосодержащих растворов коагулянта

Коагулирующую способность алюможелезосодержащего коагулянта изучали методом пробного коагулирования при осветлении воды реки

Варзоб, основные показатели которой варьировались в пределах: мутность 100-3400 мг/л; щелочность – 1,6-2,0 мгэкв/л; рН – 6,5-8,65; Т = 5-12°C. Все его основные коагулирующие свойства определены в сравнении с теми же свойствами широко используемого сульфата алюминия.

Кривые скорости осаждения коагулированной взвеси для указанных коагулянтов при щелочности 2,0 мг-экв/л, Т = 6°C, рН = 7,8 представлены на рисунке 5.5.

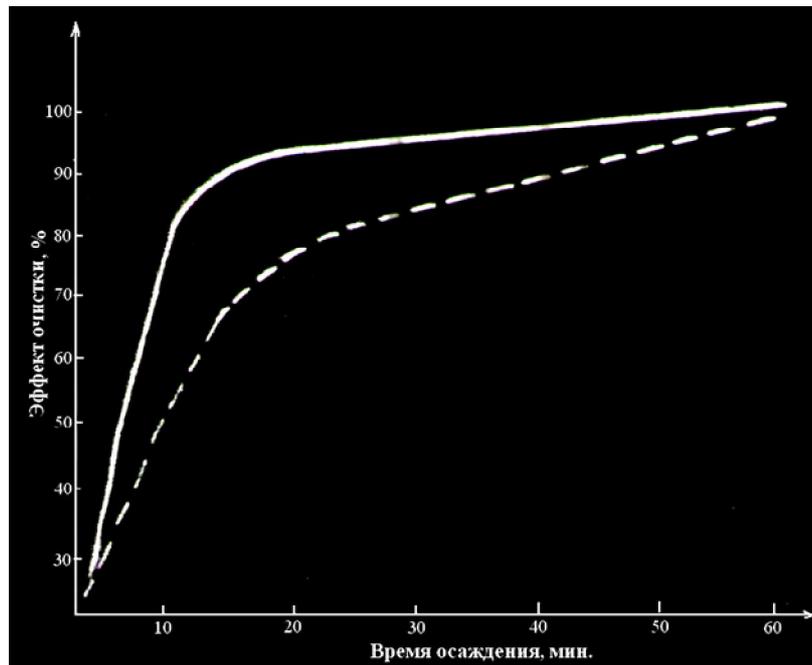


Рисунок 5.5 – Кривые скорости осаждения коагулированной взвеси для коагулянтов: алюможелезосодержащий коагулянт, сернокислый алюминий

Как свидетельствует приведенные данные, исследуемый коагулянт при дозе в 2 раза меньше ($\text{по Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$), чем сернокислый алюминий, находится с ним на одном уровне по осветлению воды, т.е. эффекты коагулирующего действия практически одинаковы.

В процессе коагулирования алюможелезосодержащим коагулянтом значение рН воды снижается на 20% меньше, чем при использовании сернокислого алюминия. Он обладает хорошей коагулирующей способностью при значении рН 7,0-11,0. Особенно при рН исходной воды, равном 7,8-10,0, образуются прочные хлопья с хорошими адсорбционными свойствами, быстро оседающие и образующие плотный осадок.

Этот коагулянт особенно эффективен при большой мутности воды. Например, при мутности воды 3367 мг/л доза коагулянта, равная 40 мг/л (по $Al_2O_3 + Fe_2O_3$), обеспечивает эффект очистки 97,5%. Он эффективно устраняет тяжелые металлы, позволяет получать воду, с меньшим содержанием ионов, кроме того, замена иона SO_4^- на Cl^- в питьевой воде целесообразно с гигиенической точки зрения. Повышение концентрации хлоридов и гидрокарбонатов в воде способствует упрочнению структуры хлопьев, тогда как сульфаты, наоборот, понижают их прочность.

При температуре 5-10°C него коагулирует взвешенные вещества, также, как и при более высоких температурах. Зимой при низких температурах и низком уровне рН использование смешанного коагулянта почти полностью устраняет необходимость в добавлении щелочи.

Применение этого реагента дозами 15-200мг/л для обработки питьевой воды при правильной дозировке не является опасным, остаточное содержание алюминия и железа в несколько раз ниже ПДК.

Таким образом, проведенные испытания показали, что алюмо-железосодержащий коагулянт по-своему коагулирующему действию не уступает сернокислому алюминию.

На основании выполненных исследований разработаны новые безотходные и экологически безопасные кислотные способы переработки нефелиновых сиенитов с получением эффективных коагулянтов и высококачественного сырья для фарфорового производства.

Коагулянт представляет собой раствор желто-бурого цвета, в котором в качестве активных компонентов содержатся в основном соединения алюминия, железа и кремния. Это высокоэффективный коагулянт, особенно при большой мутности воды, так как в воде не остается никаких остаточных химических веществ, которые могли бы оказать вредное влияние на здоровье людей.

Разработанный коагулянт по сравнению с сернокислым алюминием имеет ряд преимуществ:

- более эффективное снижение мутности;

- обеспечение хлопьеобразования в широком диапазоне дозы коагулянта без регулирования рН коагулируемой воды;
- незначительное снижение рН и щелочного резерва очищаемой воды, благодаря чему резко снижается кислотная коррозия коммуникаций;
- независимость коагулирующей способности от температуры;
- при низких температурах отпадает необходимость введения вспомогательных средств;
- высокая бактерицидная и противомикробная активность.

Для водопроводных станций применение коагулянта имеет следующие преимущества:

- снижение капитальных затрат на строительство новых установок;
- упрощение и возможность более полной механизации процессов разгрузки продукта.

Эти продукты успешно испытаны в опытно-промышленных условиях на ряде предприятий страны, которые в настоящее время эти продукты завозят из зарубежных стран, внедрение этих разработок в народном хозяйстве может внести весомый вклад в расширение и экономию сырьевой базы ряда ценных дефицитных в центральноазиатском регионе продуктов и в охрану окружающей среды.

5.5.3. Санитарно-гигиенические исследования разработанных коагулянтов

На базе разработанных технологий комплексной переработки местных сырьевых материалов и промышленных отходов получены алюмо-железосодержащие коагулянты (АЖК).

В хозяйственно-питьевом водоснабжении в качестве коагулянтов широко применяются соли алюминия, в основном в виде сульфатов. Однако в литературе отсутствуют данные о применении смешанного коагулянта, раствора смеси хлоридов алюминия и железа (АЖК). Поэтому необходимо

было провести специальные исследования по их санитарно-гигиенической оценке.

Комплексные исследования, по санитарно-гигиенической оценке, указанных коагулянтов включали изучение физико-химических свойств самих реагентов, их влияние на санитарно-химические показатели обработанной воды и санитарно-токсикологические исследования. Воду обрабатывали оптимальной дозой реагентов методом пробного коагулированные.

Влияние коагулянтов на физико-химические показатели качества воды изучали в лабораторных условиях. Исследуемую воду брали из реки Варзоб и после коагулированные оценивали ее качество по общим и специфическим показателям: запаху, мутности, рН, щелочности, общей жесткости, содержанию хлоридов, сульфатов, сухому остатку, стабильности. Качество воды оценивали в соответствии с ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая». Содержание остаточного алюминия и железа в обработанной воде не превышало соответственно 0,5 и 0,3 мг/л. В обработанной воде содержались лишь элементы, характерные для исходной воды.

По всем показателям обрабатываемая вода соответствовала ГОСТ «Вода питьевая». Это подтверждается также проведенным спектральным анализом микроэлементного состава. Очищенные воды были переданы фармакологическому комитету Минздрава Республики Таджикистан для биологических исследований.

Биологические исследования воды, обработанной коагулянтами, изучались в лаборатории «Фармакология» Института химии Академии наук Республики Таджикистан, с использованием токсикологических, физиологических и патоморфологических методов исследований, отражающих состояние животных и характеризующих отдельные органы и системы.

Для определения степени токсичности питьевой воды, обработанной

коагулянтами на организм лабораторных животных, провели 6-ти месячный хронический эксперимент. В опытах использовали белых крыс массой 120-160г., которых после карантина распределили на 4 группы по 30 особей каждой. Режим кормления и ухода за животными соответствовал общепринятым рекомендациям. Животным опытных групп давали воду, контактировавшую с изучаемыми коагулянтами, животные контрольной группы получали водопроводную воду. Затравку животных проводили посредством автопоилок круглосуточно на протяжении всего опыта. Воду в автопоилку доливали ежедневно по мере ее расходования.

В процессе эксперимента проводили наблюдение за общим состоянием, поведением и динамикой массы животных. В ходе эксперимента изучали морфологический состав периферической крови животных с определением количества эритроцитов, лейкоцитов и гемоглобина. До начала эксперимента были сняты все исходные показатели по всем упомянутым тестам. По окончании хронического эксперимента подопытных и контрольных животных забивали, а их органы подвергали патоморфологическому исследованию.

Макро-и микроскопическое исследование желудка, печени, надпочечников, фиксацию органов и приготовление препаратов для гистологических исследований проводили по общепринятой методике, окрашивали гематоксилин – эозином и по Ван – Гизону.

При проведении хронического исследования на животных установлено, что при употреблении животными воды, обработанной коагулянтами, изменений морфологического состава крови не отмечалось (таблица 5.7).

По результатам проведенных чисто патоморфологических исследований можно заключить, что изученные образцы воды не оказывали неблагоприятного воздействия на морфологию внутренних органов, а также не отмечено существенных сдвигов по сравнению с контролем в динамике массы тела.

Таким образом, результаты комплексных исследований свидетельствуют, что использование животными питьевой воды, обработанной АЖК-1, не оказывает существенного влияния на функцию органов и системы теплокровных животных. Полученные результаты дают основание рекомендовать их для внедрения в практику хозяйственно-питьевого водоснабжения.

Таблица 5.7 - Динамика гематологических показателей крови крыс, употреблявших воду, очищенную коагулянтами

Срок исследования по месяцам	Эритроциты $10^{12}/л$		Гемоглобин г/л		Лейкоциты $10^9/л$	
	м±m	t	м±m	t	м±m	t
Контроль (водопроводная вода)						
1	6,5±0,28	-	139,4±0,6	-	9,24±0,9	-
2	6,8±0,21	-	139,9±0,4	-	7,52±0,58	-
3	6,82±0,26	-	139,4±0,9	-	7,46±0,59	-
4	6,8±0,22	-	139,6±0,4	-	7,65±0,8	-
5	6,58±0,24	-	139,8±0,6	-	7,84±0,6	-
6	6,7±0,26	-	139,6±0,6	-	8,15±0,67	-
Коагулянт, полученный при переработке нефелиновых Сиенитов абгазной соляной (АЖК-1)						
1	6,36±0,29	0,35	139,3±0,8	0,1	8,94±0,5	0,29
2	6,52±0,36					
3	6,02±0,77	0,7	139,0±0,3	1,8	7,52±0,6	0
4	6,35±0,34	0,98	139,2±0,5	0,2	7,2±1,16	0,2
5	6,41±0,56	0,38	139,1±0,4	0,4	7,71±0,4	0,1
		0,65	139,0±0,5	0,9	7,13±0,5	0,3
6	6,27±0,29	0,84	139,5±0,6	0,3	7,41±0,7	0,2
Коагулянт, полученный переработкой нефелиновых сиенитов реактивной соляной кислотой (АЖК-)						
1	6,48±0,4	0,04	139,6±0,4	0,28	8,76±1,7	0,25
2	5,94±0,34	1,9	138,6±0,4	2,2	7,36±0,95	0,22
3	6,09±0,35	1,65	138,9±0,6	0,46	7,14±0,86	0,31
4	6,21±0,5	0,09	139,6±0,3	0,27	7,21±0,7	0,20
5	6,32±0,24	0,4	139,4±0,1	0,7	7,19±0,5	0,40
6	6,15±0,37	1,2	138,6±0,6	0,9	7,10±0,3	0,57

5.6. Опытные-промышленные испытания кислотной переработки нефелиновых сиенитов

На основе достигнутых результатов лабораторных исследований по кислотному разложению нефелиновых сиенитов месторождения Турпи было создано научно-производственное предприятие по выпуску коагулянта для очистки воды и сырьевых материалов для производства фарфорофаянсовых изделий.

Эти руды имеют примерно следующий химический состав, %:
21,5 – 22,6 Al_2O_3 ; 53,0 – 54,0 SiO_2 ; 4,5-6,5 Fe_2O_3 ; 5,5 – 6,5 Na_2O ; 6,6 – 7,6 K_2O ; 2,5 -3,5 CaO и прочие примеси.

После дробления и измельчения руда на щековой дробилке и шаровой мельнице производительностью 0,5-1т/час с фракцией 0,1-0,5мм подается в необходимом количестве через элеватор «Нория» в кислотостойкий реактор, туда же дозируется кислота.

Реакционная масса объемом 6м^3 при скорости вращения мешалки 40-60 об/мин обрабатывается стехиометрическим количеством 20-26%-ной соляной кислоты при $90-105^\circ\text{C}$. После 3-5 часового перемешивания готовая пульпа подается в вакуум, путем фильтрации для отделения твердого остатка от раствора поступает в сборник коагулянта-эмалированную 10м^3 -ую емкость, а твердый остаток состоит, в основном, из обезжелезных полевошпатовых минералов и свободного кремнезема и вполне успешно заменяет привозной пегматит и полевошпатовый материал в составе фарфоровой массы завода.

Раствор, представляющий собой смесь хлоридных солей алюминия, железа и др., может быть использован в качестве эффективного коагулянта для очистки воды.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

[1, 4, 5, 7, 11, 12, 14, 24, 26, 35, 37, 54, 68, 69, 72, 62-А]

Настоящая диссертационная работа посвящена физико-химическому исследованию глиноземсодержащего сырья – ставролит-слюдистого сланца, нефелиновых сиенитов и других отдельных минералов.

Необходимость такого рода исследований вызвана тем, что Республика Таджикистан характеризуется наличием больших запасов алюмосиликатного и кальцийфторсодержащего сырья, большая часть которых при соответствующей кислотной обработке, а также способом спекания может успешно использоваться в производстве высокоэффективных коагулянтов, криолитоглиноземный концентрата, глинозема, а также, клинкера для производства портландцемента.

Поэтому проведение исследований, посвященных физико-химическим и технологическим основам переработки алюмосодержащего сырья кислотному или спекательным способам спекания, имеет как теоретическую, так и практическую ценность.

Проведенные исследования кислотного разложения ставролитслюдистого сланца показали не достаточно высокую степень извлечения полезных компонентов кроме оксида железа при следующих режимах: температура – 96⁰С, продолжительность процесса – 120 минут, концентрация соляной кислоты - 20% ным и дозировка кислоты – 100% от стехиометрии. При этом, степень извлечения оксида алюминия достигала – 30-40%. А также проведенные рентгенографические исследования и химический анализ состава продуктов показали, что солянокислотное разложение даже при оптимальных условиях не обеспечивает достаточно высокую степень извлечения компонентов.

При обработке кинетических кривых ставролит-слюдистого сланца спекания шихты, снятых в изотермических условиях, было отмечено, что точки укладываются на одну прямую линию Аррениуса. Величина

кажущейся энергии активации, составляющая 45,71 кДж/моль, свидетельствует о протекании процесса в кинетических областях.

При кислотном разложении алюмосодержащих минералов слюдистого сланца и нефелинового сиенита можно получить смешанные коагулянты.

При исследовании смешанного коагулянта выяснилось, что при низкой температуре его коагулирующая способность выше, чем у сульфата алюминия. Применение смешанного коагулянта дозами 10-150 мг/л для обработки питьевой воды при правильной дозировке не является опасным, остаточное содержание алюминия и железа в несколько раз ниже ПДК.

На основе проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки алюминийсодержащего сырья - нефелинового сиенита и ставролит-слюдистого сланца кислотным методом.

Исходя из наличия алюминий- и фторсодержащего минерального сырья и производственных отходов в Таджикистане, были проведены их исследования с целью получения глинозема и других полезных компонентов как основного сырья для производства алюминия и других продуктов. В качестве исходных материалов при спекании были использованы: кальцинированная сода, ставролит-слюдистые сланцы Курговатского месторождения, флюорит Такобского горно-обогатительного комбината, антрацит Назарайлокского месторождения.

Разработанная технологическая схема включает следующие основные технологические стадии: спекание шихты; выщелачивание спека; обескремнивание и карбонизация алюминатно-фторидного раствора; термопрокалку криолит-гидраргиллитовой смеси.

Исследования по составу шихты и режимам спекания показали, что оптимальные условия процесса достигаются при следующих массовых соотношениях компонентов шихты:

$$m_{CaCO_3} : m_{Na_2CO_3} : m_{ставролит} = 1,0 : 1,5 : 1,0$$

$$m_C : m_{Na_2CO_3} : m_{ставролит} : m_{флюорит} = 0,20 : 2,5 : 1,0 : 4,5$$

и при следующих режимах спекания:

1. Для трехкомпонентной шихты: температура 1000 - 1150⁰С и продолжительность процесса – 120 мин;
2. Для четырехкомпонентной шихты: температура 850 - 950⁰С и продолжительность процесса 70 - 90 мин.

При этом степень извлечения полезных компонентов (Al₂O₃) достигает: в первом случае - 93,3%, во втором – 93,9%.

Химическим и рентгенофазовым методами анализа показано наличие в составе спека кристаллических CaO•FeO•2SiO₂; NaF; 2CaO•Al₂O₃•2SiO₂; Na₂O•Al₂O₃; а также аморфного Na₂O•SiO₂.

Обработкой кинетических кривых определена величина кажущейся энергии активации (45,715 кДж/моль), что свидетельствует о протекании процесса в кинетической области.

С целью извлечения полезных компонентов полученный спек дробился, измельчался до размеров частиц менее 0,1-0,5 мм и подвергался выщелачиванию раствором NaOH. Было установлено, что оптимальным режимом выщелачивания является: температура - 96⁰С; длительность процесса - 120 мин; Т:Ж = 1:4 и концентрация раствора - 80-100 г/л. При этом степень извлечения Al₂O₃ достигает 93,3%.

Кроме того, использовался спек из четырехкомпонентной шихты. Этот полученный спек также дробился и подвергался выщелачиванию раствором NaOH. Оптимальным режимом является: температура - 96⁰С; длительность процесса - 120 мин; Т:Ж = 1:4 и концентрация щелочного раствора - 100 г/л.

С целью установления изменений в составе спека, сущности протекающих процессов при выщелачивании спека был проведен рентгенофазовый анализ исходных веществ и конечных продуктов. Отсутствие линий алюмината натрия на рентгенограмме нерастворимого осадка свидетельствует о почти полном переходе алюмината натрия в раствор.

Разделение оксида алюминия и кремнезема является основным вопросом для щелочных способов получения глинозема, на котором в

настоящее время базируется все мировое производство оксида алюминия. Поэтому переходу кремнезема в алюминатный раствор всегда уделялось и уделяется большое внимание.

Процесс карбонизации алюминатно-фторидного раствора осуществляется при установленном оптимальном режиме: температура - 30⁰С и расход воздуха - 15 л/мин барботированием через раствор углекислого газа. Степень извлечения полезных компонентов при этом достигает 91,2%. Рентгенофазовый и химический анализы осадка, выпавшего при карбонизации, показали в составе осадка наличие криолита и гидроксида алюминия в виде гидр аргиллита.

Результаты исследований по обезвоживанию криолитгидраргиллитовой смеси показали, что процесс происходит при температуре 600⁰С и продолжительности 60 минут, при этом степень обезвоживания составляет 99,5%.

На основании исследований процесса термообработки гидроксида алюминия было установлено, что при кальцинации гидраргиллита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Al}(\text{OH})_3$ гидратная влага удаляется в два приема: при 240⁰С и 510⁰С. В первом случае из гидраргиллита удаляются две молекулы воды, и он превращается в моногидрат (бемит):



При температуре 510⁰С удаляется последняя, третья молекула воды и моногидрат переходит в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 35,3 \text{ ккал} = \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} (\text{пар})$

Таким образом, при температуре выше 510⁰С получается безводный γ -глинозем.

Наличие линий бемита на рентгенограмме криолит-гидраргиллитовой смеси, прокаленной при 250⁰С в течение 45 минут, и линий $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на рентгенограмме этой смеси, прокаленной при 550⁰С, подтверждают рассуждения о протекании вышеуказанных процессов.

Проведенные исследования позволили разработать комплексную принципиальную технологическую схему получения криолит-глиноземного концентрата из местного алюминий-, и фторсодержащего сырья.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации:

1. Физико-химическими методами установлены химический и минералогический составы алюминийсодержащего сырья – ставролит-слюдистого сланца и отдельных минералов и определены оптимальные режимы обогащения сырья компонента [15, 21, 87, 96 – 100-А].

2. Изучены условия взаимодействия ставролит-слюдистого сланца с соляной кислотой. Найдены оптимальные условия кислотного разложения ставролит-слюдистого сланца с получением хлористого алюминия. Изучена кинетика процесса солянокислотного разложения алюминийсодержащего сырья-ставролит-слюдистого сланца [19, 28, 76, 82, 83, 89, 93-А]. Найдена кажущаяся энергия активации, которая составляет 38,80 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в смешанной диффузионно-кинетической области.

3. На основе физико-химических исследований выявлено массовое соотношение компонентов шихты:

$$m_{CaCO_3} : m_{Na_2CO_3} : m_{ставролит} = 1,0 : 1,5 : 1,0$$

$$m_C : m_{Na_2CO_3} : m_{ставролит} : m_{флюорит} = 0,20 : 2,5 : 1,0 : 4,5 .$$

Установлен оптимальный режим спекания шихты. Изучена кинетика процессов спекания и найдена кажущаяся энергия активации (45,72 кДж/моль), свидетельствующая о протекании процесса в кинетической области [16, 18, 23, 30, 31, 75, 86, 90-А].

4. Установлены оптимальные параметры процессов выщелачивания спека, карбонизации алюминатной-фторидного раствора и термообработки криолит-гидраргиллитовой смеси. Разработана принципиальная технологическая схема получения криолит-глиноземного концентрата из местных сырьевых минералов [22 – 25, 29, 39, 47, 78, 81, 84, 85, 91, 92, 94-А].

5. Дана термодинамическая оценка процесса хлорирования оксидов и минералов, входящих в состав нефелиновых сиенитов Турпи. Рассчитаны изменения энергии Гиббса, константы равновесия в интервале 250-1200 К температуры начала протекания процесса [2, 6, 9, 10, 32, 49, 52, 59-А].

6. Изучена кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов Турпи. Установлено, что во всем изученном температурном интервале 550-850⁰С процесс удовлетворительно описывается обобщенным кинетическим уравнением Ерофеева-Колмогорова и подчиняется уравнению Аррениуса [3, 13, 34, 50, 53-А].

7. Установлено, что процесс хлорирования оксидов, входящих в нефелиновые сиениты Турпи, протекает во внутридиффузной области, а при измельчении материала менее 0,1 мм процесс начинает смещаться в кинетическую область. Найденные нами значения кажущейся энергии активации для Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O и K_2O равны соответственно 50,5; 38,0; 20,9 и 20,1 кДж/моль [8, 33, 36, 42, 60-А].

8. Показано влияние размера частиц нефелинового сиенита и угля на показатели процесса хлорирования. С уменьшением размера частиц от 2,5 до 0,1 мм происходит равномерное возрастание степени хлорирования, а затем от 0,1 мм и меньше наблюдается резкое его возрастание, связанное с увеличением удельной поверхности контакта реагирующих частиц с хлором [3, 9, 43, 45, 63-А].

9. Разработаны безотходные и экологически безопасные кислотные способы переработки нефелиновых сиенитов с получением эффективных коагулянтов и высококачественного сырья для фарфорового производства [40, 46, 51, 57, 58, 61, 65, 66, 73, 74-А].

10. При сернокислотном разложении нефелиновых сиенитов Турпи найдены оптимальные условия спекания и выщелачивания спеков, обеспечивающие максимальное извлечение полезных компонентов: T – 160-200⁰С, время процесса – 1,5-2 час, концентрация H_2SO_4 – 50-70%, дозировка

кислоты – 130-150%, температура выщелачивания спеков – 70-80⁰С, отношение Ж:Т = 1,5:1, длительность выщелачивания – 15-30 мин [1, 20, 27, 38, 44, 54, 64, 67-А].

11. Способ солянокислотной переработки нефелиновых сиенитов с предварительной механохимической активации позволяет увеличить степень извлечения полезных компонентов, расширить сырьевую базу глинозема и других продуктов за счет вовлечения в производства полевошпатовых пород, промышленных отходов – абгазной соляной кислоты [4, 11, 12, 14, 35, 37, 54, 68, 69, 72, 62-А].

12. Рентгенофазовым, дифференциально-термическим, кристаллооптическим и силикатным анализами изучены физико-химические свойства исходных нефелиновых сиенитов и продуктов их переработки серной и соляной кислотами [7, 24, 26, 80-А].

13. Предложены принципиальные технологические схемы комплексной переработки нефелиновых сиенитов Турпи хлорным и кислотным способами [5, 17, 24, 48, 77-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов:

- разработанную технологию комплексной переработки глинозёмсодержащего сырья Таджикистана с получением глинозема и криолит-глиноземного концентрата рекомендовано использовать для производства алюминия;

- разработанную безотходную и экологически безопасную комплексной переработки нефелиновых сиенитов с получением эффективных коагулянтов и высококачественного сырья рекомендовано использовать для фарфорового производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Список использованных источников:

- [1]. Лайнер Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами. – М.: Наука, 1982. – 57-61.
- [2]. Пономарев В.Д., Сажин В.С., Ни Л.П. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов. – М.: Metallurgy, 1964. – 112 с.
- [3]. Манвелян М.Г. – В кн.: Химия и технология глинозема // Труды Всесоюз. совещ. / Ереван: НТИ СНХ АрмССР, 1964. –С.31-43.
- [4]. Китлер И.Н., Лайнер Ю.А. Нефелины – комплексное сырье алюминиевой промышленности. – М.: Наука, 1962. – 237 с
- [5]. Запольский А.К. Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья. - Киев: Наукова думка, 1981. – 208 с.
- [6]. Сафиев Х.С. Физико-химические основы комплексной переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья // Дисс. докт. хим. наук. - Душанбе, 1997. - 268 с.
- [7]. Равич Б.М., Окладников В.П., Лыгач В.Н. и др. Комплексное использование сырья и отходов. – М.: Химия, 1988. – 288 с.
- [8]. Мирсаидов У.М., Сафиев Х.С., Комплексная переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья. – Душанбе, 1998. – 238 с.
- [9]. Шварцман Б.Х. Кислотные методы переработки глинозёмсодержащего сырья. - М.: Цветметинформация, 1964. – 89 с.
- [10]. Китлер И.Н., Лайнер Ю.А., Исмаев Х.Р. и др. Агитационное выщелачивание каолиновой глины азотной кислотой // Metallurgy цветных и редких металлов. - М.: Наука, 1967. – С.234-237.
- [11]. Макарова В.С. К вопросу азотнокислотной переработки алюмосиликатов: Автореф.дис. ... канд. техн. наук. – М., 1962 – 26с.
- [12]. Чижиков Д.М., Китлер И.Н., Исмаев Х.Р. Выщелачивание обожжённой каолиновой глины азотной кислотой // Исследование процессов в металлургии цветных и редких металлов. - М., 1969. – С.221-225.

[13]. Дыбина П.В. К вопросу очистки солянокислого раствора от железа методом экстрагирования // Журнал прикладной химии, 1960. - Т. 33. - № 10. – С.2184-2189.

[14]. Назаров Ш.Б. Исследование двухстадийного разложения нефелино-вых сиенитов серной и соляной кислотами: Дис. канд. хим. наук. – Душанбе, 1993. – 112 с.

[15]. Хазанов Е.И., Егорова И.В., Макаренко С.П. Очистка солянокислых растворов хлористого алюминия от железа ионообменными смолами // Труды IV Всесоюз. совещ. по химии и технологии глинозёма. - Новосибирск, 1971. – С.424-429.

[16]. Сандлер Е.М. Некоторые вопросы разработки и укрупненной проверки технологии сернокислотного способа комплексной переработки кольских нефелиновых концентратов: Автореф. дис. канд. техн. наук. – М., 1969. – 17 с.

[17]. Разработка способа получения высококонцентрированного сернокислого алюминия / Л.А. Трифонова, Ю.К. Кисиль, Г.Д. Мотовилова и др. // Тр. Уральского научно-исслед. хим. ин-та (УНИХИМ), 1984. - Вып. 57. – С.125-128.

[18]. Запольский А.К. Исследование и разработка сернокислотного метода переработки высококремнистого алюминиевого сырья // Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Киев, 1974. – 51 с.

[19]. Пустильник Г.Л., Певзнер И.З. Кислотные способы переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья. – М.: Цветметинформация, 1978. – 53 с.

[20]. Авдеева Т.И. Сырьевые ресурсы легких металлов Восточной сибирей // Труды Вост сиб. фил. АН СССР. -1953. -Т.2. -Вып.13. -С.178-184.

[21]. Позин М.Е., Сабо Э. Исследование в области технологии минеральных удобрений // Труды ЛТИ. -1956. -вып. 1. –С.93-120.

[22]. Исмаилов Х.Р. Разработка и исследование азотнокислотного способа

получения глинозема из высококремнистого алюминийсодержащего сырья // Автореф. дисс. ... д-ра техн. наук. -Алма-ата, 1973. -44с.

[23]. Исмаев Х.Р. Богачева Л.К. Абдуллоева А.Б. и др // Гидрометаллургия полиметаллического и алюминийсодержащего сырья. - Ташкент. Фан, 1978. –С.529.

[24]. Китлер И.Н., Исмаев Х.Р., Лайнер Ю.А. и др. Комплексный азотнокислотный способ переработки каолиновых глин // Metallurgy цветных и редких металлов. – М., 1967. – С. 181-187.

[25]. Запольский А.К. Опыт освоения в опытно-заводских условиях некоторых технологических процессов сернокислотного метода переработки каолинов и глин // Бюллетень научно-технического совета по производству глинозема и алюминия. – Будапешт, 1976. - № 3. – С.153-156.

[26]. Гладушко Л.В., Сажин В.С., Запольский А.К. Разложение каолинов Владимирского месторождения серной кислотой // Хим. пром. Украины, 1967. - №6. – С.9-12.

[27]. Гладушко Л.В., Запольский А.К., Бобошко Б.Я. Непрерывный способ получения сульфата алюминия из каолинов. – В кн.: Технология коагулянтов. - Л.: Химия, 1974. – С. 79-82.

[28]. Чижиков Д.М., Плигинская Л.В., Лайнер Ю.А., Субботина Е.А. Исследование процессов в гидрометаллургии цветных и редких металлов // Гидрометаллургия: Автоклавное выщелачивание, сорбция, экстракция. - М., 1976. – С.251-256.

[29]. Запольский А.К. Разработка и исследование сернокислотного способа комплексной переработки алунитовых руд // Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Киев, 1966. – 24 с.

[30]. Запольский А.К., Рыбачук Ф.Я., Гелета И.А. Получение коагулянта из алунитов // Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья. – Сумы, 1972. –С.167–169.

[31]. Сажин В.С., Запольский А.К. Кислотный способ переработки

алунитовых руд // Цветные металлы, 1968. - №3. – С. 46-49.

[32]. Тагиев Э.И. Пути усовершенствования комплексной переработки заглинских алунитов: Автореф. дис...канд. техн. наук. - М., 1970. - 19 с.

[33]. Шахтактинский Г.Б., Халилов А.Н., Асланов Г.А. Получение алюминиевых солей бедноалунитизированных пород Заглинского месторождения. – Баку: Элм, 1972. – 126 с.

[34]. Саракуз Н.К. Получение коагулянта сульфата алюминия из алюминиевого сырья // Хим. промышленность. - 1955. - №1. –С.361–363.

[35]. Савчук С.И. Непрерывный метод получения каолин-нефелинового коагулянта // Автореф. дис.... канд. техн. наук. - М.: НИУИФ, 1953.-12 с.

[36]. Пустильник Г.Л., Герасимов А.Д., Певзнер И.З. Состояние и перспективы переработки низкокачественного алюминиевого сырья // Цветная металлургия: Науч. техн. бюл. - 1977. - № 16. –С.28–31.

[37]. Бернштейн А.А., Шморгуненко Н.С. Проблемы получения глинозема изнебокситового сырья в зарубежной алюминиевой промышленности // Труды ВАМИ. - 1972. - № 18. – С.148–170.

[38]. Басов В.П., Шутько А.П. Химизм и основные параметры процесса разложения нефелина соляной кислотой // Укр. хим. журн. - 1976. – Т. 42. - №10. –С.1140–1106.

[39]. Нуркеев С.С., Малыбаева Г.О., Романов Л.Г. О кинетике растворения различных форм и соединений оксида алюминия в соляной кислоте // Комплексное использование минерального сырья. =1981. -№10.- С.84-86.

[40]. Малыбаева Г.О., РамоновЛ.Г.,НуркаевС.С. О взаимодействии ряда форм и соединений оксида алюминия, а также золы экибастузских углей с соляной кислотой // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. -1987. -№01. –С.50-53.

[41]. Бунич Г.М., Хазанов Е.И. Характеристика и обзор получения глинозёма из различных видов сырья // Легкие металлы.- 1932.- №4.- С.18–29.

[42]. Кузнецов В.М. Производство сернокислотного глинозема. –М.:

ОНТИ, 1932. Приводится по: Позин М.Е. Технология минеральных солей. –Л.: Химия, 1970. Т.1. -659с.

[43]. Плотников В.А., Зосимович Д.П., Подорван И.М. Получение глинозёма из глин электрохимическим путём // Журн. хим. пром–ти. - 1934. - №10. –С.50-54.

[44]. Ададунов И.Е. Растворимость глин Донбасса в серной кислоте и очистка сернокислого глинозема хлорированием (при производстве сернокислого глинозема) // Журн. хим. пром–ти. - 1928. - №17. –С.941–942.

[45]. Пат. 1005052 (Великобритания). Improvements in relations to the production of aluminum sulphate / R.L. Savage. – Оpubл. 20.09.1965.

[46]. Пат. 1347556 (Франция). Prose de preparation de sulfare d'aluminium a partir de liquer residuelle de de'capage et de miniral d'aluminium / The North American corporation. – Оpubл. 18.11.1963.

[47]. Пат. 1013983 (Великобритания). Improvements in the hydrometallurgical production of aluminum sulphate / I.C. Ekerret. – Оpubл. 22.12.1965.

[48]. Пат. 3216792 (США). Hydrometallurgical process / V. Marvin. – Оpubл. 09.11.1965.

[49]. Пат. 20933 (ГДР). Verfabren zur Herstelluna vor Aluminiumsalzen aus tonerdehaltigen Rohstoffen mittels Mineralsauren / W. Singer, F. Seidel. – Оpubл. 14.02.1961.

[50]. Wornilka A. Nowa metoda produkcji siarczanu glinowego w procesie ciaglum z glin o niskiej zawartosci tlenkow glinu // Przem. Chem. - 1963. – V. 42. - № 11. – P. 649-650.

[51]. Белянкин Д.С., Федотьев К.М. Кривая нагревания каолина в современном её освещении // Докл. АН СССР. -1949. -Т.65. - №3. –С.357-364.

[52]. Punaki K. Studies of the sulfuric acid process for obtaining pure aluminum from its ores.– Tokyo, 1950.– 165 p. (Bull. TokyoInst. Technol. B; №1).

[53]. Хазанов Е.И. Комплексная переработка алюмосиликатов

сернокислотным способом // Труды IV Всесоюз. совещ. по химии и технологии глинозема. – Новосибирск, 1971. –С.416–423.

[54]. Ford K.J.R. Leaching of fine pelletised kaolinus inasul phuricacid // J. Hydrometallurgy, - 1992. – V. 29. -№1–3. –Р.109–130 / Выщелачивание тонкого и гранулированного каолина месторождения Natal с применением серной кислоты.

[55]. Сафиев Х.С., Бобоев Х.Э., Гайдаенко Н.В. и др. Кислотное разложение предварительно обожженных каолиновых глин Таджикистана // Докл. АН Респ. Таджикистан. - 1995. - Т.38. - №5-6. –С.67-70.

[56]. Сандлер Е.М. Некоторые вопросы разработки и укрупненной проверки технологии сернокислотного способом комплексной переработки кольских нефелиновых концентратов // Автореф. дис. ...канд.техн.наук. -М., 1969. -17с.

[57]. Макарова В.С. К вопросу азотнокислотной переработки алюмосиликатов // Автореф. дис. ... канд. техн. наук. - М., 1969. - 26 с.

[58]. А.с. 372175 (СССР). Способ переработки нефелина / Д.М.Чижиков, Н.Ш.Сафиуллин, А.И.Лайнер и др. – Оpubл. в Б.И., 1973, №13.

[59]. А.с. 220252 (СССР). Способ получения глинозема и других продуктов из нефелина / С.М.Бондин, В.И.Захаров. – Оpubл. в Б.И., 1979, №45.

[60]. Захаров В.И. Азотнокислотный способ производства глинозема из нефелинов Кольска // II Всесоюз.конф. по комплексному использованию руд и концентратов. - Тез.докл. – М.: АН СССР. Цветметэкономика и информация, 1983. –С.13-16.

[61]. А.с. 372175(СССР). Способ переработки нефелина / Д.М.Чижиков Н.Ш. Сафмуллин, А.И Лайнер и др. - Оpubл в БИШ, 1973, №13.

[62]. А.с. 220252(СССР). Способ получения глинозема и других продуктов изнефелина / С.М.Бондин, В.И.Захаров. –Оpubл. в Б.И; 1979, №45.

[63]. Захаров В.И. Азотнокислотный способ производства глинозема из

не фелинов кольска // Всесоюз.конф. по комплексному использованию руд и концентратов. Тез. докл. -М.; АН СССР. -С.17-26.

[64]. Патент №298 ТД (Таджикистан). Способ переработки глиноземсодержащего сырья / Назаров Ш.Б., Запольский А.К., Мирсаидов У.М., Сафиев Х.С., Рузиева Д.Р., Амиров О.Х. -Опубл. в Бюллетень, 1998, №12.

[65]. Рузиева Д.Д., Амиров О.Х., Назаров Ш.Б. Рентгенофазовый анализ нефелиновых сиенитов турпи и продуктов их кислотного разложения // Деп. в НПИЦентре РТ. -Душанбе, 1999. -№017(1258). -67 с.

[66]. Назаров Ш.Б., Амиров О.Х., Рузиева Д.Д., Мирсаидов У.М., Сафиев Х.С. Новый способ получения глинозема // Докл. АН Респ. Таджикистан. - 1998. - Т.12. - №1-2. -С.67-73.

[67]. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: свойства, получение. -Л., 1987. -208с.

[68]. Лайнер А.И. Комплексная переработка некоторых видов алюминий содержащего сырья кислотными способами // Цветная металлургия. Научные поиски, перспективы. - М.: Наука, 1976. -С.259-277.

[69]. Лайнер А.И., Пустильник Г.Л. Выбор оптимальной концентрации кислоты при разложении нефелинового концентрата серной кислотой. -М.: Цветная металлургия, 1967.- №14.- С.37-39.

[70]. Гаркунова Н.В., Плышевский Ю.С., Ткачев К.В., Куракова Н.П. Лабораторное исследование оптимальных условий получения очищенного нефелинового коагулянта из каменного продукта // Технология коагулянтов. -Л.: Химия, 1974. -С.25-31.

[71]. Лайнер А.И., Чижиков Д.М., Лайнер Ю.А., и др. // Цветная металлургия. Бюл. Ин-та Цветметинформация. -1972. -№19. -С.21-25.

[72]. А.с. 372175 СССР. Способ переработки нефелина // Ю.А. Лайнер, Д.М. Чижиков, Н.Ш. Сафмулин и др. -Опубл. в Б.И., 1972, №13.

[73]. Макарова В.С., Китлер И.Н., Карязина И.Н. О вскрываемости

высококремнистого сырья азотной кислотой // *Металлургия цветных и редких металлов*. 1967. - С.231-234.

[74]. Рузиева Д.Д. Двухстадийное разложение нефелиновых сиенитов азотной и соляной кислотами // *Дисс. ... канд. техн. наук.* - Душанбе, 1999. -127 с.

[75]. Амиров О.Х. Селективное извлечение компонентов нефелиновых сиенитов методом термохимической активации // *Дисс. ... канд. техн. наук.* - Душанбе, 1999. -129 с.

[76]. Назаров Ш.Б. Физико-химические основы комплексной переработки высококремнистых алюминиевых руд // *Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.* - Душанбе, 2000. -47 с.

[77]. Троицкий И.А., Железнов В.А. *Металлургия алюминия.* - М.: *Металлургия*, 1984. - 400 с.

[78]. Лайнер А.И. *Производство глинозема.* -М.: *Металлургиздат*, 1961. - 619 с.

[79]. Основные направления исследовательских работ в производства глинозема и алюминия за рубежом. -М., 1995, ч.2. -34с.

[80]. Данциг С.Я., Андреева Е.Д., Пивоваров В.В. и др. Нефелиновые проды комплексное алюминиевое сырье . -М.: *Недро*, 1988. -190с.

[81]. Ветчинкина Т.И., Гундзикевич Л.В., Лайнер Л.В. и др. *Комплекная переработка алюминиевого сырья солянокислотным способом // II Всес. конф. по комплексному использованию руд и концентратов:Тез докл., Ч.2.* -М., 1983. -С. 11-12.

[82]. Конов Л.П. Нефелиновое сырье средней Азии нефелиновое сырье. -М., 1978. -С110-114.

[83]. Шаврцман Б.Х. *Кислотные методы переработки глиноземсодержащего сырья.* -М.: *Цветметинформация*, 1964. -130с.

[84]. Яковкин А.А. // *Легкие металлы.* -1992. -№1. - С.25-31.

[85]. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в

процессах очистки воды. Свойства получения. -Л.: Химия, 1987. -208 с.

[86]. Дыбина В.П. // Ж. прикл. химии. -1960. -Т33. -№10. -С.2184-2189.

[87]. Дыбина В.П. // Сборник трудов Всесоюз заочного политехнического института. -М.,1956. -С.47-53.

[88]. Басов В.П., Шутько А.П. Химизм и основные параметры процесса разложения нефелина соляной кислотой // Укр. хим. журнал. -1976. -Т.42. -№10. -С1104-1106.

[89]. Пустыльник Г.Л. Основные направления научно-исследовательских работ и производства глинозема за рубежом. -М., 1974. -38с.

[90]. Купряков Ю.П. Состояние и перспективы металлургической переработки вторичного алюминийсодержащего сырья // Цветные металлы. -1982. -№3. -С.7-11.

[91]. Беляев А. И. Металлургия легких металлов. – М.: Metallurgizdat, 1970. -477с.

[92]. Мхитарян Н. К., Пазухин В.А.// Сборник научных трудов МИЦИЗ. - Metallurgizdat, 1957. - №26. - С. 547.

[93]. Мхитарян Н.К., Пазухин В.А. Восстановительный обжиг смеси сульфатов алюминия и натрия с получением растворимого в воде алюмината // Цветные металлы. -1957. -№ 11. –С.103-109.

[94]. Райзман В.Л. Комбинированные способы переработки низкокачественного алюминиевого сырья. -Алма-Аты: Наука, 1988. -256с.

[95]. Мальц Н.С., Майер А.А., Проконов И.В., Поднебесный Г.П. Особенности процесса спекания шламовой шихты при производстве глинозема последовательным способом Байер-спекание // Цветные металлы. -1980. - № 11. - С.57-59.

[96]. Ильинский В.Н., Сагайдачный А.Ф., Матвеев И.Г. Получение окиси алюминия из тихвинских бокситов по комбинированному методу // Труды ГИПХ. - 1932. - №16. - С. 601.

[97]. Семин В.Д., Медведев Г.П., Семина З.Ф. и др. Влияние добавок угля на интенсификацию процесса спекания глиноземсодержащих шихт // Цветные металлы. - 1981. - № 6. - С. 22-24.

[98]. Евразийский патент №003660, выдан 28.08.2003 г. Способ переработки твердых отходов шламового поля алюминиевого производства / У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов, Д.Р. Рузиев, Д.С. Лангариева // Бюлле-тень изобретений ЕАПВ, №1.

[99]. Азизов Б.С., Мирсаидов У.М., Сафиев Х.С. Получение щелочного коагулянта из отходов производства алюминия / Тез. докл. межд. научно-практической конференции «Градоформирующие технологии XXI века». – М., 2001. –С.155-156.

[100]. Мирсаидов У.М., Азизов Б.С., Сафиев Х.С., Рузиев Д.Р. Получение коагулянтов для очистки воды из отходов производства алюминия // Тез. докл. международной конференции «Водные ресурсы Центральной Азии и их рациональное использование». - Душанбе, 2001. – С.114-115.

[101]. Патент Республики Таджикистан №ТJ 364. Способ переработки отходов производства алюминия с местным минеральным сырьем / Мирсаидов У.М., Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Лангариева Д.С. // Бюллетень НПИЦентра Республики Таджикистан, 2003, №2.

[102]. Азизов Б.С. Физико-химические и технологические основы комплексной переработки жидких и твердых отходов производства алюминия // Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Душанбе, 2003. –50 с.

[103]. Мирсаидов У.М., Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р. Физико-химические и технологические основы получения криолит-глиноземного концентрата из местных сырьевых материалов и отходов алюминиевого производства // Изв. АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических и геологических наук. – Душанбе, 2001. - №1. –С.133-141.

[104]. Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Лангариева Д.С. Кинетика

процесса спекания производства криолит-глиноземной смеси из отходов ТадАЗа и местного минерального сырья / Сб. трудов межд. научно-практич. конференции «Производство. Технология. Экология». -М., 2000. –С.764-766.

[105]. Мирсаидов У.М., Сафиев Х., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р. Физико-химические и технологические основы получения криолит-глиноземного концентрата из местных сырьевых материалов и отходов алюминиевого производства // Изв. АН Республики Таджикистан. Отд. физико-математических и геологических наук. –Душанбе, 2011. -№1. -С133-141.

[106]. Ковба Л.М., Трунов В.Н. Рентгенофазовый анализ. – М.: МГУ, 1969. - 160 с.

[107]. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. – М.: ГНТИ, 1957. - 867 с.

[108]. Берг Л.Г., Николаев А.В., Роде Т.Я. Термография. – М.: Изд. АН СССР, 1976. -526 с.

[109]. Берг Л.Г. Введение в термографию. – М.: Наука, 1969. – 395 с.

[110]. Халяпина О.Б., Акочушкова С.Т., Ни Л.Г. Способ получения концентрированного алюмината натрия // Патент РК №16642 от 15.12.1994г.

[111]. Абрамов В.Д., Стельмахов Г.Д., Николаев И.В. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья. -М.: Металлургия, 1986. -186с.

[112]. Райзман В.Л., Власенко Ю.К., Никсе Л.С., Синельникова Н.В. Производство и применение алюмината натрия. - М.: ЦНИИ цветмет экономики и информации, 1987. -47с.

[113]. Пономарев В.Д., Садыков Ж., Сажин В.С. Известия АН Каз. ССР. Сер. металлургии, обогащения, огнеупоров. -Алмааты, 1960. –Вып 1. -С. 35-46.

[114]. Белецкий М.С., Дружинина Н.К., Кацемнбогем П.Д., Егорова Л.И. Изучение процесса спекания Кольских нефелинов. –М.: Фонды ВАМИ, 1954. -231 с.

[115]. Шморгуненко Н.С. и др. Развитие техники спекания глиноземсодержащих мокрых шихт // Цветная металлургия.-1986. -№6. -С.30.

[116]. Сафарян М.А. и др. Исследование влияние добавки различных активаторов на процесс спекания насыщенных глиноземных шихт // Комплексное использование минерального сырья. -1982. -№11. -С.45-47.

[117]. Хазанов Е.И., Хлюпина А.Ф., Кузьмина Г.В., Шишляникова Э.М. Технологическое опробование глиноземсодержащих пород участка Турпи Таджикской ССР. - Иркутск: Институт Химии СО АН СССР, 1961. –С.234-245.

[118]. Изыскание эффективных методов переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикской ССР // Отчет о НИР. Институт химии АН Тадж ССР. Руководитель Гулухов И.А. -Душанбе, 1964. -127 с.

[119]. Абрамов В.Я., Еремин Н.И. Выщелачивание алюминиевых пеков. -М.: Металлургия, 1976. -208с.

[120]. Певзнер И.Е., Макаров Н.А. Обескремнивание алюминатных растворов. -М.: Металлургия, 1974. -113с.

[121]. А.с. 126614 (СССР). Способ получения из щелочных алюминатных пород окиси алюминия и щелочных продуктов / Смирнов М.Н., Галкина З.С. (СССР). – Оpubл. В Б.И., 1960, №5.

[122]. Смирнов М.Н., Галкина З.С. Получение глинозема и щелочных продуктов из щелочных алюмосиликатных пород способом спекания высокощелочной шихты // Цветная металлургия. Науч. техн. бюл. –1963. -№3. –С.27-34.

[123]. Манвелян М.Г. Способ комплексной переработки нефелиновых и псевдолейцитовых сиенитовых пород // Химия и технология глинозема: Труды Всесоюз совещ. -Ереван: НТИ СНХ Арм. ССР, 1964. -С.31-43.

[124]. Манвелян М.Г. и др. Поведение основных минералов нефелиносие-нитовой породы при ее химическом обогащении // Химия и технология глинозема: Труды Всесоюз совещ. -Ереван: НТИ СНХ Арм. ССР,

1964. С.163-175.

[125]. Данциг С.Я., Заболоцкая Н. К. Изучение вещественного состава и технологическое опробование двух проб нефелинсодержащих пород месторождения Турпи. -Л.: ВАМИ, 1961. –С.281-292.

[126]. Манвелян М.Г., Погосян Р.У., Асотрян С.А. Тер-Захарян С.М. Отчет по переработке нефелиновых пород, присланных управлением геологии совета министров Тадж ССР, способом Манвеляна, 1961-1962гг. – Ереван, 1962. -105 с.

[127]. Заболотнов Н.И., Галкова Л.И., Ручкин И.И., Иеусихин М., Смолин Ю.М. Технология получения высокоглиноземистых концентратов из бокситов североонежского месторождения // Комплексное использование минерального сырья. -Алма-Ата, 1984. -№2. -С.70-73.

[128]. Сажин В.С., Денисович В.Е., Волковская А.И. Разложение альбита и микроклина в растворах едкого кали // Укр. хим. журн. -1965. - №6.1. -С.564-567.

[129]. Карпенко З.С., Ахметов С.Ф. Пономарева С.В. Пономарев В.Д., Нурмагамбетов Х.Н. Автоклавное выщелачивание полевошпатовой породы // Цветная металлургия. Изв. ВУЗов. -1967. -№1. –С.64-70.

[130]. Сажин В.С. Новые гидрохимические способы получения глинозема. -Киев: Наукова думка, 1979. -208 с.

[131]. Основные направления научно-исследовательских работ в производстве глинозема и алюминий содержащего сырья. -М, 1978. -34с.

[132]. Фурман А.А., Рябовский Б.Г. Основы химии и технологии безводных хлоридов. -М.:Наука, 1970. -256 с.

[133]. Патент 14782449 (Франция) №165391, 1967.

[134]. Морозов И.С.: Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. -М.:Наука, 1966. -231 с.

[135]. Спицын В.И., Гвоздева О.М. Хлорирование оксидов и природных соединений. - М.:Институт прикладной минералогии, 1931. -213 с.

[136]. А.с. 23970(СССР) / И.А. Казарновский // Вестник комитета по изобретениям-5. –М.,1931. -№11.

[137]. Фурман А.А. Неорганические хлориды (химия и технология). - М.: Химия, 1980. -416 с.

[138]. Фурман А.А. Хлорсодержащие окислительные отбеливающие и дезинфицирующие вещества. -М.: Химия, 1976. -86 с.

[139]. Назаров Ю.Н., Крохин В.А. Состояние и перспективы развития хлорной металлургии // Цветные металлы. -1981. -№9. -С.68-70.

[140]. Kasorpwski // pig.Chem. -1936. -20v. -№8-9. -Р.68-70.

[141]. Федотьев П.П., Чижик А.А. // Труды ГИПХ. -1934. -вып. 20. - С.76.

[142]. Безукладников А.Б., Штилерман Л.Д., Романовская М.Г. Исследование хлорирования североонежского боксита // Производство магния. -Л.: ВАМИ, 1972. -№104. -С.49-55.

[143]. Безукладников А.Б., Штилерман Л.Д., Романовская М.Г. Зависимость скорости хлорирования североонежского боксита от состава хлорирующего газа // Производство магния. -Л.:ВАМИ, 1979. -С.57-60.

[144]. Зотикова А.Н., Винкельберг В.Г., Павлова Л.М., Лиенина К.П. Селективное хлорирование бокситов смесью хлора и четыреххлористого кремния // Производство магния. -Л.: ВАМИ, 1979. -С.62-64.

[145]. Ступина А.М., Муклиев В.И., Безукладников А.Б. Исследование хлорирования гранулированного глиноземсодержащего сырья // Цветные металлы. – 1982. - №6. - С.62-65

[146]. Звиададзе Г.Н., Лайнер Ю.А., Ветчинкина Т.Н., Гарина Н.В., Семеновский Б.А. Получение алюминия из минеральной части углистой породы Экибастуза // Комплексное использование минерального сырья. - 1980. - №3. – С.27-33.

[147]. Байтенов Н.А., Мурзаева Г.В., Кожназарова М.Д., Антонюк В.И. Исследование Экибастузской золы и подготовка ее к хлорированию //

Комплексное использование минерального сырья. – 1981. -№8. – С.28-31.

[148]. Байтенов Н.А., Мурзаева Г.В., Кожназарова М.Д., Антонюк В.И. О кинетике и механизме хлорирования Экибастузской золы // Комплексное использование минерального сырья. – 1982. -№1. – С.15-19.

[149]. Ветчинкина Т.Н., Лайнер Ю.А. О селективном хлорировании углистой породы Экибастузского месторождения // Комплексное использование минерального сырья. - 1984. - №5. – С.25-29.

[150]. Landsberg Arne. Aluminum recovery from domestic clay \\\ Mining Technol. And Policy. Issues Sues. Pap/mining conv. a nev Mining Conger. PhoenixSept/ 24-26/ 1984/ (РЖМет. 1987, 10ГП).

[151]. А.с. 127500 (СССР). Способ очистки высококремнистого глиноземсодержащего сырья от железа / МантяняА.А., Мартиросян В.А., Вардесерян Г.У., Запросян А.В. -Опубл. в Б.И., 1986, №45. МКИС 01-7/46/.

[152]. А.с. 1081124 (СССР). Способ очистки алюминиевых руд от железа / Кантемиров М.Д., Коган В.С., Басов А.С., Эстерло О.В. -Опубл. в Б.И. 1984, №11. -МКИС 01-7/46/.

[153]. ПАТ 351478 (Швейцария). Способ восстановления хлоридов алюминия и железа / Шерад Джин. -Опубл.30.11.83. МКИ С 21 в 15/00, С 22 в 21/01/. РЖМст. 1984, 8Г113.

[154]. А.с. 1161467 (СССР). Способ получения глинозема из высококремнистого алюминийсодержащего сырья / Романов Л.Г., Малыбаева Г.О., Нуркеев С.С. -Опубл. в Б.И. 1985, №22 МКИ С01-7/28/.

[155]. Bombara G., Tangi R. Prospects for carbochlorina toning Aluminum recovery from stalian leucitites // metals. -1984. V.36№1-Р.74-78 (РЖМет, 1984, 8Г116).

[156]. Баранова Л.С., Ануфриева И.И., Балашова Ч.Н. Электрохимический способ получения алюминия из его хлорида // Цветная металлургия. Бюл. Ин-та «Цветметинформация». -1976. -№18. - С.28-32.

[157]. Коршунов Б.Г., Сафонов Б.В., Дробот Д.В. Диаграммы плавкости

хлоридных систем. –Л.: Химия, 1972. -384с.

[158]. LshikfwaTftoKondashoichiJuchiTochiaki заявл. (Франция), кл. с25.с3 / 08, №2409329. -Опубл. 15.06.1979.

[159]. Японск. заявка, КЛ 10Д. 122.1 (с25, с/з/18), №54-56909, заявл. 15.10.77, № 52-123813, опубл. 8.05.79 (РЖМет, 1980, 4Г144П).

[160]. Японск. заявка, КЛ 108,22.3 (с25, с3/12), № 53-12512. Опубл. 01.11.78 (РЖМет, 1979, 10Г305ГП).

[161]. Балихин В.С. Электролиз хлорида алюминия // Итоги науки и техники. Metallurgy цветных металлов. – М., 1986. -Т.16. –С.101-109.

[162]. Зотикова А.Н. и др. Влияние хлоридов натрия, калия, кальция на хлорирование окиси алюминия // Труды ВАМИ. -1980. -№105. - С. 74-79.

[163]. Кузнецов С.И., Дервякин В.А. Физическая химия производства глинозема по способу Байера. – М.: Metallurgizdat, 1964. – 352 с.

[164]. Мальц Н.С. Об оптимизации аппаратурно-технологического оформления производства глинозема по способу Байера // Цветные металлы. – 1966 – №7. – С.57-62.

[165]. Мальц Н.С., Медведев В.В. О выборе оптимальной схемы регенерации тепла при автоклавном выщелачивании бокситов // Цветные металлы. – 1971. - №2. – С.28-31.

[166]. Пустильник Г.Л. Основные направления научно-исследовательских работ в производстве глинозема за рубежом. -М., 1974. - 38 с.

[167]. Резниченко В.А., Симановский Б.А. и др. Структурные превращения при хлорировании глинозема // Цветные металлы. – 1989. -№1 – С.65-66.

[168]. Резниченко В.А., Симановский Б.А. и др. Структурные превращения при хлорировании глинозема // Комплексное использование минерального сырья. – Алма-Ата, 1988. -№6 –С.71-74.

[169]. Райзман В.Л. и др. // Цветные металлы. – 1981. - №6. -С.61-63.

[170]. Райзман В.Л. и др. Химическое кондиционирование

высококремнистого алюминиевого сырья. -М., 1987. -Ч.3. -С.2-10.

[171]. Сажин В.С., Денисевич В.Е., Волковская А.И. // Укр. хим. журн. – 1965. – №4. – С.379-384.

[172]. Шарло Г. Методы аналитической химии. –М.: Химия, 1969. Ч.2. -231 с.

[173]. Бабко А.К., Пятницкая И.В. Количественный анализ. –М.: Высшая школа, 1968. -182 с.

[174]. Коростылев П.П. Лабораторные приборы технического анализа. – М.: Металлургия, 1987. – 288с.

[175]. Хазанов Е.И. и др. Технологическое опробование полевошпатовых пород как сырья для производства глинозема // Труды Вост.-Сибир. филиала АН СССР. -1962. -Вып. 43. -С.26-38.

[176]. Пат. 4440610(США). Хлоридный электролит для производства алюминия / Клингенсмисте Частер Х. -Оубл.03.04.84. МКИ С3\06,НКИ 204\67.(РЖМет.1984, 12Г159П).

[177]. Буданова К.Т. Метаморфические формации Таджикистана. –Душанбе, 1991. - 120 с.

[178]. Сакович П.В. // Изв. зап. Томск ун-та, сер. хим. -Томск, 1956. -№26. –С.103-106.

[179]. А.с. 476228(СССР). Способ сушки и грануляции серноокислых солей алюминия и квасцов / Лайнер Ю.Д., Чижиков Д.М. и др. -Опубл. Б.И. 1975, №25.

[180]. Гиллебрана В.Ф., Ландель Г.З., Фрайт Г.А., Гофман Л.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. -М.: Химия, 1966. - 68 с.

[181]. Коннов Л.П. Нефелиновое сырье Средней Азии // Нефелиновое сырье. -М., 1978. -С.110-114.

[182]. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. -Киев: Наукова думка, 1966, -С.278-280, 349-471.

[183]. Денисов С.И. // Изв. ВУЗов, сер. Цветная металлургия. -1959. - №4. -С.59-54.

[184]. Ерофеев Б.В. //Докл. АН СССР. -1946. –Т.52. -№6 –С.515-523.
XVI Сессии Маджлиси олии РТ. ФМГУ им. М.В. Ломоносова. –Душанбе, 2012. -С.44-45.

Список научных публикаций соискателя ученой степени по теме диссертации:

[1-А]. Запольский, А.К. Сернокислотное разложение нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / А.К. Запольский, **Б. Мирзоев**, Х.С. Сафиев // Доклады АН Тадж. ССР. - 1984.- Т. 27.- №11. - С. 655-658.

[2-А]. **Мирзоев, Б.** Хлорирование нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Тадж. ССР / Б. Мирзоев, Х.С. Сафиев, А.К. Запольский, У.М. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья. -Алма- Ата. -1986.- № 8.- С.40-42.

[3-А]. Сафиев, Х.С. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Тадж. ССР / Сафиев Х.С., **Мирзоев Б.**, Запольский А.К., Мирсаидов У.М. // Доклады АН Тадж. ССР. -1989.- Т.32.- №8.- С. 536-540.

[4-А]. Бергер, А.С. Разложение механически активированных нефелиновых сиенитов в растворах соляной кислоты / Бергер А.С., Болдырев В.В., **Мирзоев Б.**, Сафиев Х.С. // Прикладной химии. -1990.- №8.- С. 1751-1756.

[5-А]. **Мирзоев, Б.** Использование местного сырья в производстве фарфора / Мирзоев Б., Сафиев Х С., Сатторова М.А., Абдусаторов Ш.М. // Доклады АН Тадж. ССР.- 1991.- Т. 34.- № 10.- С. 628-630.

[6-А]. **Мирзоев, Б.** Термодинамический анализ процесса хлорирования минералов входящих в состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи. / Мирзоев Б., Азизов Б., Сафиев Х.С. // Известия АН Тадж. ССР. - 992.- №1.- С. 64-66.

[7-А]. Саторова, М.А. Физико-химическое исследование продуктов соляно кислотного разложения нефелиновых сиенитов Турпи / Саторова М.А., Таджибаев Г., Сафиев Х.С., Мирзоев Б. // Комплексное использование минерального сырья. Алма – Ата.- 1992.- № 4.- С. 51 – 55.

[8-А]. **Мирзоев, Б.** Соляно-кислотное разложение нефелиновых сиенитов / Мирзоев Б., Софиев Х.С., Рахимов К., Мирсаидов У.М. // Известия АН Тадж. 1995.- № 3.- С. 66 – 68.

[9-А]. **Мирзоев, Б.** Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турпи / Мирзоев Б., Сафиев Х С., Рахимов К., Мирсаидов У.М. // Известия АН Тадж. 1995.- № 3. - С. 69 – 71.

[10-А]. Сафиев, Х.С. Соляно-кислотное разложение минералов нефелиновых сиенитов Турпи / Сафиев Х.С., Мирзоев Б., Рахимов К., Мирсаидов У.М. // Доклады АН Тадж. 1995.- Т. 38.- № 5-6. - С. 52 – 56.

[11-А]. **Мирзоев, Б.** Получение коагулянтов из нефелиновых сиенитов / Мирзоев Б., Исомидинов Ф., Сафиев Х. // Доклады АН РТ. – 1999.- Т. X111.- № 2. - С. 5– 9.

[12-А]. **Мирзоев, Б.** Получение коагулянтов из отходов ПО «Таджик – Химпром» / Мирзоев Б., Сафиев Х.С., Солиев И., Хахимов А. // Известия АН РТ.- 1999.- №1.- С. 71 – 73.

[13-А]. **Мирзоев, Б.** Использование отходов хлорорганического производства при переработке нефелиновых сиенитов / Мирзоев Б., Сафиев Х. // Вестник ТНУ.- 2004. - С. 133 – 135.

[14-А]. **Мирзоев, Б.** Санитарно – гигиенические исследования коагулянта, полученного из местного сырья / Мирзоев Б., Хайдаров К., Сафиев Х., Рахимов И. // Вестник ТНУ. - 2004.- С.140 – 143.

[15-А]. **Мирзоев, Б.** Минералы западного Памира новый вид сырья для производства алюминия / Иброхим А., Валиев Ю., Мирзоев Б. // Горный журнал.- 2008.- №11.- С. 28 – 31.

[16-А]. Сафиев, Х.С. Исследование процесса получения технического

глинозема и побочных продуктов способом спекания из минерала ставролита / Сафиев Х.С., **Мирзоев Б.**, Тураев С.С. // Вестник ТНУ.- 2009.- №49.- С. 165 – 172.

[17-А]. Тураев, С.С. Технологические основы переработки местного алюминий содержащего сырья кислотным способом / Тураев С.С., **Мирзоев Б.** // Вестник ТНУ.- 2009.- № 49.- С. 150–153.

[18-А]. Сафиев Х.С. Кинетика процесса получения глинозема и побочных продуктов из ставролита – слюдистого сланца и кальций фторсодержащего сырья / Сафиев Х.С., **Мирзоев Б.**, Тураев С.С. // Доклады АН РТ.- 2009.- Т. 52.- №11.- С. 873 – 876.

[19-А]. Сафиев, Х.С. Кинетика процесса соляно кислотного разложения ставролит – слюдистых сланцев / Сафиев Х.С., **Мирзоев Б.**, Тураев С.С. // Доклады АН РТ.- 2009.- Т. 52.- №10.- С. 785 – 788.

[20-А]. Гафуров, М.З. Получение коагулянтов из местного сырья и производственных отходов / Гафуров М.З., **Мирзоев Б.**, Давлатмиров Дж. // Вестник ТТУ им. акад. М.С. Осими. – 2010.- №4 (12). - С. 27–29.

[21-А]. **Мирзоев, Б.** Минералогический составы и обогащение алюмосодержащего сырья месторождения Курговат РТ / Мирзоев Б., Иброхим А., Мирзоев П., Одиназода Х. // Вестник ТТУ.- 2014.- №2(26).- С. 62– 64.

[22-А]. **Мирзоев, Б.** Обескремнивание и карбонизация алюминатного раствора полученного из минерала мусковита / Мирзоев П., Мирзоев Б., Одиназода Х. // Вестник ТТУ.- 2014.- №2 (26).- С. 64– 67.

[23-А]. **Мирзоев, Б.** Кинетика процесса выщелачивания алюминатного спека / Мирзоев Б., Тураев С.С., Мирзоев П., Сафиев Х.С. // Известия АН РТ.- 2015.- №2 (152).- С. 63– 66.

[24-А]. **Мирзоев, Б.** Переработка нефелиновых сиенитов месторождения Турпи спекателным способом / Мирзоев Б., Ибрагим А., Сафиев Х.С., Мирзоев П., Бобоев Х. // Вестник ТНУ. Серия Естественных наук. 1/3 (200).- 2016.- С.143 – 146.

[25-A]. **Мирзоев, Б.** Исследования соляно кислотного способа переработки алюмосодержащего мономинерала мусковита / Мирзоев П., Сафиев Х.С., Мирзоев Б., Бобоев Х. // Вестник ТНУ. Серия Естественных наук. – 2016.- 1/3 (200).- С. 164 -168.

[26-A]. **Mirzoev, B.** Production of alumina and Byproducts from the mineral of muscovite by method of sintering / B. Mirzoev., A. Ibrahim., Mirzoev., N. Alimov., M.Bobonazarov // Asian American physical chemistry Rtzeareh Journal .- 2014.- Vol.1.- No. 1.- P. 1-7.

[27-A]. **Мирзоев, Б.** Физико–химическая характеристика глиноземсодержащего сырья Курговатского месторождения Таджикистана / Мирзоев Б. // Вестник Казанского технологического университета.- 2018.- Т.21.- №7.- С. 62 – 66.

[28-A]. **Mirzoev, B.** Production of cnbla te polymer containing microfertilizers based on humic acid and ammophos / Smailov B., Bitsenbaev Mirzoev B., Kadirbaeva A., Zakirov B. // RJC. Rasayan j. chem vol. 13/no.3/1372-1378/0976-0083/coden; Rjcabr.C. 1372-1378. (SCOPUS).

[29-A]. Авторское свидетельство № 1526110 (СССР). Способ переработки нефелиновых сиенитов на глинозем / П.М. Соложенкин, З.А. Румянцева, **Б. Мирзоев**, Л.Л. Лубавина, Х.С.Сафиев, В. Гостева.- 1989.

[30-A]. Авторское свидетельство № 1668300 (СССР). Способ переработки низкокачественного глинозем содержащего сырья / **Б. Мирзоев**, Х.С. Сафиев, А.К. Запольский, У.М. Мирсаидов.- опубл. в БИ.- 1991.- №29.

[31-A]. Авторское свидетельство № 1733381 (СССР). Способ переработки алюмосиликатов / С.Х. Сафиев, **Б. Мирзоев**, А.К. Запольский, С.Хайридинов, Ш.М. Абдусаторов, Ш.Ф. Рахимов.- 1991.

[32-A]. Патент №1764514 (СССР). Способ получения Коагулянта / **Мирзоев Б.**, Сафиев Х.С., Рахимов Ш.- 1991.

[33-A]. Авторское свидетельство №1633748 (СССР). Способ переработки алюмосодержащего сырья / **Мирзоев Б.**, С.Х. Сафиев, А.К.

Запольский, Мирсаидов У.М.- 1990.

[34-А]. Авторское свидетельство №1521718 (СССР). Способ очистки низкокачественного глинозёмсодержащего сырья от железа / **Мирзоев Б.**, С.Х.Сафиев, А.К. Запольский, Мирсаидов У.М., Хайридинов С.- Оpubл. в Б.И.- 1989.- № 42.

[35-А]. Авторское свидетельство №1731035. (СССР). Способ переработки щелочных алюмосиликатов / Назаров Ш.Б., Запольский А.К., Сафиев Х.С., **Мирзоев Б.**, Саторова М.А., Каюмов А.- 1990.

[36-А]. Малый патент РТ № ТЈ685. Способ получения глинозема и криолитового концентрата из мусковитовых сланцев / Мирзоев П., Иброхим Азим., **Мирзоев Б.**- Опубликован в Бюл.- №106.- 2015.

[37-А]. Патент РТ ТЈ №258. Способ доочистки промышленных сточных вод от тяжелых металлов /Сафиев Х.С., **Мирзоев Б.**, Хамидов Б.О., Ал. Батиха. Авад.- Опубликован в Бюллетень №1 (17) от 18.11.1997г.

[38-А]. Патент РТ № ТЈ102. «Тарзи аз охан тоза намудани ашёи хоми гилхокдори пастсифат» / **Мирзоев Б.**, Сафиев., Мирсаидов У.М., Запольский А.К.- Опубликован в Бюл.- №3 от 26.11.1996г.

[39-А]. Патент РТ № ТЈ103. Тарзи аз нав коркарди ашёи хоми алюминидор / Сафиев Х.С., **Мирзоев Б.**, Мирсаидов У.М., Запольский А.К.- Опубликован в Бюл, №3 от 26.11.1996г.

[40-А]. Патент № ТЈ104. Тарзи азнав коркарди ашёи хоми гилхокдори пастсифат / Мирзоев Б., Сафиев Х.С., Мирсаидов У.М., Запольский А.К.- Опубликован в Бюл, №3 от 26.11.1996г.

[41-А]. Патент РТ № ТЈ105. «Тарзи азнав коркарди алюмосиликатхои ишкордор / Назаров Ш.Б., Запольский А.К., Сафиев Х.С., Мирзоев Б., Мирсаидов У.М.- Опубликован в Бюл. №3 от 26.11.1996г.

[42-А]. Патент РТ № ТЈ106. Тарзи азнав коркарди алюмосиликатхо / Мирзоев Б., Запольский А.К., Сафиев Х.С., Мирсаидов., Хайридинов С.- Опубликован в Бюл. №3 от 26.11.1996г.

[43-А]. Патент РТ № ТЈ107. Тарзи ҳосил намудани коагулянт / Мирзоев Б., Рахимов Ш.Ф., Сафиев Х.С.- Опубликовано в Бюл. №3 от 26.11.1996г.

[44-А]. Патент РТ № ТЈ465. Способ получения глинозема и побочных продуктов из ставролита / Мирзоев Б., Иброҳим Азим., Валиев Ю.- Опубликовано в Бюл. №53 (1). 2009г.

[45-А]. Малый патент РТ № ТЈ685. Способ получения глинозема и криолитового концентрата из мусковитовых сланцев / Мирзоев П., Иброҳим Азим., Мирзоев Б.- Опубликовано в Бюл. №106.- 2015г.

[46-А]. **Мирзоев, Б.** Физико-химические исследования процесса получения глинозема, криолит – глиноземного концентрата способом спекания из ставролит слюдистых сланцев и кальций фторсодержащего сырья / Мирзоев Б., Тураев С.С., Мирзоев П. // Международный научно – исследовательский. Успехи современной науки и образования. Серия химические науки. Белгород.- 2016.- №5.- Т.3.- С. 135– 139.

[47-А]. **Мирзоев, Б.** Исследование процесса получения криолит – глиноземного концентрата из ставролита – слюдистых сланцев способом спекания / Мирзоев Б., Мирзоев П., Тураев С.С. // Международный научно – исследовательский. Успехи современной науки и образования. Серия химические науки. Белгород.- 2016. - Т. 5.- №6.- С. 77 – 81.

[48-А]. **Мирзоев, Б.** Физико-химические основы кислотного разложения ставролит – слюдистых сланцев / Мирзоев Б., Мирзоев П., Тураев С.С. // Международный научно–исследовательский. Успехи современной науки. Серия химические науки. Белгород.- 2016. - Т. 1.- №5.- С. 59 – 63

[49-А]. **Мирзоев, Б.** Исследование вскрываемости нефелиновых сиенитов Турпинское месторождения Таджикистан. / Мирзоев Б., Запольский А.К., Сафиев Х.С. //Тезис. докл. Респ. научно-теоретической конференции молодых ученых и специалистов. Часть –11.- Душанбе.- 1984.- С. 91.

[50-А]. **Мирзоев, Б.** Исследование влияния различных факторов на хлорирование нефелиновых сиенитов Таджикистана / Мирзоев Б., Сафиев

Х.С. // Тезис. докл. Респ. научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов, посвящённая 60-летию Ленинского комсомола Таджикистана. – Душанбе. - 1985.- С. 63.

[51-А]. **Мирзоев, Б.** Технологическое исследование полученного коагулянта (АЖК) / Мирзоев Б., Хакимов Р.О., Сафиев Х.С. // Тезис. докл. Респ. научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов посвящённая 60-летию ленинского комсомола Таджикистана. Душанбе. - 1985.- С. 34.

[52-А]. **Мирзоев, Б.** Термодинамический анализ процесса хлорирования оксидов входящих в состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Мирзоев Б., Азизов Б.С., Сафиев Х.С. // Тезис. докл. 17-научно–практ. конференция преподавателей.- г.Душанбе, 1989.- С. 64.

[53-А]. **Мирзоев, Б.** Применение кинетического уравнение Дроздова - Ротиняна для процесса хлорирования алюминисодержащего сырья / Мирзоев Б., Азизов Б.С., Сафиев Х.С. // Тезис. докл. 17-научно – практическая конференция преподавателей.- Душанбе.- 1989.- С. 77.

[54-А]. **Мирзоев, Б.** Кислотные методы комплексной переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджик-ССР. Кислотные методы комплексной переработки алюмосиликатного сырья / Мирзоев Б., Сафиев Х.С., Запольский А.К. // Тезис. докл. Всесоюзного совещания.- Апатит, 1990.- С. 16- 17.

[55-А]. **Мирзоев, Б.** Использование фторсодержащих отходов при переработка нефелиновых сиенитов / Сафиев Х.С., Мирзоев Б. // Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов.- Тезис. докл.- Москва.- 1990.- С. 291.

[56-А]. **Мирзоев, Б.** Отходы электрохимических предприятия Таджикистана – важнейшая экологическая проблема / Мирзоев Б., Сафиев Х.С. // Всесоюзная научно – практическая конференция по теории и практике электрохимических процессов.- Барнаул.- 1990.- С. 272.

[57-А]. Николадзе, Г.И. Применение алюминии – железосодержащего коагулянта для осветления воды / Николадзе Г.И., Рахимов Ш. Ф., **Мирзоев Б.**, Сафиев Х.С. // Региональная научно–практическая конференция: Тезис докл. Владивосток.- 1990. - С. 82-85.

[58-А]. **Мирзоев, Б.** Эффективные реагенты при комплексной переработке местного алюмосодержащего сырья Таджикистана / Мирзоев Б., Сафиев Х.С., Мирсаидов У.М. // Технические системы и социально – правовые принципы экологической безопасности: Межвузовский сборник международной научно-технической конференции.- Ленинград.- 1991.- С. 125-128.

[59-А]. Ганчаров, Л.К. Применение нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикистана и продукта их переработки для извлечения ряда ионов металлов из водных растворов / Ганчаров Л.К., **Мирзоев Б.**, Хамидов Б.О., Сафиев Х.С. // Тезисы 1-го совещания “Минерально – геохимические аспекты охраны окружающей среды”. - С. Петербург.- 1991. - С. 52-53.

[60-А]. Сафиев, Х.С. Исследование и разработка комплексной переработки минерального сырья и промышленных отходов южно – Таджикского территориального комплекса / Сафиев Х.С., **Мирзоев Б.**, Мирсаидов У.М. // Всесоюзное совещание по коллоидно–химической проблемы. Тезис. докл. Ашхабад.- 1991.- С. 89-90.

[61-А]. **Мирзоев, Б.** Очистка нефелиновых сиенитов от железа и попутное получение коагулянтов для очистки воды / Мирзоев Б., Сафиев Х.С., Запольский А.К. // Информ. листок. - Тадж. НИИНТИ.- Душанбе. - 1990.- С. 1-4.

[62-А]. **Мирзоев, Б.** Опытно – заводские - испытания кислотной переработки нефелиновых сиенитов / Мирзоев Б., Сафиев Х.С., Мирсаидов У.М., Шарипов А. // Тезис. докл. мат. научной конференции, посвящённой памяти академика Нумонова И.У.- Душанбе.- 1994. - С. 21.

[63-А]. **Мирзоев, Б.** Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турпи / Мирзоев Б., Сафиев Х.С., Мирсаидов У.М. // Тезис. докл. матер. научной конференции, посвящённой памяти академика Нумонова И.У.- Душанбе.- 1994. - С. 31.

[64-А]. **Мирзоев, Б.** Получение жидкого стекла из сырьевых материалов нефелиновых сиенитов / Сафиев Х.С., Мирзоев Б., Туманов С.С. // Тезис. докл. мат. научной конференции, посвящённой памяти академика Нумонова И.У.- Душанбе. -1994. - С. 32.

[65-А]. Сафиев, Х.С. Получение коагулянтов для очистки питьевых и промышленных сточных вод из алюмосодержащего руд Таджикистана. / Сафиев Х.С., **Мирзоев Б.**, Бобоев Х.Э., Мирсаидов У.М. // Тезис. докл. науч. конф., посвященная 50- летию Института химии им. В.И. Никитина.- Душанбе. – 1996.- С. 53-54.

[66-А]. **Мирзоев, Б.** Получение коагулянтов для очистки вод из нефелиновых сиенитов, каолиновых глин, сиаллитов и алунитов / Мирзоев Б., Солиев И., Хакимов А. // Материалы юбилейной конференции, посвященной 100-летию академика К.И. Сатпаева.- Душанбе. – 1999- С. 81.

[67-А]. **Мирзоев, Б.** Способ получения коагулянта /Б. Мирзоев // Информац. листок. Тадж. НИИНТИ. – Душанбе.- 1999.- №79.

[68-А]. **Мирзоев, Б.** Проблемы коагулянтов и чистой воды в горных условиях / Мирзоев Б., Мирсаидов У.М., Сафиев Х.С., Солиев И., Хакимов А. // Тезисы докл. международной конференции “Горные регионы центральной Азии проблемы устойчивого развития”.- Душанбе. - 1999.- С. 165.

[69-А]. **Мирзоев, Б.** Производство коагулянтов для очистки воды из местных сырьевых материалов / Мирзоев Б., Мирсаидов У.М., Бобоев Х.Э., Сафиев Х.С., Ахмедов А. // Тезисы докл. межд. конф. “Водные ресурсы Центральной Азии и их рациональное использование”.- Душанбе.- 2001.- С. 111-113.

[70-А]. **Мирзоев Б.** Производство коагулянтов из местных сырьевых

материалов и отходов хлорорганического производства / Мирзоев Б., Бобоев Х.Э // Научно – практический семинар.- Душанбе.- 2003.- С. 27-29.

[71-А]. **Мирзоев, Б.** Коагулянты для очистки вод, современное состояние водных ресурсов Таджикистана / Мирзоев Б., Мирсаидов У.М., Сафиев Х.С., Ахмедов А. // Респ. науч.практ. конф.- Душанбе, 2003.- С. 62-64.

[72-А]. **Мирзоев, Б.** Кислотный способ разложения каолиновых сиолитов Месторождения Аржинак / Мирзоев Б., Тураев С.С. // Мат. 2-Межд. науч.–практ. конф. «Перспективы развития науки и образования в XXI-веке» ТТУ. им. М.С. Осими.- Душанбе.- 2006.- С. 223-224.

[73-А]. **Мирзоев, Б.** Получение коагулянтов из местных промышленных отходов / Мирзоев Б., Тураев С.С., Каюмов А. // Мат. сем. совещания «Наука – производства». ТНУ.- Душанбе.- 2007.- С. 7-10.

[74-А]. **Мирзоев, Б.** Разработка технологии получения новых коагулянтов для очистки воды из местного сырья и промышленных отходов. / Мирзоев Б., Тураев С.С., Каюмов А., Табарова М. // Мат. I Респ. науч.– практ. конф.- Чкаловск.- 2007.- С. 62–64.

[75-А]. Тураев, С.С. Исследования по получению технического глинозема и побочных продуктов из ставролита / Тураев С.С., **Мирзоев Б.** // Мат. науч.-теор. конф. «Профессорско-преподавательский состав», посв. 800-летию поэта великого мыслителя Мавлоно Чалолидини Балхи и 16-й Годовщине независимости РТ.- Душанбе. - 2007.- С. 105-107.

[76-А]. **Мирзоев, Б.** Научные и технологические основы комплексной переработки местного алюмосодержащего сырья кислотным способом / Мирзоев Б., Рузиев ДЖ., Тураев С.С. // Тез. докл. респ. науч.-теор. конф. Профессорского – преподавательского состава ТТУ им. М.С. Осими.- Душанбе.- 2008.- С. 203-204.

[77-А]. Тураев, С.С. Физико–химическое изучение алюмофторидного спека / Тураев С.С., **Мирзоев Б.**, Рузиев Дж. // Мат. межд. конф. “Наука и современное образование проблемы и перспективы”, посв. 60-летию ТНУ.-

Душанбе.- 2008.- С. 123-124.

[78-А]. Мирзоев, П. Получение криолит – глиноземного концентрата из алюмофторсодержащих минералов / Мирзоев П., Одиназода Х., **Мирзоев Б.** // Мат. межд. конф. “Наука и современное образование проблемы и перспективы”, посв. 60-летию ТНУ.- Душанбе.- 2008.- С. 159-160.

[79-А]. **Мирзоев, Б.** Хлорные способы получения хлоридов алюминия и железа из низкокачественных алюминийсодержащих руд / Мирзоев Б., Мамадов Э.Д., Расулов Д., Мирсаидов У.М. // Мат. респ. науч.–практ. конф. “Инновация эффективный фактор науки с производством”.- Душанбе.– 2008.- С. 187 – 190.

[80-А]. **Мирзоев, Б.** Технология выделения тяжелой фракции ставролитого концентрата и исследование его минералогического состава / Мирзоев Б., Тураев С.С., Валиев Ю. // Мат. конф. Нумановских чтений.- Душанбе.- 2009.- С. 205-207.

[81-А]. **Мирзоев, Б.** Разработка технологии получения глинозема способом спекания из глиноземсодержащих ставролитовых руд / Мирзоев Б., Тураев С.С., Раджабов Х., Курбонов Х., Ходжахонов И. // Мат. межд. науч.–практ. конф. «Перспективы развития науки и образования» ТТУ им. М.С. Осими.- Душанбе.- 2010.- С. 122-124.

[82-А]. **Мирзоев, Б.** Технологические основы переработки ставролит – слюдистых сланцев соляно кислотным способом / Мирзоев Б., Тураев С.С., Мирзоев П., Салимова П. // Мат. 1V-межд. науч.–практ. конф. «Перспективы развития науки и образования» ТТУ им. М.С. Осими.- Душанбе.- 2010.- С. 133-135.

[83-А]. **Мирзоев, Б.** Технологические основы переработки ставролит – слюдистых сланцев кислотным способом / Б. Мирзоев // Мат. V-Межд. науч.–практ. конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ» ТТУ им. М. Осими. Ч.1.- Душанбе, 2011.- С. 279-283.

[84-А]. **Мирзоев, Б.** Исследование процесса получения технического глинозема и побочных продуктов из минерала мусковита способом спекания / Мирзоев Б., Мирзоев П., Каюмов А // Мат. межд. науч. конф., посв. 20-летию 16-сессии олии РТ. ФМГУ им. М.В. Ломоносова в г. Душанбе, 2012. С. 44-45.

[85-А]. **Мирзоев, Б.** Исследование выщелачивания спека, полученного из минерала мусковита Курговатского месторождения / Мирзоев Б., Мирзоев П., Сафиев Х.С // Мат. респ. науч.– практ. конф. «Комплексная переработка местного сырья и промотходов» НИИ.- ТНУ.- Душанбе.- 2013.- С. 53-54.

[86-А]. **Мирзоев, Б.** Обескремнивание и карбонизация алюминатного раствора полученного из минерала мусковита / Мирзоев Б., Мирзоев П., Сафиев Х.С. // Мат. респ. науч.–практ. конф. «Комплексная переработка местного сырья и промотходов» НИИ. ТНУ.- Душанбе.- 2013.- С. 55–56.

[87-А]. **Мирзоев, Б.** Минералогический состав и обогащение алюминийсодержащего сырья месторождение Курговат / Мирзоев Б., Искандаров Ф., Мирзоев П. // Мат. межд. науч.–практ. конф. «Комплексный подход к использованию переработки угля» Институт химии АН РТ.- Душанбе.- 2013.- С.146-149.

[88-А]. Тураев, С.С. Физико–химическое изучение алюмофторидного спека / Тураев С.С., **Мирзоев Б.**, Рузиев Дж. // Мат. межд. конф. «Наука и современное образование проблемы и перспективы», посв. 60-летию ТНУ.- Душанбе.- 2008.- С. 123-124.

[89-А]. **Мирзоев, Б.** Исследование алюмосодержащих мономинералов солянокислотным способом / Мирзоев Б., Мирзоев П., Абдурахимова М.К. // Мат. науч.–практ. конф. «V1–Ломоносовские чтения».- Душанбе.- 2016.- С. 38-41.

[90-А]. Мирзоев, П. Исследования получения клинкера для производства цемента из отходов алюминийсодержащих сырья / Мирзоев П., Бобоев Х.Э., **Мирзоев Б.**, Туйчиев Х. // Мат. X111-Межд. науч.–практ. конф. «Перспективы развития науки и образования» ТТУ им. М.С. Осими.-

Душанбе.- 2016.- Ч.2.- С. 35–38.

[91-А]. **Мирзоев, Б.** Физико–химическое исследование объединенной пробы мусковитсодержащих минералов / Мирзоев Б., Сафиев Х.С., Мирзоев П., Бобоев Х.Э. // Мат. X111-Межд. науч.–практ. конф. «Перспективы развития науки и образования» ТТУ им. М.С. Осими.- Душанбе.- 2016.- Ч. 2.- С. 30–33.

[92-А]. **Мирзоев, Б.** Влияние температуры, продолжительности, концентрации, и дозировки полученного спека на степень извлечения компонента / Мирзоев Б., Сафиев Х.С. Мирзоев П. Тураев С.С., Бобоев Х. // Мат. Межд. науч.–практ. конф. «Химия производных глицерина синтез, свойства и аспекты использования».- Дангара.- 2016.- С. 99–101.

[93-А]. **Мирзоев, Б.** Кинетика соляно-кислотного разложения мономинерала мусковита / Мирзоев Б., Эмомов Б., Тураев С. // Вестник ФМГУ им. М.В. Ломоносова в г. Душанбе. Серия естественных наук.- 2018.- 3(2).- С. 127–133.

[94-А]. **Мирзоев, Б.** Исследование влияния различных факторов на степень извлечения глинозема из минерала мусковита / Мирзоев Б., Эмомов Б., Тураев С. // Вестник ФМГУ имени М.В. Ломоносова в г. Душанбе (научный журнал). Серия естественных наук.- 2018.- 1(2).- С. 94–103.

[95-А]. Эмомов, Ф.Б. Технологические основы кислотной переработки ставролит слюдистых сланцев и мономинерала мусковита / Эмомов Ф.Б., Тураев С., **Мирзоев Б.**, Абдурахимова М. // Мат. науч.–практ. конф. «1X-Ломоносовские чтения». Актуальные проблемы естественных и гуманитарных наук. ФМГУ им. М.В. Ломоносова в г. Душанбе.- 2019.- С. 57-59.

[96-А]. Салихов, Ф.С. Архейская метаморфическая толща Юго-западного Памира – перспективный местный источник алюмосодержащего сырья / Салихов Ф.С., **Мирзоев Б.**, Пираков Г., М. Бахтовар. // Мат. науч.–практ. конф. «1X-Ломоносовские чтения». Актуальные проблемы

естественных и гуманитарных наук. ФМГУ имени М.В. Ломоносова в г. Душанбе.- 2019.- С. 34-35.

[97-А]. **Мирзоев, Б.** Физико–химическая характеристика глиноземсодержащего сырья Юго – западного Памира / Мирзоев Б., Салихов Ф.С., Бахтовар М., Тураев С. // Мат. Межд. науч. конф. «Современные проблемы естественных и гуманитарных наук и их роль в укреплении научных связей между странами», посв. 10–летию ФМГУ имени М.В. Ломоносова в г. Душанбе.- 2019.- С. 160-166.

[98-А]. **Мирзоев Б.** Геологическая характеристика метаморфических толщ юго-западного Памира как источников алюмосодержащего сырья / Мирзоев Б., Салихов Ф., Пираков Г., Бахтовари М. // Вестник ФМГУ имени М.В. Ломоносова в г. Душанбе.- 2019. 1, 3(3).- С. 84-87.

[99-А]. Мирзоев, П. Фракционирование и проведение химического анализа технологической пробы метаморфических пород / Мирзоев П., **Мирзоев Б.**, Умарова Т.М., Абдурахимова М.К. // Мат. науч.–практ. конф. «V1– Ломоносовские чтения».- Душанбе. – 2016.- С. 42-45.

[100-А]. **Мирзоев, Б.** Технология выделения легкой и тяжелой фракций из метаморфических пород и исследование их минералогического состава / Мирзоев Б., Сангинов Н.Н., Улджаев Р.М. // Мат. науч.–практ. конф. «V11 – Ломоносовские чтения».- Душанбе. – 2017.- С. 29-32.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН		ИДОРАИ ПАТЕНТИ
ГУВОҲНОМА		
Шахрванд	Мирзоев Б.	
муаллифи ихтирои	<i>Тарзи ҳосил намудани гилҳок ва концентрати криолит аз тахтасангҳои мусковитӣ</i>	
Ба ихтироъ нахустпатенти	№ Ҷ 685	дода шудааст.
Дорандаи нахустпатент	Донишгоҳи технологияи Тоҷикистон, МДЦ "Тажухишгоҳи илмӣ-тадқиқотӣ саноат"	
Сарзамин	Ҷумҳурии Тоҷикистон	
Ҳаммуаллиф(он)	Мирзоев П.Б., Иброҳим Азим, Юнусов И., Назаров Ш.А.	
Аввалияти ихтироъ	17.02.2014	
Ғаърихи рӯзи пешниҳоди ариза	17.02.2014	
Аризаи №	1400836	
Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон	9 апрели с. 2015 ба қайд гирифта шуд	
Нахустпатент этибор дорад аз	17 феврал	с. 2014 то 17 феврал 2024 с.
Ин гувоҳнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку имтиёзҳои ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузории қарор муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад		
	ДИРЕКТОР	Ҷумъахонзода Қ.Қ.

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ДАВЛАТИИ
ПАТЕНТИ

ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд **Мирзоев Б.**

муаллифи ихтирои Тарзи аз ионҳои металлҳои вазнин то ба охир тоза
кардани обҳои рабони саноати

мебошад

Ба ихтироъ патенти № Т.1 258 дода шудааст.

Дорандаи патент Донишгоҳи давлатии миллии Тоҷикистон

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Сафиев Х.С., Ҳамидов Б.О., Ал Батиха
Авад Салим Ал Солеҳ

Аввалияти ихтироъ 18.11.1997

Таърихи рӯзи пешниҳоди арзнома 18.11.1997

Арзномаи № 97000499

Дар Реестри давлатии ихтироҳон Ҷумҳурии Тоҷикистон

9-феврალი с. 2000 ба қайд гирифта шуд

Патент эътибор дорад аз 18 ноябри с. 1997 то 18 ноябри с. 2017



Ин гувоҳнома хангоми амали гардонидани ҳукуку
имтиёзҳое, ки қонунҳои ҷори ба муаллифони
ихтироҳо додааст, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ДАВЛАТИИ
ПАТЕНТИ

ПАТЕНТИ

№ ТҶ 106

БА ИХТИРОИ

Ғарзи аз нав коркарди алтмосиликатҳо

Дорандаи патент Мирзоев Бодур

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Муаллиф(он) Мирзоев Б., Сафиев Х., Заполский А.К., Мирсаидов У.,
Хайридинов С.Х., Абдусатторов Ш.М.,
Рахимов Ш.Ф.

Аввалияти ихтироъ 05.04.1990

Таърихи рӯзи пешниҳоди арзнома 19.06.1995

Арзномаи № 95000228

Дар Реестри давлатии ихтироҳои

Ҷумҳурии Тоҷикистон 19 июни с.1995 ба қайд гирифта шуд

Патент эътибор дорад аз 19 июни с.1995 то 5 апрели с.2010



ДИРЕКТОР

Дар асоси шаҳодатномаи муаллифии
ИҶТЭС № 1733381 дода шудааст

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ДАВЛАТИИ
ПАТЕНТИ

ПАТЕНТИ

№ ТҶ 107

БА ИХТИРОИ

Тарзи ҳосил намудани коагулянт

Дорандаи патент: Мирзоев Бодур

Сарзамин: Ҷумҳурии Тоҷикистон

Муаллиф(он): Мирзоев Б., Сафиев Х., Рахимов Ш. Ф.

Аввалияти ихтироъ: 11.06.1990

Таърихи рузи пешниҳоди арзнома: 19.06.1995

Арзномаи №: 95000229

Дар Реестри давлатии ихтироҳон

Ҷумҳурии Тоҷикистон 19 июни с.1995 ба қайд гирифта шуд

Патент эътибор дорад аз 19 июни с.1995 то 10 июни с.2010



ДИРЕКТОР

Дар асоси патенти ИЧНС
№ 1764514 дода шудааст

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ГУВОҲНОМА

Шахрванд Мирзоев Б.

муаллифи ихтирои

*ТАРЗИ ҲОСИЛ НАМУДАНИ ТРИАММОФОСФАТИ
КАЛСИЙ - Т₂*

Ба ихтироъ
нахустпатенти

№ ТҶ 630

дода шудааст.

ҶДММ «Бозифи»

Дорандаи
нахустпатент

Шажуишгоҳи илми - тадқиқотии саноати Вазорати энергетика ва
саноати Ҷумҳурии Тоҷикистон

Сарзамин

Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Юсупов З.Н., Раҳимова М.М., Бобоназаров М.,
Нурматов Т.М., Юсупов Н.З., Юсупов Ҷ.З., Юсупов Х.З.

Аввалияти ихтироъ 17.12.2012

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 17.12.2012

Аризаи № 1200758

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

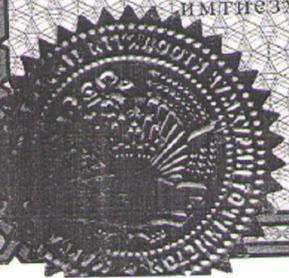
2 сентябри с. 2014 ба кайд гирифта шуд

Нахустпатент аз 17 декабри с. 2012 то 17 декабри 2022 с.

Ин гувоҳнома хангоми амали гардонидани ҳукуку
имтиёзҳои ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузории
ҷори муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Қурбонов Ҷ.Ҷ.



ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН		ИДОРАИ ДАВЛАТИИ ПАТЕНТИ
ПАТЕНТИ		
№ ТҶ 105		
БА ИХТИРОИ		
Тарзи аз нав коркарди алюмосиликатҳои ишқордор		
Дарандаи патент: Мирзоев Бодур		
Сарзамин	Ҷумҳурии Тоҷикистон	
Муаллиф(он)	Назаров Ш. Б., Заполский А. К., Сафиев Х., Сагдурова М. А., Мирзоев Б. М., Каюмов А.	
Аввалияти ихтироъ	19.03.1990	
Таърихи рӯзи пенсияҳои арзнома	19.06.1995	
Арзномаи №	95000227	
Дар Реестри давлатии ихтироҳои		
Ҷумҳурии Тоҷикистон _____ 19 _____ июни _____ с. 1995 ба қайд гирифта шуд		
Патент эътибор дорад аз _____ 19 _____ июни _____ с. 1995 то _____ 19 _____ марти _____ с. 2010		
	ДИРЕКТОР 	
Дар асоси шаҳодатномаи муаллифони ИҶШС № 1731035 дода шудааст		

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ДАВЛАТИИ
ПАТЕНТӢ

ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Мирзоев Б.

муаллифи ихтирои *Тарзи шустани маъданҳои ноғании фосфордор*

Ба ихтироӣ нахустпатенти № ТҶ 281 дода шудааст. мебошад

Дорандаи нахустпатент Донишгоҳи миллии Тоҷикистон, Донишқадаи илмӣ-тадқиқотии саноати Вазорати энергетика ва саноати Ҷумҳурии Тоҷикистон

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Юсупов З.Н., Иброғим Азим, Назаров Ҷ.,
Бобоназаров М., Бозорова М.О.

Аввалияти ихтироӣ 10.12.2008

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 10.12.2008

Аризаи № 0800261

Дар Феҳристи давлатии ихтироӣҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

11 декабри с. 2009 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
эътибор дорад аз 10 декабри с. 2008 то 10 декабри с. 2018

Ин гувоҳнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳукуку имтиёзҳо, ки барои муаллифони ихтироот бо кунунгузори чорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Ш.Нажмудинов



ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ДАВЛАТИИ
ПАТЕНТИ

ПАТЕНТИ

№ ТҶ 104

БА ИХТИРОИ

Тарзи аз нав коркарди ашёи хоми гилҳои нафтсифат

Дорандаи патент: Мирзоев Бодур

Сарзамин: Ҷумҳурии Тоҷикистон

Муаллиф(он): Мирзоев Б., Сафиев Х., Заполский А. К.,
Мирсаидов У.

Аввалияти ихтироъ: 21.03.1989

Таърихи рӯзи пешниҳоди арзнома: 19.06.1995

Арзномаи №: 95000226

Дар Реестри давлатии ихтироҳон

Ҷумҳурии Тоҷикистон, 19 июни с.1995 ба қайд гирифта шуд

Патент эътибор дорад аз 19 июни с.1995 то 21 март с.2009



ДИРЕКТОР

Дар асоси шаходатномаи муаллифӣ
ИҶШС № 1668300 дода шудааст

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ДАВЛАТИИ
ПАТЕНТИ

ПАТЕНТИ

№ ТҶ 103

БА ИХТИРОИ

Тарзи аз нав коркарди ашёи хоми алюминийдор

Дорандаи патент Мирзоев Бодур

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Муаллиф(он) Мирзоев Б., Сафиев Х., Заполский А. К.,
Мирсаидов А.

Аввалияти ихтироъ 07.03.1989

Таърихи рӯзи пешниҳоди арзнома 19.06.1995

Арзномаи № 95000225

Дар Реестри давлатии ихтироҳон

Ҷумҳурии Тоҷикистон 19 июни с.1995 ба қайди гирифта шуд

Патент эътибор дорад аз 19 июни с.1995 то 7 марти с.2009



ДИРЕКТОР

Дар асоси шаҳодатномаи муаллифони
ИЧПС № 1633748 дода шудааст

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ДАВЛАТИИ
ПАТЕНТИ

ПАТЕНТИ

№ ТҶ 465

ВА ИХТИРОИ

*Тарзи ҳосил намудани ғилҳоки алюминий ва маҳсулоти ғилоғи аз
ставроли*

Дорандаи патент Мирзоев Б.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Муаллиф(он) Мирзоев Б., Иброҳим А., Валиев Ю.

Аввалияти ихтироъ 18.07.2007

Таърихи рӯзи пешниҳоди арзнома 18.07.2007

Арзномаи № 07000917

Дар Реестри давлатии ихтироҳон

Ҷумҳурии Тоҷикистон 18 февралӣ с. 2009 ба қайд гирифта шуд

Патент эътибор дорад аз 18 июли с. 2007 то 18 июли с. 2027



ДИРЕКТОР

Ш.Нажмудинов

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТИ

ГУВОҲНОМА

Шахрванд Мирзоев Б.

муаллифи ихтирои

*ТАРЗИ ҲОСИЛ НАМУДАНИ
МОНОАММОФОСФАТИ КАЛСИЙ - Т₁*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 631 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент ЧДММ «Бозифт»
Пажушишгоҳи илмӣ – тадқиқотӣи саноати Вазорати энергетика ва
саноати Ҷумҳурии Тоҷикистон

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Юсупов З.Н., Раҳимова М.М., Бобоназаров М.
Нурматов Т.М., Юсупов Н.З., Юсупов Ч.З., Юсупов Х.З.

Аввалияти ихтироъ 17.12.2012

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 17.12.2012

Аризаи № 1200759

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

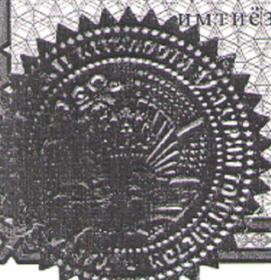
3 сентябри с. 2014 ба қайд гирифта шуд.

Нахустпатент эътибор дорад аз 17 декабри с. 2012 то 17 декабри 2022 с.

Ин гувоҳнома ҳангоми амали гардонидани ҳуқуқи
имтиёзхос, ки барои муаллифони ихтироъ бо конунгузории
қоғи муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад.

ДИРЕКТОР

Қарбонов Ҷ.Ҷ



ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Мирзоев Б.

муаллифи ихтирои *ТАРЗИ ҲОСИЛ НАМУДАНИ ДИАММОФОСФАТИ
КАЛСИЙ – Т*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 629 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент ЧДММ «Бозифт»
Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон – таҷҳузи охи нлмӣ – таджикотии саноати Вазорати энергетика ва
саноати Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Юсупов Н., Раҳимова М.М., Бобозаров М., Нурмазов Т.М.,
Юсупов Н.З., Юсулов Ч.З., Юсулов Х.З.

Аввалияти ихтироъ 17.12.2012

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 17.12.2012

Аризаи № 1200757

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

2 сентябри с. 2014 ба ҳайл гирифта шуд

Нахустпатент
эътибор дорад аз 17 декабри с. 2012 то 17 декабри 2022 с.

Ин гувоҳнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку
имтиёзҳои ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории
қори муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Курбонов Ч.Ч.



ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ДАВЛАТИИ
ПАТЕНТИ

ГУВОҲНОМА

Шахрванд Мирзоев Бодур
муаллифи ихтирои Тарзи аз охан тоза намудани ашчи хоми галтаскдори
пастифат
мебошад.

Ба ихтироъ патенти № ТГ 102 дода шудааст.

Дорандаи патент Сафиев Хайдар

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Сафиев Х., Заполский А. К., Мирсаидов У.,
Хайридинов С. Х.

Аввалияти ихтироъ 29.02.1988

Таърихи рӯзи пешниҳоди арзнома 19.06.1995

Арзномаи № 95000224

Дар Реестри давлатии ихтироҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

19.06.1995 с. 1995 ба қайд гирифта шуд

Патент эътибор дорад аз 19.06.1995 с. 1995 то 29.02.2008 с. 2008

Ин гувоҳнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку
имтиёзҳое, ки қонунҳои ҷорӣ ба муаллифони
ихтироҳо додааст, нишон дода мешавад



ДИРЕКТОР *[Signature]*

Дар асоси ғаҳодатномаи муаллифони
ИҶТНС №1521748 дода шудааст.



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК
 ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
 ПРИ ГОСУДАРСТВЕННОМ КОМИТЕТЕ СССР ПО НАУКЕ И ТЕХНИКЕ
 (ГОСКОМИЗОБРЕТЕНИЙ)

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 1521718

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Госкомизобретений выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:

"Способ очистки низкокачественного глиноземсодержащего сырья от железа"

Автор (авторы): Сафиев Хайдар, Мирзоев Болдур, Запольский Анатолий Кириллович, Мирсаидов Ульмас и Хайридинов Садридин Хайридинович

Заявитель: ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. В. И. НИКИТИНА

Заявка № 4385786 Приоритет изобретения 29 февраля 1988г.
 Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР

15 июля 1989г.
 Действие авторского свидетельства распространяется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела

Ю. С. Селин
Зиневу



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК
 ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
 ПРИ ГОСУДАРСТВЕННОМ КОМИТЕТЕ СССР ПО НАУКЕ И ТЕХНИКЕ
 (ГОСКОМИЗОБРЕТЕНИЙ)

ПАТЕНТ

№

1764514

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Госкомизобретений выдал настоящий патент на изобретение:
 "Способ получения коагулянта"

Патентообладатель:

Институт химии им. В.И. Никитина
 АН Республики Таджикистан

Автор (авторы):

Мирзоев Болтур, Сабиев Хайдар и Рахимов
 Шохинджон Сайзиевич

Заявка №

4838378

Приоритет изобретения

11 июня 1990г.

Зарегистрировано в Государственном реестре
 изобретений СССР

22 мая 1992г.

Действие патента распространяется на всю
 территорию Союза ССР сроком на 20 лет

(с 1 июля 1991г.)

Председатель Комитета

Начальник отдела

Рассея
Зинин



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК
 ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
 ПРИ ГОСУДАРСТВЕННОМ КОМИТЕТЕ ССРС ПО НАУКЕ И ТЕХНИКЕ
 (ГОСКОМИЗОБРЕТЕНИЙ)

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 1668300

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Госкомизобретений выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:
 "Способ переработки низкокачественного глиноземсодержащего сырья"

Автор (авторы): Мирзоев Бодур и другие, указанные в описании

ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. В. И. НИКИТИНА

Заявитель:

Заявка № 4665063 Приоритет изобретения 21 марта 1989г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР
 8 апреля 1991г.

Действие авторского свидетельства распространяется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела

Ю. В. Зинин
Зинин



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК
 ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
 ПРИ ГОСУДАРСТВЕННОМ КОМИТЕТЕ СССР ПО НАУКЕ И ТЕХНИКЕ
 (ГОСКОМИЗОБРЕТЕНИЙ)

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 1526110

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Госкомизобретений выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:
 "Способ переработки нефелиновых сиенитов на глинозем"

Автор (авторы): Мирзоев Бахадур и другие, указанные в описании

Заявитель: ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. В. И. НИКИТИНА

Заявка № 3944975 Приоритет изобретения 13 августа 1985г.
 Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР

1 августа 1989г.
 Действие авторского свидетельства распространяется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела

Ю. С. Селев
Зинев



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГОСУДАРСТВЕННОМ КОМИТЕТЕ СССР ПО НАУКЕ И ТЕХНИКЕ
(ГОСКОМИЗОБРЕТЕНИЙ)

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 1733381

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Госкомизобретений выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:
"Способ переработки алмосиликатов"

Автор (авторы): Мирзоев Бодур и другие, указанные в описании

ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. В. И. НИКИТИНА

Заявитель:

Заявка № 4810584 Приоритет изобретения 5 апреля 1990г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР
15 января 1992г.

Действие авторского свидетельства распространяется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела

Ю. В. Селин
Зингер



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГОСУДАРСТВЕННОМ КОМИТЕТЕ СССР ПО НАУКЕ И ТЕХНИКЕ
(ГОСКОМИЗОБРЕТЕНИЙ)

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 1731035

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Госкомизобретений выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:

"Способ переработки щелочных алюмосиликатов"

Автор (авторы): Мирзоев Бадриддин Мирзоевич и другие,
указанные в описании

ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. В. И. НИКИТИНА

Заявитель:

Заявка № 4835128 Приоритет изобретения 19 марта 1990г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР

3 января 1992г.

Действие авторского свидетельства распространяется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела

Ю. Волков
Зеленый



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК
 ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
 ПРИ ГОСУДАРСТВЕННОМ КОМИТЕТЕ СССР ПО НАУКЕ И ТЕХНИКЕ
 (ГОСКОМИЗОБРЕТЕНИЙ)

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 1633748

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Госкомизобретений выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:

"Способ переработки алюминийсодержащего сырья"

Автор (авторы): Мирзоев Бодур и другие, указанные в описании

ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. В. И. НИКИТИНА

Заявитель:

Заявка № 4690073 Приоритет изобретения 7 марта 1989г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР

8 ноября 1990г.

Действие авторского свидетельства распространяется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела

Ю. В. Зинин
Зинин

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
ТАДЖИКИСТАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ

КОАГУЛЯНТ АЛКЮЛЕНТЕРСОДЕРЖАЩИЙ АЭК.
ВОЗДУШНЫЙ РАСТВОР

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ
ТУ 88 РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН 02-94

СРОК ДЕЙСТВИЯ

с " 27 " июня 1994

до " 27 " июня 1999

с " 27 июня 1999

до " 27 июня 2005

ОКП 24 9981

Таджикский государственный центр стандартизации и метрологии
Зарегистрирован и внесен в реестр
государственных регистраций
№ 142/000965 от 3 июля 1994 г.

УДК 637.127.6:006.354

Группа Н 08

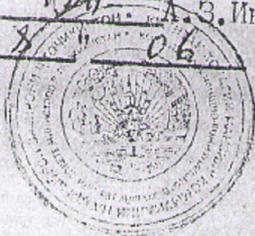
Зарегистрированы Таджикиским
государственным ЦСМ

1994

СОГЛАСОВАНО

Председатель Комитета
по жилищно-коммунально-
му хозяйству Республики
Таджикистан

И. Иноятов
А. З. Иноятов
" 8 " 06 1994 г.



Президент Академии наук
Республики Таджикистан

С. Х. Негматуллаев
С. Х. Негматуллаев
" 16 " 06 1994

КОАГУЛЯНТ АМОЛГОРИНВОСОДЕРЖАЩИЙ АЖК
ВОДНЫЙ РАСТВОР

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

ТУ 88 Республики Таджикистан 02-94

Вводятся впервые

Срок действия с " 27 " июня 1994 г.

до " 27 " июня 1999 г.

СОГЛАСОВАНО

Министр здравоохранения
Республики Таджикистан

А. А. Азиев
А. А. Азиев
" 08 " 06 1994 г.



РАЗРАБОТАНО

Главный инженер ГО "Таджи-
водоканал"

Р. О. Хакимов
Р. О. Хакимов
" 16 " 06 1994 г.



Директор НИИ "Палида" при
Институте химии АН РТ

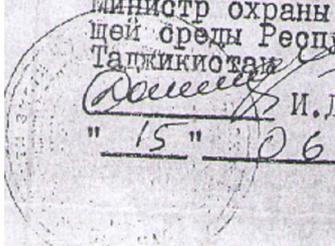
Б. Мирзоев
Б. Мирзоев
" 15 " 06 1994 г.



СОГЛАСОВАНО

Министр охраны окружаю-
щей среды Республики
Таджикистан

И. Давлатов
И. Давлатов
" 15 " 06 1994 г.



1994

ВАЗОРАТИ ТАНДУРУСТИИ
ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН
КУМИТАИ ФАРМАКОЛОГИ



МИНИСТЕРСТВО
ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЙ
КОМИТЕТ

734025, ш. Душанбе, к. Шевченко, 69. (3772) 27-71-33

10.02.92г. № 4

Ба № аз с. 199 г.
На № от

Фармакологический комитет рассмотрел материалы представленные Институтом химии им. В.Н.Никитина АН Республики Таджикистан по санитарно-гигиенической оценке алюможелезосодержащих коагулянтов, рекомендуемых для очистки хозяйственно-питьевых вод из местных сырьевых материалов, разрешает их применение в практике водоочистки.

Председатель
Фармакологического комитета
член-корр. АН Республики
Таджикистан, профессор

ХАЙДАРОВ К.Х.

А К Т

биологического испытания коагулянтов,
полученных из местного сырья

Комиссия в составе К.Х.Хайдарова – чл.корр. АН Таджикской ССР, доктора медицинских наук, заведующего лабораторией фармакологии и старшего научного сотрудника, кандидата медицинских наук Рахимова И.Ф. составила настоящий акт в том, что в период с января по октябрь 1990г. в лаборатории фармакологии института химии АН Тадж.ССР были проведены испытания образцов коагулянтов АЖК-1; АЖК-2; АЖК-3; на 6-месячную хроническую токсичность

Методы исследования.

Токсикологические исследования в условиях хронического 6-месячного эксперимента включили в себя:

- динамические исследования морфологического состава крови подопытных животных в сравнении с контролем (эритроциты, лейкоциты и гемоглобин);
- патоморфологическое исследование внутренних органов животных;
- динамическое наблюдение за изменением массы тела животных.

В опытах использовали белых крыс массой 120-150г, которых после карантина распределяли на 4 группы по 30 особей в каждой. Режим кормления и ухода за животными соответствовали общепринятым рекомендациям.

Животным опытных групп давали воду, обработанную исследуемыми коагулянтами, животные контрольной группы получали водопроводную воду. Затравку животных проводили посредством автопоилок круглосуточно на протяжении всего опыта. Воду в автопоилки доливали ежедневно по мере ее расходования.

До начала эксперимента были сняты все исходные показатели по всем упомянутым тестам. По окончании хронического эксперимента подопытных и контрольных животных забивали, а их органы подвергали патоморфологическому исследованию. Макро- и микроскопически исследовали желудок, печень, почки, надпочечники. Фиксацию органов и приготовление препаратов для гистологических исследований проводили по общепринятой методике, окрашивали гематоксилин-эозином и по Ван Гизону.

Все цифровые данные, полученные в опытах, обрабатывали статистически. При сравнении двух или нескольких средних рассчитывали величину t (критерий надежности).

При проведении хронического эксперимента на животных установлено, что употребление животными воды, обработанной опытными коагулянтами изменений морфологического состава крови не отмечалось (Таблица).

Таблица
Динамика гематологических показателей крови
крыс, употреблявших воду, очищенную коагулянтами

Срок исследования по месяцам	Эритроциты $10^{12}/л$		Гемоглобин г/л		Лейкоциты $10^9/л$	
	$M \pm m$	t	$M \pm m$	t	$M \pm m$	t
КОНТРОЛЬ (водопроводная вода)						
1.	$6,5 \pm 0,28$	-	$139,4 \pm 0,6$	-	$9,24 \pm 0,9$	-
2.	$6,8 \pm 0,21$	-	$139,9 \pm 0,4$	-	$7,52 \pm 0,58$	-
3.	$6,82 \pm 0,26$	-	$139,4 \pm 0,9$	-	$7,46 \pm 0,59$	-
4.	$6,8 \pm 0,22$	-	$139,6 \pm 0,4$	-	$7,65 \pm 0,8$	-
5.	$6,56 \pm 0,24$	-	$139,8 \pm 0,6$	-	$7,84 \pm 0,6$	-
6.	$6,7 \pm 0,26$	-	$139,6 \pm 0,6$	-	$8,15 \pm 0,67$	-
Коагулянт, полученный обработкой нефелиновых сиенитов азбазной соляной кислотой (АЖК-1)						
1.	$6,36 \pm 0,29$	0,35	$139,3 \pm 0,8$	0,1	$8,94 \pm 0,5$	0,29
2.	$6,52 \pm 0,35$	0,7	$139,0 \pm 0,3$	1,8	$7,52 \pm 0,6$	0
3.	$6,02 \pm 0,77$	0,98	$139,2 \pm 0,5$	0,2	$7,2 \pm 1,16$	0,2
4.	$6,35 \pm 0,34$	0,38	$139,1 \pm 0,4$	0,4	$7,71 \pm 0,4$	0,1
5.	$6,41 \pm 0,56$	0,65	$139,0 \pm 0,5$	0,9	$7,13 \pm 0,5$	0,3
6.	$6,27 \pm 0,29$	0,84	$139,5 \pm 0,6$	0,3	$7,41 \pm 0,7$	0,2
Коагулянт, полученный обработкой нефелиновых сиенитов реактивной соляной кислотой (АЖК-2)						
1.	$6,48 \pm 0,4$	0,04	$139,6 \pm 0,4$	0,28	$8,76 \pm 1,7$	0,25
2.	$5,94 \pm 0,34$	1,9	$138,6 \pm 0,4$	2,2	$7,36 \pm 0,95$	0,22
3.	$6,09 \pm 0,35$	1,65	$138,9 \pm 0,6$	0,46	$7,14 \pm 0,86$	0,31
4.	$6,21 \pm 0,5$	0,09	$139,6 \pm 0,3$	0,27	$7,21 \pm 0,7$	0,20
5.	$6,32 \pm 0,24$	0,4	$139,4 \pm 0,1$	0,7	$7,19 \pm 0,5$	0,40
6.	$6,15 \pm 0,37$	1,2	$138,6 \pm 0,6$	0,9	$7,10 \pm 0,3$	0,57

Неочищенный коагулянт (АЖК-3)					
1.	6,36 \pm 0,16	0,42	139,2 \pm 0,3	0,3	7,24 \pm 0,37 2,08
2.	6,22 \pm 0,2	2,07	138,8 \pm 0,3	1,2	7,04 \pm 0,41 0,66
3.	6,32 \pm 0,14	0,58	139,2 \pm 0,3	0,21	7,24 \pm 0,41 0,31
4.	6,31 \pm 0,4	0,49	139,1 \pm 0,2	0,1	7,19 \pm 0,35 0,65
5.	6,27 \pm 0,5	0,67	138,9 \pm 0,1	0,9	7,20 \pm 0,40 1,50
6.	6,20 \pm 0,6	0,4	138,8 \pm 0,3	1,2	7,11 \pm 0,35 0,41

По результатам проведенных гистопатоморфологических исследований можно заключить, что изученные образцы воды не оказывали неблагоприятного воздействия на морфологию внутренних органов. Не отмечено существенных сдвигов по сравнению с контролем в динамике изменения массы тела животных.

Таким образом, результаты комплексных исследований свидетельствуют, что использование животными питьевой воды, обработанной алюможелезосодержащими коагулянтами, полученными из местных нефелиновых шленитов не оказывает влияния на функции органов и систем теплокровных животных.

Полученные результаты дают основания рекомендовать их для внедрения в практику хозяйственно-питьевого водоснабжения.

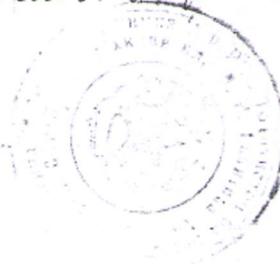
Зав.лаб.фармакологии,
чл.-корр. АН Тадж.ССР
проф., докт.мед. наук

К.А.
Хайдаров К.А.

Ст. научный сотрудник,
кандидат мед. наук

И.Ф.
Рахимов И.Ф.

Подписи: *Хайдаров К.А., Рахимов И.Ф.*
20 июня 91 *И.Ф.*





«Утверждаю»

научно-производственного
унитарного предприятия «Падида»

С. Машидов

2003

ТЕХНИЧЕСКИЙ АКТ ВНЕДРЕНИЯ:

Комиссия в составе: главного инженера Машидова С., зав. производства к.х.н. Бобоева, зам. начальника цеха Нурова У., механик Одинаева Н., ст.лаб. Азизовой З., с одной стороны, и автор разработок к.х.н. Б.Мирзоев, с другой, составили настоящий акт о том, что в результате научно-исследовательской работы (получен патент СССР) и РТ № ТЈ106, ТЈ 107) в пос. Нефтяник было внедрено и создано научно-производственное унитарное предприятие «Падида» по теме «Разработка и выпуск коагулянта для очистки питьевых и сточных вод, а также получение фарфорового (пегматит, обогащенный каолин, бентонит и жидкое стекло) сырья на основе местных сырьевых материалов».

Можно отметить, что до настоящего времени оба продукта привозятся из дальнего зарубежья.

При испытании новой технологии была рассчитана себестоимость выше названных продуктов. (расчет прилагается)

При работе предприятие сможет ежегодно выпускать 4320 тонн коагулянта для очистки воды и 1620 тонн сырья для фарфора.

Полученные 8 тонн коагулянта на базе данного предприятия успешно испытаны на ПО «Душанбеводоканал».

Испытания полученных 8 тонн коагулянтов проводились по стандартной методике, визуально, образцы в которых в качестве активных компонентов содержатся в основном соединения алюминия железа и кремнезема. Дозу коагулянта для осветления определяли пробным коагулированием воды реки Варзоб, Таджиктестиль, Турсунзадевского фарфорового завода и др. Для осветления воды мутностью до 1600 мг/л доза коагулянт не превышает 0,8 мг/л и степень очистки сточных вод от взвешенных веществ на вышеназванных предприятиях достигает 90-98%.

Разработанный нами коагулянт по сравнению с сернокислым алюминием (привозные) имеет ряд преимуществ:

- более эффективное снижение мутности;
- обеспечение хлопьеобразования в широком диапазоне дозы коагулянта без регулирования рН коагулируемой воды;
- незначительное снижение рН и щелочной резерв очищаемой воды, благодаря чему резко снижается кислотная коррозия коммуникаций;
- высокая бактерицидная и противомикробная активность;
- при длительном хранении коагулянт не теряет своей коагулирующей способности.

От научно-производственного унитарного предприятия «Падида»

Зав. производства к.х.н.

Зам. начальник цеха

Механик

Ст. лаборант

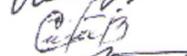
 Х.Бобоев
 У.Нуоров
 Н.Одинаев
 З.Азизова

От разработчика:

К.х.н.

Н.с.

Ст.лаб.

 Б.Мирзоев
 С.Сангинова
 Г.Химатова

«Утверждаю»

Зам. директора научно - производственной
Предприятия «Падида» при Института
Химия АН Республика Таджикистан



З. Азизова

-----2003г.

АКТ

испытания алюможелезосодержащего коагулянта

В Институте химии АН РТ и в Научно-исследовательски
Институт промышленности при Министерства промышленности и новых
технологии разработана технология получения смешанного
алюможелезосодержащего коагулянта на этом основе были создан НПП
«Падида» при АНРТ и были успешно внедрено в научно -
производственного малого предприятия «Падида» при Академия наук
РТ, с мощностью 6-10-тонна коагулянтов в судке. (именуемого в
дальнейшем «АЖК») в виде раствора из нефелиновых сиенитов
месторождения Турпи.

Коагулянт АЖК получается путем разложения нефелинового
сиенитов Турпинского месторождения с соляно кислотной обработки,
получение коагулянт предназначен для очистки природных и сточных
вод, подаваемых на хозяйственно – питьевое водоснабжение.

Испытания полученных коагулянтов проводились по стандартной
методике. Визуально образцы АЖК представляют собой желто –
оранжевого – бурого цвета, в котором в качестве активных компонентов
содержатся в основном соединения алюминия, железа и кремнезема.
Проводимые физико-химические исследования характеристики состава
АЖК при комнатной температуре составляют следующее:

1. РН -3-4;
2. Плотность, г/см³ – 1,05 – 1,15;
3. Вязкость, спз – 0,4 – 1,2;
4. Содержание Al₂O₃, г/л – 60 – 130;
5. Содержание Fe₂O₃, г/л – 45 – 80;
6. Содержание SiO₂, г/л – 16 -35;
7. Содержание CaCl₂, г/л – 0,66 – 1,02;
8. Содержание NaCl, г/л – 0,02 – 0,009;
9. Содержание KCl, г/л – 0,01 – 0,04;

Коагулянт АЖК вводится в обрабатываемую загрязненную воду в
виде концентрированного раствора исходного приготовления или в
разбавленном состоянии до 10 раз (для точной дозировки небольшого
объема обрабатываемой воды). При всем этом эффект осветления
остается одинаковым.

Для определения дозу коагулянта для осветления воды проведены пробным коагулированные на реки Варзоба, очистки сточных вод Такобского плавиково – шпатового комбината «Таджиктекстиль» и АО «Кухандиз» Наибольшая доза осветления воды мутностью до 1600 мг/л не превышающая степень очистки сточных вод от взвешенных веществ на предприятиях достигает 90 – 98%.

Для водопроводных станции применение коагулянта в жидком виде имеет ряд преимуществ, упрощение и возможность более полной механизации процессов разгрузки продукта, снижаются капитальные затраты на строительство новых установок, т.т. зачастую полностью отпадает необходимость в оборудовании, связанном с применением коагулянта в твердом виде.

ВЫВОДЫ

Коагулянт АЖК, содержащий соединения алюминия, железа и кремния, необходимые для очистки воды до стандартного качества, имеет ряд преимуществ по сравнению с сернокислым алюминием:

- более эффективное снижение мутности;
- обеспечение хлопьеобразования в широком диапазоне дозы коагулянта без регулирования РН коагулируемой воды;
- незначительное снижение РН и щелочной резерв очищаемой воды, благодаря чему резко снижается кислотная коррозия коммуникаций;

-- высокая бактерицидная и противомикробная активность;

Для водопроводных станций применение коагулянта имеет следующие преимущества;

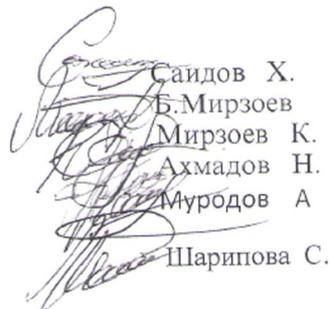
- снижение капитальных затрат на строительство новых установок;
- упрощение и возможность более полной механизации процессов разгрузки продукта.

При длительном хранении коагулянт АЖК не теряет своей коагулирующей способности.

По разработанное технологии получения коагулянта были получено патент за №1764514(СССР) «Способ получения коагулянта» авторы: (Б. Мирзоев., Х. Сафиев., Ш. Рахимов). Также были проведены биологические исследования воды обработанной коагулянтами, изучались в лаборатории «фармакология» Института химии Академии наук РТ(под руководства академика АН РТ профессор Х. Каримов) с использованием токсикологических, физиологических и патоморфологических методов исследований, отражающих состояние животных и характеризующих отдельные органы и системы. Результаты комплексных исследований показало, что использование животными питьевой воды, обработанной АЖК, не оказывает существенного влияния на функцию органов и системы теплокровных животных.

Полученные результаты дают основание рекомендовать их для внедрения в практику хозяйственно-питьевого водоснабжения.

От научно-производственного
предприятия «Падида»
Зав.Производ. цех
к.х.н.
Мастер по производ.
Технолог
Рабочие


Саидов Х.
Б.Мирзоев
Мирзоев К.
Ахмадов Н.
Муродов А
Шарипова С.

"Утверждаю"

Генеральный директор

РО "Таджикистонгаз"

10.11.98



АКИМОВ



"Утверждаю"

Директор Института химии

АН РТ академик

У.Мирсаидов

"10" марта 1998г.

АКТ

испытания алюможелезосодержащего коагулянта

В Институте химии АН РТ разработана технология получения смешанного алюможелезосодержащего коагулянта (именуемого в дальнейшем "АЖК") в виде раствора из нефелиновых сиенитов месторождения Турпи.

Коагулянт АЖК получается путем совместного спекания нефелинового сырья с хлоридом кальция, водной и солянокислотной обработки образованного спека и предназначен для очистки природных и сточных вод, подаваемых на хозяйственно-питьевое водоснабжение.

Испытания полученных коагулянтов проводились по стандартной методике. Визуально образцы АЖК представляют собой желто-оранжевого-бурого цвета, в котором в качестве активных компонентов содержатся в основном соединения алюминия, железа и кремнезема.

Физико-химические характеристики АЖК при комнатной температуре следующие:

1. pH - 3-4;
2. Плотность, г/см³ - 1,05- 1,15;
3. Вязкость, спз - 0,4- 1,2;
4. Содержание Al₂O₃, г/л - 60 - 130;

5. Содержание Fe_2O_3 , г/л - 45 - 80;
6. Содержание SiO_2 , г/л - 16 - 35;
7. Содержание $CaCl_2$, г/л - 0,66 - 1,02;
8. Содержание $NaCl$, г/л - 0,02 - 0,09;
9. Содержание KCl , г/л - 0,01 - 0,04.

Коагулянт АЖК вводится в обрабатываемую загрязненную воду в виде концентрированного раствора исходного приготовления или в разбавленном состоянии до 10 раз (для точной дозировки небольшого объема обрабатываемой воды). При всем этом эффект осветления остается одинаковым.

Дозу коагулянта для осветления определяли пробным коагулированием воды реки Варзоб, для очистки сточных вод Такобского плавиково-шпатового комбината, ПО "Таджиктекстиль" и АО "Кухандиз". Наибольшая доза АЖК для осветления воды мутностью до 1600 мг/л не превышает 0,8 мл/л, и степень очистки сточных вод от взвешенных веществ на вышеназванных предприятиях достигает 90-98%.

Для водопроводных станций применение коагулянта в жидком виде имеет ряд преимуществ: упрощение и возможность более полной механизации процессов разгрузки продукта; снижаются капитальные затраты на строительство новых установок, т.к. зачастую полностью отпадает необходимость в оборудовании, связанном с применением коагулянта в твердом виде.

ВЫВОДЫ

Коагулянт АЖК, содержащий соединения алюминия, железа и кремния, необходимые для очистки воды до стандартного качества, имеет ряд преимуществ по сравнению с сернокислым алюминием:

- более эффективное снижение мутности;

- - обеспечение хлопьеобразования в широком диапазоне дозы коагулянта без регулирования рН коагулируемой воды;
 - - незначительное снижение рН и щелочной резерв очищаемой воды, благодаря чему резко снижается кислотная коррозия коммуникаций;
 - - высокая бактерицидная и противомикробная активность.
- Для водопроводных станций применение коагулянта имеет следующие преимущества:
- - снижение капитальных затрат на строительство новых установок;
 - - упрощение и возможность более полной механизации процессов разгрузки продукта.
- При длительном хранении коагулянт АЖК не теряет своей коагулирующей способности.

• От РО "Таджикводоканал":

• зав. лабораторией	<i>Метальникова</i>	Метальникова И.Г.
• ст. лаборант	<i>Яшина</i>	Яшина Т.А.

• От Института химии АН РТ:

• зав. лабораторией,	<i>Бобоев</i>	Бобоев. Х.Э.
• к.х.н., с.н.с.	<i>Амиров</i>	Амиров. О.Х.
• аспирант	<i>Рузиева</i>	Рузиева. Д.Д.
• аспирантка	<i>Назаров</i>	Назаров. Ш.Б.
• к.х.н.	<i>Сафиев</i>	Сафиев. Х.
• д.х.н.		

“Утверждаю”
 директора Института
 химии АН РТ - корр. АН РТ
 Д.Х. Халиков
 2000г.



“Утверждаю”
 директор Научно-производ-
 ственного предприятия “Падида”
 к.х.н. Б. Мирзоев
 2000г.



АКТ

опытно-промышленных испытаний способа получения криолит-глиноземного концентрата из промышленных отходов Таджикского алюминиевого завода и местных минеральных ресурсов

Настоящий акт составлен в том, что в период с 10 апреля по 30 августа 2000г. на Научно-производственном предприятии “Падида” пос. Нефтянник Ленинского района, проведены опытно-промышленные испытания способа получения криолит-глиноземного концентрата из ледообразного осадка, полученного при выпаривании растворов шламовых полей ТадАЗа, угольной мелочи коксопрокалочного производства ТадАЗа, сиаллита Зиддинского месторождения, флюорита Такобского ГОКа (горно – обогатительного комбината), разработанного в лаборатории комплексной переработки минерального сырья и отходов Института химии АН РТ.

В процессе выполнения работы были испытаны операции: дробления, спекания, выщелачивания спека, фильтрация пульпы, обескремнивания и карбонизации алюминатно-фторидного

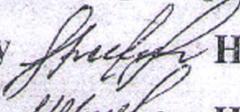
раствора, а также термопрокалки криолит-гидраргиллитовой смеси с получением криолит-глиноземного концентрата.

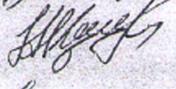
Шихту, составленную из сиаллита, флюорита, ледообразного осадка и углерода, после измельчения до размера частиц менее 0,5 мм и смешения, спекали в муфельной печи объемом $1,5 \text{ м}^3$ при $950-1000^\circ\text{C}$ в течение 30-60 минут. Полученный спек, содержащий алюминат натрия, фторид натрия, кальцийжелезоалюминиевый силикат и другие примеси направляли на измельчение до размера частиц менее 1,0 мм и выщелачивали в реакторе с мешалкой ($V=6 \text{ м}^3$) обратным маточным щелочным раствором. Для первоначального же цикла употребляли раствор свежего едкого натра с концентрацией 100 г/л . При выщелачивании спека в раствор переходят: алюминат натрия, фторид натрия, некоторое количество кремнезема и другие водорастворимые примеси. Оптимальные условия выщелачивания таковы: температура $60-70^\circ\text{C}$ продолжительность 60 мин и отношение ж:т = 10:1. После выщелачивания, пульпу направляли на сгущение и фильтрование. Осадок, содержащий кальцийжелезоалюминиевый силикат промывали водой и направляли на производство строительных материалов, а алюминатно-фторидный раствор обескремнивали нагреванием в реакторе до температуры $70-80^\circ\text{C}$ в течение 120 минут. Выпавший осадок гидроалюмосиликата натрия отделяли фильтрованием на двух нутч - фильтрах (диаметром 1 м), а алюминатно-фторидный раствор подвергали карбонизации углекислым газом в течение 3-х часов при $25-30^\circ\text{C}$.

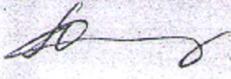
Полученную криолит-гидраргиллитовую смесь после отделения от маточного содового раствора фильтрованием, прокаливали при 600° С в течение одного часа. Полученный криолит-глиноземный концентрат, содержащий до 25 % свободного глинозема, был направлен на ТадАЗ для испытания в качестве сырья в производстве алюминия.

В результате проведения испытаний из 1000 кг. шихты состава: 365 кг ледообразного осадка, 34 кг угольной мелочи, 243 кг силлита и 365 кг флюорита по предложенному способу было получено 184 кг криолит-глиноземного концентрата, содержащего 25% Al_2O_3 и 72 % криолита.

От Научного производственного предприятия «Падида»:

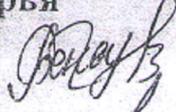
Зам.директора по производству  Низомов С.

Главный технолог  Назаров К.М.

Научный консультант  Азизов Б.С.

От Института химии АН РТ

Зав.лаборатории комплексной
переработки минерального сырья

отходов, к.х.н.  Бобоев Х.Э.

Зав. сектором ФХМА, к.т.н.  Рузиев Д.Р.

Соискатель  Абдуллоев М.М.

"Утверждаю"
 Директор Института химии
 им. В.И. Никитина АН Тадж. ССР
 У. Мирсаидов
 "28" сентября 1989г.

"Утверждаю"
 Директор Турсунзадевского
 фарфорового завода
 И.Л. Каноатов
 "28" сентября 1989г.

А К Т

о выпуске опытно-промышленной партии фарфоровых изделий на основе полевошпатового материала, полученного из местных нефелиновых сиенитов Турпи

Мы, нижеподписавшиеся, представители Турсунзадевского фарфорового завода: главный инженер Абдусаторов Ш.М., главный технолог Ноги на Н.В., начальник ЦЛ Джураев А.К., начальник экспериментального цеха Махрина Л.Ю. с одной стороны, и представители Института химии им. В.И. Никитина АН Таджикской ССР: заведующий лабораторией химии и технологии переработки минерального сырья и промышленных отходов Сафуиев Х., научный сотрудник Мирзоев Б., лаборанты Бобоев Х.Э. и Норкулова М.Т. с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в течение 1989 года на заводе были проведены опытно-промышленные испытания полевошпатового материала (ПШМ), полученного Институтом химии из местных нефелиновых сиенитов Турпи, взамен используемого пегматита в составе фарфоровой массы. Производство фарфоровой массы и изделия на ее основе проводилось по принятой на заводе технологической схеме. Изучение физико-химических и керамико-технологических свойств опытно-промышленных масс и фарфоровых изделий проводили в экспериментальном цехе и ЦЛ в сравнении с производственной массой и изделиями завода, полученные в одинаковых условиях.

Полевошпатовый материал получен обработкой нефелиновых сиенитов месторождения Турпи (Торикский район) областного совхоза "Кивлотай" являющегося отходами Таджикхимпрома (Звонки) (Получение

ПШМ представляет собой мелкозернистый материал белого цвета; состоит главным образом, из полевых шпатов (микроклин и альбит), аморфного кремнезема и имеет следующий примерный химический состав, % вес.: 74,0 SiO_2 , 14,0 - 16,0 Al_2O_3 , 7,5 - 8,5 K_2O , 2,0 - 2,8 Na_2O , 0,1 - Fe_2O_3 , 1,5 - 2,5 п.п.п. Испытание материала на чистоту проведено пу огневой пробы.

ПШМ был опробован в составе опытной массы, близкой по химическому составу массе завода. При изготовлении опытной массы были использованы сырьевые материалы, применяемые на фарфоровом заводе. Пегматит, как вень был заменен испытываемым полевошпатовым материалом. Зная химический состав требуемого фарфора и химический состав используемых сырьевых материалов, был сделан соответствующий пересчет шихтового состава массы. Состав фарфоровой массы включает следующие компоненты (по сухому весу): каолин придонский (ГОСТ 21-208-82, марки КФ-3) - 39%, глина веселовская (ТУ 2203-81, марки ВГО-1) - 12%, кварцевый песок курганчинский (ГОСТ 703-77, марки КПШМ-62-2) - 29%, полевошпатовый материал - 17%, утельный черт 3%, бентонит огландинский, сверх 100% - 1%, жидкое стекло, сверх 100% - 0,5%. Сырьевые материалы в расчетных количествах были загружены в шаровую мельницу и после обработки которых получен шликер не отличающийся по поведению и параметрам от производственного. Из полученного шликера (суспензии) литейным способом были изготовлены опытные партии фарфоровых изделий (чайники, пиалы, вазы, различные сувенирные изделия, а также отдельные части этих изделий). После сушки опытных образцов обжиг в печи ПОК при температуре 780°C в течение 3 часов. Второй обжиг полученных изделий проводили в туннельной печи №2 при температуре 1380°C в течение 25 часов по существующему на заводе температурному и газовому режимам. Полученные экспериментальные фарфоровые изделия были испытаны по отраслевой методике и установлено, что все технические их характеристики находятся на уровне заводской продукции.

Для изучения физико-химических и технологических свойств опытной фарфоровой массы также были изготовлены различные, требуемые по инструкции, образцы (стержни, цилиндры, плитки и др.). Результаты проведенных испытаний показали, что фарфоровые массы приготовленные с использованием ПШМ по своим свойствам близки к производственной массе фарфорового завода.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

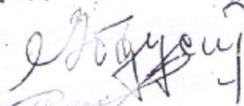
1. Показана возможность замены в составе фарфоровой массы привозного из Кольского полуострова и дорогого пегматита на местный полевошпатовый материал, внедрение которого позволит заводу получить большой экономический эффект.

2. Для внедрения и использования ПШМ на заводе не требуется установки дополнительного технологического оборудования.

3. Считать целесообразным использование ПШМ из местных нефелиновых сиенитов в качестве плавня в составе фарфоровой массы и рекомендовать его промышленное внедрение.

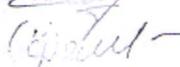
Представители фарфорового завода:

главный инженер



П.М. Абдусатторов

главный технолог



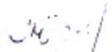
Н.В. Ногина

начальник ЦЗЛ



А.К. Джураев

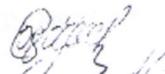
начальник экспериментального цеха



Л.Ю. Махрина

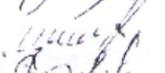
Представители Института химии АН Тадж.ССР:

заведующий лабораторией



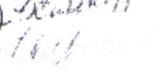
Х. Сафиев

научный сотрудник



Б. Мирзоев

лаборанты:



Х.Э. Бобоев



М.Т. Норкулова