

ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Научно-исследовательский институт

На правах рукописи

САЛИМОВА Парвина Талбаковна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МУСКОВИТОВЫХ
КОНЦЕНТРАТОВ КУРГОВАДСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
С ФТОРУГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ ОТХОДАМИ
ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ**

Специальность: 02.00.04 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук

Рузиев Джура Рахимназарович

Душанбе – 2015 г.

**Автор выражает
искреннюю благодарность
научному консультанту работы,
академику Академии наук
Республики Таджикистан
Сафиеву Хайдару Сафиевичу
за ценные советы и внимание,
проявленное к настоящей диссертации.**

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ПЕРЕРАБОТКИ ГЛИНОЗЁМ- СОДЕРЖАЩИХ РУД И ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ (Обзор литературы)	9
1.1. Мусковит-ставролитовые сланцы, способы их обогащения и переработки.....	9
1.2. Современные тенденции в технологии производств глинозёма из небокситового сырья.....	15
1.3. Фтор-глинозёмсодержащие отходы производства алюминия и способы их использования в производстве глинозёма.....	27
1.4. Заключение по литературному обзору и выбор направления исследований.....	35
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА ИЗ МУСКОВИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА.....	37
2.1. Методики проведения экспериментов и анализа состава веществ.....	37
2.2. Исследование и разработка способа обогащения мусковит-ставролитовых сланцев месторождения Курговад.....	38
2.3. Физико-химические основы спекательного способа производства глинозёма из мусковитового концентрата.....	41
2.3.1. Спекание известняка из содосодержащей шихты.....	41
2.3.2. Выщелачивание алюминатного спека.....	43
2.3.3. Обескремнивание и карбонизация алюминатного раствора.....	45
2.3.4. Обезвоживание гидраргиллита.....	48
2.3.5. Принципиальная технологическая схема получения глинозёма спекательным способом из мусковитового	

концентрата.....	49
Глава 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КРИОЛИТ-ГЛИНОЗЁМНОЙ СМЕСИ ИЗ МУСКОВИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА И ФТОРУГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ.....	52
3.1. Термодинамический анализ процесса спекания мусковита с отходами алюминиевого производства.....	52
3.2. Определение оптимального состава и режима спекания шихты.....	58
3.3. Кинетика спекания мусковитовых руд месторождения Курговад с отходами шламового поля Государственного унитарного предприятия «Таджикская алюминиевая компания».....	63
3.4. Определение оптимальных параметров выщелачивания спека.....	66
3.5. Обескремнивание и карбонизация алюминатно-фторидного раствора.....	70
3.6. Термообработка криолит-глинозёмной смеси.....	74
3.7. Принципиальная технологическая схема производства криолит-глинозёмной смеси из мусковитового концентрата и фторуглеродсодержащих отходов производства алюминия.....	77
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	80
ВЫВОДЫ.....	88
ЛИТЕРАТУРА.....	90

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Отсутствие в Таджикистане развитой индустрии по добыче сырья и предприятий по его переработке, удалённость страны от индустриальных транспортных артерий, зависимость от конъюнктуры мирового сырьевого рынка, рост транспортных расходов создают для Государственного унитарного предприятия «Таджикская Алюминиевая Компания» (ГУП «ТАлКо») серьезные коммерческие проблемы в сравнении с другими мировыми производителями алюминия и, в силу непрерывности цикла производства алюминия, повышают риски нарушения и полной остановки технологического цикла.

В первую очередь это относится к глинозёму – основному сырью для производства алюминия. Разведанные мировые запасы бокситов – высококачественного сырья для получения глинозёма, могут обеспечить существующие объёмы его производства ещё на сотни лет. Однако сложившаяся на мировом рынке монополизация производства глинозёма в руках транснациональных компаний и их диктат цен подтверждают своевременность и верность решения руководства страны о поэтапном переходе ГУП «ТАлКо» на местное сырьё. Исходя из роли и значимости ГУП «ТАлКо», флагмана таджикской индустрии, в народном хозяйстве страны, тесное сотрудничество науки и производства в решении комплекса задач по бесперебойному обеспечению алюминиевого производства собственными сырьевыми ресурсами является необходимым условием успешного функционирования этой компании.

В связи с этим была поставлена задача получения глинозёма и криолит-глиноземного концентрата – основного сырьевого компонента электролитического способа получения алюминия путем совместной переработки мусковитовых концентратов Курговадского месторождения с фторуглеродсодержащими отходами ГУП «ТАлКо» спекательными способами.

Цель работы. Изыскание физико-химических основ комплексной переработки мусковитовых концентратов Курговладского месторождения с фторуглеродсодержащими отходами ГУП «ТАЛКО» с получением глинозёма и криолит-глинозёмного концентрата.

Поставленная цель исследований достигается решением *следующих задач:*

- изучение химического и минералогического составов мусковитовых концентратов Курговладского месторождения;
- определение оптимальных условий получения глинозёма спекательным способом из мусковитового концентрата;
- нахождение оптимальных условий совместной переработки мусковитовых концентратов с отходами шламовых полей ГУП «ТАЛКО», обеспечивающих степень извлечения полезных компонентов в зависимости от различных физико-химических факторов;
- изучение термодинамики, кинетики и механизма процессов, протекающих при получении алюминатно-фторидного натрия спекательным способом из мусковитовых концентратов и фторуглеродсодержащих отходов шламовых полей ГУП «ТАЛКО»;
- установление влияния режима переработки спека на выход алюмината натрия;
- физико-химический анализ исходных материалов и образующихся в ходе их переработки продуктов.

Научная новизна работы.

1. Установлены основные физико-химические характеристики процессов получения глинозёма, криолит-глинозёмного концентрата из мусковитовых концентратов и фторуглеродсодержащих отходов шламовых полей ГУП «ТАЛКО» спекательным способом.

2. Выявлены физико-химические параметры технологии обогащения мусковитовой руды, получения глинозёма и криолит-глинозёмного концентрата спекательным способом.

Практическая значимость работы заключается в том, что предложенные способы совместной переработки местных минеральных ресурсов и отходов шламовых полей ГУП «ТалКо» спекательным способом позволяют получить глинозём и криолит-глинозёмную смесь, являющуюся сырьем для производства алюминия.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты физико-химических исследований состава и свойств мусковитовых концентратов и продуктов их переработки;
- результаты термодинамического анализа и кинетики процесса спекания мусковитовых концентратов Курговадского месторождения с фторуглеродсодержащими отходами шламового поля ГУП «ТалКо»;
- принципиальные технологические схемы обогащения мусковитовой руды, совместной переработки местных глинозёмсодержащих руд и фторуглеродсодержащих отходов шламовых полей ГУП «ТалКо».

Публикации. По теме диссертации опубликованы 13 статей, из них 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 9 статей в материалах Международных и республиканских научно-практических конференций.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы обсуждены на: VI Международной научно-практической конференции (НПК) «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, 2010); Республиканской НПК «Химия: исследования, преподавание, технология», посв. «Году образования и технических знаний» (Душанбе, 2011); Республиканской НПК, посв. 20-летию Государственной независимости Республики Таджикистан, 50-летию образования «Механико-технологического факультета» и 20-летию кафедры «Безопасности жизнедеятельности и экологии» (Душанбе, 2011); научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников Таджикского национального университета (ТНУ), посв. «Завершению 10-летия грамотности ООН (2003-2012 гг.): образование для всех» (Душанбе, 2012); Республиканской НПК «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана» (Душанбе,

2013); Республиканской НПК «Комплексная переработка местного сырья и промышленных отходов» (Душанбе, 2013); Республиканской НПК «Современные проблемы естественных и социально-гуманитарных наук», посв. 10-летию Научно-исследовательского института ТНУ (Душанбе, 2014).

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

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка использованной литературы, включающего 116 наименований, изложена на 101 стр. компьютерного набора, иллюстрирована 22 рисунками и 10 таблицами.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ПЕРЕРАБОТКИ ГЛИНОЗЁМСО- ДЕРЖАЩИХ РУД И ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ (Обзор литературы)

1.1. Мусковит-ставролитовые сланцы, способы их обогащения и переработки

Мусковит — минерал, входящий в состав низкоглинозёмсодержащих руд, в нем содержатся калиевая слюда в виде соединения $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, а также в составе мусковита содержится до 4% оксида хрома, который даёт оттенки ярко-зеленого цвета. В основном мусковит применяют для изготовления смотровых оконцев высокотемпературных печей, в котлах, радиотехнике и др. Основным поставщиком минерала являлось месторождение Московия, поэтому название минерала — *мусковит* [1].

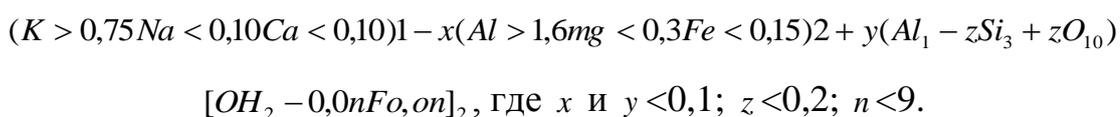
Мусковит (калиевая слюда) – слоистый минерал, название которого произошло от *muska vitrum* (московское стекло). Так в Западной Европе (как минимум, с XVI века) называли листовый мусковит. Сравнение со стеклом связано с использованием в то время этой слюды в качестве прозрачных вставок – окна, зеркала и т.п. Название позже трансформировалось в английское *muscovite* и было закреплено за минералом в XIX в. американским минералогом Дж. Дана. Таким образом, исторический приоритет в добыче и использовании листового мусковита принадлежит России.

Мусковит принадлежит к подгруппе диоктаэдрических слюд. Данный минерал расщепляется на тонкие листочки очень легко, и это создаёт кристаллически следующие структуры:

- из двух листов тетраэдров, содержащих трёхслойные пакеты, сложенные кремне- и алюмокислородными компонентами;
- в центре структуры расположены ионы Al , которые окружены четырьмя ионами кислорода и двумя OH -группами, составляющими октаэдр;
- пакеты соединены между собой ионами калия, 1/3 часть октаэдров не заполнена ионами Al .

Идеальная формула мусковита – $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, отвечает химическому составу, %: K_2O – 11,8; Al_2O_3 – 38,5; SiO_2 – 45,2 и H_2O – 4,5.

Однако природный мусковит всегда содержит весьма значимые количества других элементов, изоморфно замещающих основные. Так, на месторождениях листового мусковита в нём содержится до: 1,2% Na_2O , 1% CaO , 3,3% $FeO + Fe_2O_3$, 1,6% MgO , 1% TiO_2 , 0,3% F . Поэтому формула реального минерала в таких объектах имеет вид:



Кроме того, природный минерал содержит незначительные количества Mn , Cr , Rb , Cs , Li , Ba , Ca , W и V , но их влияния на состав и свойства мусковита крайне незначительны, однако от содержания в горной породе того или иного оксида зависит цвет минерала.

Вообще цвет мусковита в тонких слоях – прозрачный и бесцветный, в крупных слоях – зелёно-красноватый (так называемая «рубиновая» слюда). Ярко-зелёный мусковит, содержащий до 4% Cr_2O_3 , называют фукситом, разновидность фенгита с более высоким содержанием Cr представляет собой марипозит. Для обозначения минералов мусковитов используется термин фенгит. Если отношение кремния и алюминия в минерале больше, чем 3:1; то увеличение содержания кремния обычно сопровождается замещением алюминия в октаэдрических положениях на магний или железо.

Слюды представляют собой группу сложных алюмосиликатов щелочных и щелочноземельных металлов с общей формулой R_1R_{2-3} :

$[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$, где R_1 = калий, натрий; R_2 = алюминий, магний, железо, литий. Среди сложных алюмосиликатов щелочных и щелочноземельных металлов выделяются следующие группы:

1. Щелочно-алюмосиликатные породы:

- $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ – мусковит;
- $NaAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ – парагонит;

2. Алюмосиликатно-магнезиально-железистые породы:

- $KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$ – флогопит;
- $K(Mg, Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$ – биотит;
- $KFe_3[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$ – лепидомелан;

3. Алюмосиликатно-литиевые породы:

- $KLi_2 - xAl_1 + x[Al_{2x}Si_4 - 2xO_{10}](OH, F)_2$ – лепидолит;
- $KLiFeAl[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$ – циннвальдит;
- $KLiMg_2[Si_4O_{10}](OH, F)_2$ – тайниолит.

Окраска породы изменяется от бесцветной до зеленой и черно-коричневой. Плотность породы 2,7-3,1 г/см³; твёрдость 2-3.

Отличают три типа промышленных пород:

- листовая порода;
- мелкие фракции породы и скрап;
- вспучивающаяся порода.

Промышленные требования к листовой породе сводятся к совершенству кристаллов и их размеров; к мелкой слюде – чистоте слюдяного материала. В природе распространены несколько пород, в том числе, алюмосиликатно-магнезиально-железистые, алюмосиликатно-литиевые породы и др.

Основные химические, физические и технологические свойства мусковита приведены в таблице 1.1.

Таким образом, в промышленных условиях используют тонкие фракции бесцветных сланцев мусковита, обладающих высокими физико-механическими свойствами:

- высокими диэлектрическими условиями;
- большой механической прочностью;
- термохимической прочностью;
- гигроскопичностью.

Химические, физические и технологические свойства минералов
породы мусковита

№	Свойства	Мусковит
1	Примеси	<i>Ti, Fe, Mg, Mn, Ca, Na, Ba, Si, Rb, Cs, Cr</i>
2	Разновидности	Серицит, фуксит
3	Сингония	Моноклинная
4	Внешний вид	Кристаллы, пластинчатые, таблитчатые, чешуйчатые, клиновидные
5	Цвет	Серебристо-белый, водяно-коричневый, светло-зелёный, бледно-розовый, в тонких пластинках прозрачный, бесцветный
6	Блеск	Стеклянный, перламутровый
7	Спайность	Весьма совершенная по (001), несовершенная по (010) и (100)
8	Хрупкость	Упругий
9	Растворимость	В воде очень слабая
10	Плавкость	Среднеплавкий
11	Плотность, г/см ³	2,7-3,2
12	Предел прочности, МПа: на растяжение на сжатие	48-334 800-1200
13	Теплопроводность, Вт/(м·К)	$(0,5-3,9) \cdot 10^3$
14	Температура плавления, °С	1250-1400
15	Смачиваемость	Низкая
16	Прозрачность в УФ и ИК, мкм	Избирательная (поглощение в области длин волн < 0,3; 2,2-3,0; >5,0)
17	Удельная теплоёмкость при 25°С, Дж/(кг·К)	862-875
18	Удельное электросопротивление, Ом·м	104 -1014

Мусковит применяется в виде листовой слюды, слюдяного порошка и слюдяного фабриката.

Для определения минералогического состава породы был использован прибор дифрактометр Siemens D500 в медном излучении с никелевым фильтром. Для расшифровки линий минералов в диффрактограмме были использованы картотеки PDF [2] и выявлены несколько линий минералов. Расчёт по принципу Ритвельда показал, что в составе породы имеются три основных минерала:

- кварц - SiO_2 ;
- клинохлор - $(Mg, Fe)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$;
- смешанный мусковит.

Для определения элементов в составе породы был использован прибор JSM-6390 LV с системой рентгеновского микроанализа INCA. В составе мусковита выявлены следующие элементы (мас%): углерод – 43,79; кислород – 38,01; натрий – 0,13; магний – 0,19; алюминий – 4,68; кремний – 8,97; сера – 0,56; хлор – 0,2; калий – 1,0; титан – 0,5; железо – 1,2; медь – 0,5.

Основным элементом мусковита является углерод (43,79 мас%), поэтому процентное содержание минералов можно расценивать, как их вклад в кристаллическую форму слюды, однако углерод находится в породе в аморфном виде.

Установление минералов в составе руды было проведено по результатам рентгенографического, химического и элементного анализов. Элементный анализ показал отсутствие элемента фтора в составе руды. Предположительно, фтор замещён гидроксильными группами в составе мусковита [3]. В составе руды по результатам рентгенофазового анализа обнаружены малые количества меди, титана, серы и хлора.

К кристаллам сэндвичевского состояния относятся минералы мусковит и клинохлор. Каждый «сэндвич» - плоский слой в составе минералов состоит из двух кремниевых тетраэдров, а также в каждом кольце образует кремние-

вые тетраэдры, состоящие из шести тетраэдров. Между данными кристаллами расположен кристалл алюминиевых и магниевых октаэдров. В минерале клинохлоре между двумя кристаллами «сэндвича» находится кристалл магниевых и алюминиевых октаэдров, в которых лигандами являются гидроксильные группы, тогда как ближайшие сэндвичи в мусковите разделены слоем ионов калия. Проведенные микрофотографические исследования частиц руды подтвердили кристалльную природу минералов.

В составе углеродсодержащих руд определены следующие минералы: мусковит и клинохлор.

При изучении обнаруженных минералов в изотермических условиях использован прибор дериватограф марки «МОМ 1500» со скоростью нагрева 10°С/мин. При нагревании на линиях дифференциально-термического анализа зарегистрированы эндотермические эффекты при температурах 475, 550-650°С и экзотермический эффект при температуре 840°С [3].

Первый эндотермический эффект на линии ДТА при температуре 897°С относится к выделению кристаллизационной воды из минерала мусковита. При температурах 1100-1200°С наблюдается второй эндотермический эффект, связанный с разрушением кристаллической решетки минерала мусковита [4].

В результате исследований изотермических условиях с использованием дифференциально-термического анализа подтверждено начальное преобразование минералов руды в терриконах и показана способность углеродистой части руды к горению.

Для применения руд терриконов в народном хозяйстве, прежде всего, необходимо определение их радиоизотопного состава. Для определения характера радиоизотопного распределения по террикону углеродистой руды были отобраны пробы с разных направлений (северной, южной, восточной и западной) террикона: поверхностные пробы и с глубины от 0,5 до 1,0 м. Ре-

зультаты проведенных анализов радиоизотопных веществ показали наличие естественных радиоизотопов (ЕР): калия (40), радия (226) и технеция (232).

1.2. Современные тенденции в технологии производств глинозёма из небокситового сырья

В последнее время особое внимание уделяется разработке технологических основ комплексной переработки низко-глиноземсодержащего сырья, к которому относятся следующие руды и отходы производства:

- нефелиновый сиенит;
- каолиновой сиаллит;
- каолиновые глины;
- золы и золошлаки.

Применением соответствующих технологий при переработке низко-глиноземсодержащего сырья можно получить оксид алюминия, сульфат алюминия, хлориды алюминия, углекислый натрий, калий, сырье для производства цемента, а также редкие и рассеянные элементы [5-7].

Глинозем в составе этих руд содержится в виде различных глиноземсодержащих минералов. Определено двести пятьдесят различных глиноземсодержащих минералов, содержащих глинозем, сорок процентов которых представлены низко-глиноземсодержащим сырьём.

Одними из основных минералов низко-глиноземсодержащего сырья - нефелинового сиенита являются:

- ортоклаз;
- альбит;
- полевые шпаты;
- лейциты;
- кианиты.

В результате начального происхождения низко-глиноземсодержащего сырья появились вторичные руды с высоким содержанием глинозема (бокситы, каолины, алуниты и др.).

Содержащийся в составе нефелинового сырья глинозем легко разлагается соляной и серной кислотами, а также некоторыми органическими растворителями даже при комнатной температуре [8]. При повышении температуры процесс разложения глинозема значительно ускоряется. При комнатной температуре содержащиеся в составе нефелина оксиды натрия и калия разлагаются очень медленно. При повышении температуры разложение оксидов натрия и калия резко увеличивается с образованием щелочной реакции. Глинозем, содержащийся в составе нефелина, разлагается растворами гидроксида натрия повышенных концентраций в присутствии оксида кальция в автоклавах при температурах от 250 до 300°C.

Низко-глиноземсодержащее сырье нефелин по своему химико-минералогическому составу является комплексным сырьём, из которого можно получить ценные продукты для химико-металлургических предприятий: оксид алюминия, гидроксиды натрия, калия, клинкер, сульфаты алюминия, калия, натрия и др. В настоящее время нефелиновый глиноземный концентрат в промышленных условиях получают из низкоглиноземсодержащего сырья Хибинского, Кия-Шалтырского и Тежсарского месторождений флотационным способом.

В странах СНГ в качестве перспективных для глиноземных предприятий можно отметить следующие месторождения: Медведкинское, Горячегогорское, Кургусульское, Андрюшкинское и Тулуяльское в Восточной Сибири, а также Кубасадырское месторождение, находящееся в центральном Казахстане, и месторождение Турпи в Республике Таджикистан [9]. Нефелиновые руды месторождения Турпи содержат меньшее количество оксида алюминия по сравнению с другими месторождениями, но имеют другие ценные компоненты, которые можно использовать, как исходное и добавочное сырьё в

производстве цемента, поэтому этот вид сырья можно эффективно использовать при комплексной переработке сырья.

В составе глиноземсодержащего алунитового сырья основным минералом является $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$ (алюминиевые квасцы), кроме того, в нём вместо калия содержится натрий.

Имеющиеся в составе минерала алунита алюминиевые квасцы дают возможность переработки этой руды сернокислотным способом. В состав глиноземсодержащего алунитового сырья входят тригональные основные сульфаты алюминия или железа (III) с одно- или двухвалентными металлами. Алунитовый минерал имеет следующий химический состав (в %): оксид калия - 11,4; оксид алюминия – 37,7; сульфит - 38,6 и вода – 13,0. В составе алунитового минерала часто K_2O замещается Na_2O (натроалуниит). Существующие в составе минерала мелкие фракции в виде кристаллов имеют ромбоэдрическое, псевдокубическое и толстотаблитчатое строение, чаще всего встречается в виде тонкозернистых, землистых, иногда волокнистых веществ. Минерал алуниит в природе представлен бело-сероватым, желто-красноватым оттенком.

Минерал алуниит без термообработки не растворяется в воде и минеральных кислотах. Поэтому для исследования он подвергается предварительной термообработке при температуре от 200 до 500°C. Обожжённый алуниит лучше растворяется в горячей воде и хорошо взаимодействует с концентрированной серной кислотой, особенно при термообработке свыше 500°C. Также алуниит после термообработки хорошо растворяется содо-щелочным раствором с образованием алюминатного раствора.

Низко-глиноземсодержащие алунитовые породы, существующие в природе, имеют определенное количество примесей других минералов: каолинит, кварц, диаспор, диккит, серицит, барит и др. Оксид кремния находится в алунитовых породах в форме кварца и в аморфном виде (опал, халцедон, вулканическое стекло и др.). Имеющиеся в составе алунитовой породы по-

лезные минералы и вещества в зависимости от месторождения сильно колеблются и находятся в пределах от 4 до 90% и выше.

Существуют богатые месторождения алунитовых пород в странах СНГ: Загликское месторождение в Республике Азербайджан, Акташское, Гушсайское месторождения в Узбекистане, Беганьское – в западной части Украины, Искинское – на Дальнем Востоке Российской Федерации. В Республике Таджикистан находится Токмакское месторождение алунитовых пород, которое находится в северном регионе. Алунитовые породы по химико-минералогическому составу можно считать комплексным сырьём для химико-металлургических предприятий, позволяющим получать ценные продукты, такие, как серную кислоту, сернокислый калий, квасцы, глинозем, клинкер и др. [5]. Алунитовые руды, имеющие в своём составе 50-55% минерала алунита, имеют следующий усредненный химический состав (мас%): 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.

Основными глиноземсодержащими минералами в составе глинистых пород являются: каолинит - $Al_2[OH]_4\{Si_2O_5\}$, галлуазит - $Al_2[OH]_8\{Si_4O_{10}\} \cdot 4H_2O$; монтмориллонит - $Al_2[OH]_2\{Si_4O_{10}\} \cdot mH_2O$ и др. Также в состав глинистых пород входят SiO_2 , Fe_2O_3 , $CaCO_3$ и другие вещества.

Каолиновые глины представляют собой следующей мелкокристаллическую породу, чаще белого цвета, рыхлую, жирную на ощупь.

В составе каолиновых глин содержится минерал каолинит – $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ или $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$, преимущественно состоящий из 46,5% кварца, 39,5% глинозема и 13,96% воды.

Каолиновые глины появились в результате выветривания вулканических и метаморфических горных руд с высоким содержанием кремнийалюминиевых руд (граниты, гнейсы и др.).

Одновременно с образованием низко-глиноземсодержащих каолиновых глин в процессе физико-химического выветривания появляются слюди-

стые и полевошпатовые руды. В составе каолиновых глин иногда встречается минерал гидрослюда (от 30 до 40%) [6], а также могут встречаться и другие минеральные примеси. Например, минерал кварц в составе вышеуказанной руды составляет до 60% и выше. Кварц встречается в составе руды в виде минералов опала и халцедона. Содержание железа в составе каолиновых глин составляет до пяти процентов в виде железосодержащих минералов, как гётит, гематит, сидерит и др. Также в составе каолиновых глин в малых количествах (до 2%) встречается диоксид титана в виде минералов ильменита и рутила. Глинозем в каолиновых глинах представлен в виде минералов диаспора, гиббсита и каолина. В составе этих минералов находится большое количество оксида алюминия. Кроме того, в этих глинах часто встречаются в малых количествах такие примеси, как $CaCO_3$, FeS_2 , $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и др.

Крупные месторождения низко-глиноземсодержащих руд и каолинов существуют в Российской Федерации, Украине, Узбекистане. В Республике Таджикистан крупное месторождение низко-глиноземсодержащих каолиновых глин представлено месторождением Зидды Варзобского района [9].

Для получения глинозема из руд этого месторождения наиболее экономически выгодным является высокотемпературный спекательный способ с использованием известняка и соды, так как в процессе переработки образуется саморассыпающийся спёк, а также клинкер для производства цемента.

Из каолиновых глин можно получить глинозем с применением минеральных кислот. В этом технологическом процессе из кремнезёма легко отделяется оксид алюминия без энергетических затрат, по сравнению со спекательным способом, что даёт возможность решения технологических проблем переработки низко-глиноземсодержащих руд с получением глинозема.

Использование кислотного метода даёт возможность переработки каолиновых глин, где исключается стадия обогащения в технологической линии получения глинозема. Однако в этом технологическом цикле для максимального извлечения глинозема предусматривается предварительной обжиг руды с разрушением молекул минерала каолинита.

Сиаллитовые руды. Находятся в природе в платформенном виде в верхнетриасовой континентальной бокситоносной формации. Эти руды распространены в Республике Таджикистан и носят внезональный характер. Основные крупные месторождения сиаллитовых руд находятся на южном склоне Гиссарского хребта в бассейнах рек Зидды, Ханака, Каратаг, Оби-Заранг и др. [10, 11]. Исследования запасов сиаллитовых руд и их химико-минералогических составов были начаты в 70-е годы 20 века в связи со строительством в городе ТурсунЗаде металлургического алюминиевого завода.

Сиаллиты отличаются от бокситов большим содержанием в них кремнезема, а также отсутствуют разработанные технологические линии процессов переработки подобного сырья, поэтому до недавнего времени сиаллиты не представляли интереса для глинозёмной промышленности. Кроме того, в составе сиаллитовых руд содержится более 14% оксида железа, что также препятствовало использованию их в исходном виде в отрасли фарфорово-фаянсовой промышленности.

С использованием гидрохимического метода по способу В.Д.Пономарёва и В.С.Сажина [12] автоклавным методом разработан способ переработки нефелиновых и других глинозёмсиликатных руд, а также определены режимы отделения глинозема от кварца и других примесей с использованием едкой щелочи.

М.Г.Манвеляном [13] разработан процесс обогащения, который заключается в переработке концентрированными растворами щелочей (250-300 г/л Na_2O) измельченных мелких фракций нефелиновой руды при определенной температуре 200°C. В этом процессе часть оксида кремния переходит в алюминатный раствор в виде силиката натрия, а нерастворимая часть близка по химическому составу к нефелиновой породе. Силикатный натриевый раствор затем перерабатывается с целью получения вторичных продуктов. По способу спекания концентрат перерабатывается с использованием известняка без добавки соды в шихту.

Способ М.Н.Смирнова [14] в процессе спекания с применением большого количества соды в составе шихты предусматривает замену карбоната кальция в обычной нефелиновой шихте эквивалентным количеством гидроксида натрия. Преимущество данного способа заключается в уменьшении в два раза расхода карбоната кальция, а также в спекообразовании с хорошей грануляцией шихты при температуре 300°C.

Авторами работ [15, 16] по способу М.Н.Смирнова исследованы возможности извлечения полезных компонентов из высокожелезистых алюмосиликатных руд.

В работе [15] шихту готовят из алюмосиликатных руд и восстановителя. Шихта подвергается спеканию при температуре 1650°C, а затем в нее добавляли оксид кальция и спекали при данной температуре. Спек измельчался до фракций 0,15 мм и подвергался выщелачиванию содо-щелочным раствором. Данный метод обеспечивает целесообразную переработку высокожелезистых алюмосиликатных руд.

В работах [17, 18] исследованы возможности процесса кристаллизации оксида алюминия из состава алюминатного раствора. По данным авторов работы [17], алюминатный водный раствор получали из глиноземсиликатной руды, затем подвергали разложению с применением перекиси водорода при температуре до 30°C. В данном процессе массовое соотношение H_2O_2 к $Al(OH)_3$ составляет 0,02:0,13. Выделенный гидроксид алюминия промывают водой до нейтральной среды. В работе [19] приведены результаты технико-экономических расчётов переработки нефелинового сырья.

Авторами работы [20] исследовано получение алюможелезосодержащего коагулянта из нефелинового сырья, который по своим коагулирующим свойствам соответствует стандартным коагулянтам. Таким же исследованиям получения коагулянтов из нефелинового сырья посвящена работа [21]. Выявлена возможность получения 13,5% оксида алюминия, который является эффективным коагулянтом.

В работе [22] разработана технология получения нефелинового концентрата по следующей технологической линии: серную кислоту нагревают до температуры 85°C, затем она поступает через тарельчатый питатель на лопастной шнек.

В данном технологическом процессе дозировка серной кислоты составляет 90% от стехиометрического количества содержащихся в нефелиновом концентрате оксидов алюминия, натрия и калия, а воду подают так, чтобы концентрация кислоты не снижалась до 75%. Температура процесса поднимается до 172°C за счёт экзотермической реакции с серной кислотой. При этом степень извлечения оксида алюминия достигает 95%.

В работе [23] приводятся результаты исследования разложения нефелина азотной кислотой, концентрация кислоты составляет 20%, образовавшуюся пульпу направляют в печь, нагретую до температуры 300°C.

Полученные высушенные пробы обрабатывались водой при температуре 80°C и определили, что в готовом продукте содержатся нитраты калия и натрия. Твердый остаток с целью выделения оксидов железа и алюминия в раствор выщелачивают 50% серной кислотой. Полученный сульфат алюминия обрабатывают щелочам и получают глинозём.

В другой работе авторами [24] приведен спекательный способ переработки нефелиновых сиенитов с использованием карбоната кальция при температуре спекания 900°C. Спек измельчался до определенного размера фракции и подвергался обработке 40% азотной кислотой, разложение осуществляется в автоклаве при температуре 120°C в течение 120 минут. При этом степень извлечения глинозема достигает 63,4%.

С целью максимального извлечения оксида алюминия в работе [25] приведен процесс спекания шихты при молярном соотношении кварца и минерализующей добавки, равном 1:0,2. При этом материальное сырье уменьшается в 10 раз, а степень извлечения глинозема составляет 72%.

Сущность азотнокислотного разложения нефелиновых руд [26] заключается в том, что руда выщелачивается 30-40% азотной кислотой. Дозировка

азотной кислоты должна составлять 120% от стехиометрического расчета для более полного взаимодействия со щелочными компонентами руды.

Азотнокислотное разложение нефелина происходит в течение 3-5 мин по следующей реакции:



Образовавшуюся пульпу направляют на процесс фильтрации. В твёрдой части содержатся полевой шпат и смесь аморфного кварца, титан, магнетит, эгирин, сфен. Азотнокислый раствор содержит смесь калия и натрия. Растворы, содержащие смесь калия и натрия, упариваются до сухих солей и подвергаются термической обработке с получением различных продуктов в зависимости от температуры плавления солей.

В работе [27] выявлены оптимальные режимы переработки нефелиновых концентратов комбината «Апатит» с использованием концентрированной (75-78%) серной кислоты, дозировка кислоты составляет 85-95% от стехиометрического расчета, температура процесса – от 140 до 155°C и продолжительность процесса - 3-7 мин. При этом получают сульфат алюминия. При обработке водой в соотношении Т:Ж=1:2, температуре 90-98°C и продолжительности процесса 30 мин в раствор извлекаются оксид алюминия и щелочи (90-95%).

Исследованием способа спекания нефелиновых сиенитов месторождения Турпи с использованием серной кислоты занимались авторы работы [28], которые выявляли оптимальные режимы переработки руды: температура спекания - 150-200°C; продолжительность процесса - 110-120 мин; концентрация H_2SO_4 - 45-55%; дозировка серной кислоты - 140% от стехиометрического расчёта.

В работе [29] разработана технология переработки нефелина разложением серной кислотой с образованием алюмонатриевых и калиевых квасцов, отличающаяся присутствием восстановителя и температурой спекания, равной 1000-1200°C. При этом получают глинозём, поташ и соду.

В работе [30] приведен комбинированный метод переработки нефелинов, который заключается в комплексной переработке апатито-нефелинового сырья.

Для упрощения технологического цикла, уменьшения энергетических затрат и расхода азотной кислоты разложение сырья проводилось равномерным дозированием стехиометрического количества HNO_3 от 20 до 56% с температурой процесса 50-110°C, в этом цикле кислоту предварительно вводят в качестве затравки аморфного кремния. Термическую обработку образовавшихся азотнокислых солей ведут при температуре 800-950°C.

В работах [31-33] приводятся исследования, направленные на производство синтетических алюмосиликатов и гидроксида алюминия разных модификации, используемых в качестве поглотителей и наполнителей, а также как исходное сырьё для получения солей алюминия.

Авторы [32] предлагают аморфный алюмосиликатный гель, имеющий большую удельную поверхность и использующийся в качестве адсорбента, получать при молярном соотношении $SiO_2 : Al_2O_3$ от 50:1 до 300:1.

Авторами работы [34] проведены исследования по разложению исходного алунита в содо-щелочном растворе, а также получение смешанного алюминатного раствора из алунитовой и нефелиновой технологической схемы. Полученный алюминатный раствор из алунита обескремнивают и выпаривают с осаждением смеси сульфатов калия и натрия, а затем совместно с раствором, полученным от щелочной обработки нефелинового спека, подают на выкручивание.

Проводившиеся научные работы по сернокислотному разложению алунитов под руководством А.К.Запольского [35] представляют практический интерес. Для грануляционного спекания алунит обрабатывают определенным концентратом 10-15% раствора H_2SO_4 и подают в печь «кипящего слоя» при температуре 500-620°C. Проточным способом образовавшиеся гранулы разлагаются H_2SO_4 при температуре 100-103°C. При этом степень извлечения

оксида алюминия в раствор достигает 87-90%, а серного ангидрида и оксидов щелочных металлов - 90-93%.

Алунитовый концентрат, по сведениям авторов работ [35, 36], имеет следующий химический состав, мас%: Al_2O_3 - 27,8; K_2O - 27,8; SO_3 - 26,6; Fe_2O_3 - 1,2; SiO_2 - 23,7. Концентрат разлагает 20% серной кислотой в стехиометрическом количестве. Образовавшуюся пульпу с целью грануляции подают далее на термообработку при температуре 200-250°C и спекают в печах «кипящего слоя» при температуре 550°C. Спеченные гранулы подвергаются разложению раствором H_2SO_4 при температуре 98°C и в продолжительности процесса 20 мин. Пульпа подается на фильтрование с целью отделения сернокислого раствора от кремнеземистого остатка. Алюмокалиевые квасцы при охлаждении до 40°C выделяются из сернокислого раствора, а из осветленного раствора - способом высаливания $H_2SO_4 - Al_2(SO_4)_3$ при температуре до 80°C. В этом технологическом режиме степень извлечения полезных компонентов в раствор составляет 92-95%.

Метод «Калунит» усовершенствован А.К.Запольским и В.С.Сажиним[37]. Процесс обезжелезивания проводили предварительным восстановлением трехвалентного железа до двухвалентной алюминиевой стружки с последующей кристаллизацией основных солей при молярном отношении сульфата калия : сульфата алюминия = 1:3, а не 1:1, окислительный обжиг заменён низкотемпературным, восстановительным обжигом при 1000°C.

Для получения квасцов сульфата алюминия и сульфата калия [38, 39] использовалось алунитовое сырьё. Сущность разработки заключалась в предварительном обжиге сырья с целью удаления кристаллизационной воды, последующей водной обработке, упаривании растворов и получении квасцов. Данный способ применяется по настоящее время, видоизменённый только в технологическом оборудовании. Метод характеризуется не совершенным технологическим оборудованием и низкой степенью извлечения глинозема, равной примерно 35-40%.

Предложено [40] «вываривать» порошкообразный алунит 20% H_2SO_4 при нагревании до $90^\circ C$ в продолжительности процесса 24-28 ч. В этом процессе кристаллизуют квасцы после восстановления оксида железа в закись, добавляя в раствор некоторое количество $Al_2(SO)_4$. Осадок, не растворившийся в H_2SO_4 , свободен от железа и, после термообработки может быть растворён в H_2SO_4 для получения чистого $Al_2(SO)_4$.

В работе [41] приведен технологический цикл производства коагулянтов из Загликских алунитов. Сущность цикла заключалась в том, что измельченное сырьё сушили, подвергали термообработке при температуре $600^\circ C$. После термообработки сырьё размачивали в бассейне и обрабатывали водой. Полученную пульпу отделяли сгущением. Раствор с целью получения квасцов упаривали и сушили. Глиноземистый остаток разлагали H_2SO_4 для получения $Al_2(SO)_4$.

В работах [42-44] исследовалось разложение каолинита с выделением воды, где образуется смесь аморфных оксидов алюминия и кремния в области температур $500-600^\circ C$. Авторы [45] считают, что при разложении каолинита образуется метакаолинит - $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Получение метакаолинита с образованием γ -модификаций оксида алюминия и кремния при температуре $930^\circ C$ исследовано в [46-50]. При увеличении температуры выше $900^\circ C$ происходит образование муллита или силлиманита.

Результаты исследований по получению оксида алюминия из различных видов глиноземсодержащих руд приведены в работах [51-55].

В работе [55] сидеритизированные бокситы подвергались измельчению, классифицированию размера фракций и дальнейшей магнитной сепарации при напряжённости 2500-3500 Э с выделением бокситового концентрата и сидеритизированного продукта. Концентрат термообработывают и подвергают повторной магнитной сепарации при напряженности 1300-1500 Э. При этом степень извлечения глинозема и других компонентов достигает 85-100%.

Получению оксида алюминия α -модификации посвящено много работ, в частности работы [56, 57]. Авторы в [56] получают α -модификации оксида алюминия в виде порошка с размерами фракций менее 1 мкм. Этот процесс завершается использованием кислородосодержащего газа при 1100-1250°C с образованием γ -модификации оксида алюминия. В качестве кислородосодержащего газа авторы [58] используют воздух.

1.3. Фтор-глинозёмсодержащие отходы производства алюминия и способы их использования в производстве глинозёма

В Таджикистане в работах [59-62] разработано получение алюминатно-фторидного спека спекательным методом, исходя из глинозем- и фторсодержащих промышленных отходов на ГУП «ТалКо», также глинозём- и кальцийфторсодержащей минеральной руды.

В качестве исходного сырья использовалось каолиновое сырьё Зиддинского месторождения, нефелиновые руды Турпинского месторождения, а в качестве кальцийфторсодержащего концентрата – минерал флюорит Такобского горно-обогатительного комбината (ГОКа) Таджикистана.

Разработанный технологический цикл получения алюминатно-фторидного продукта включает основные стадии технологического процесса:

- спекание с использованием кальций-фторсодержащих концентратов шихты;
- содо-щелочная обработка алюминатно-фторидного спека;
- очистка от кремния и отделение алюминатно-фторидного раствора;
- термообработка криолит-гидроксидной смеси.

Авторы [63] разработали условия спекания шихты и в лабораторных условиях показали, что оптимальные режимы технологического цикла спекания шихты достигаются при следующих массовых соотношениях:

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

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

Оптимальное спекание происходит при следующих условиях:

1. температура - 980°C и продолжительность цикла - 30 мин для каолиновых сиаллитов;
2. температура - 900°C и время - 30 мин для нефелиновых сиенитов.

При этом степень извлечения глинозема составляет (по Al_2O_3): в первом режиме – 90,41%, во втором – 89,5%.

С использованием физико-химического, рентгенофазового анализом определены в составе алюминатно-фторидного спека: кристаллических алюминатного; фтористого натрия; кальция феррит двух кальция силиката; двух кальция алюмината, а также аморфного силиката натрия, который приведено в работах [64].

Авторами работы [65] определена кажущаяся энергия активации процесса спекания шихты, содержащей каолиновый сиаллит ($E=97,8$ кДж/моль), величина которой свидетельствует о протекании процесса в кинетической области, процесс осуществлялся в изотермических условиях с выдержкой шихты в течение 5-45 мин в интервале температур $700-980^{\circ}\text{C}$.

В работе [66] авторами отмечено, что степень извлечения глинозема при оптимальном режиме выщелачивания алюминатно-фторидного спека достигает 90,2%, концентрация раствора щелочи – 70 г/л; температура выщелачивания – 80°C ; соотношение Т:Ж = 1:5; продолжительности процесса выщелачивания – 60 мин.

Определена эмпирическая энергия активации ($E = 43,5$ кДж/моль), величина которой свидетельствует о протекании процесса выщелачивания криолит-глиноземной смеси в кинетической области в изотермических условиях в интервале температур $20-80^{\circ}\text{C}$ и продолжительности процесса 10-60 мин [67].

В работах [68-70] определена технологическая возможность применения фтор-глиноземсодержащих отходов производства алюминия при получении алюминатно-фторидного спека в глиноземном производстве. Сущность

процесса заключалась в добавлении предварительно измельченных отработанных катодных блоков алюминиевого электролизёра в состав нефелиново-содо-карбонатной шихты. Был определён химический состав измельченных отработанных катодных блоков алюминиевого электролизёра (в мас%): фтора - 15,6; алюминия - 18,3; натрия - 10,6; серы - 2,1; железа - 1,8; кальция - 1,3; магния - 0,9 смолистых веществ - 0,2 и п.п.п. - 49,2. Добавка отходов алюминиевого производства в шихту снижает температуру диссоциации известняка и интенсифицирует процесс спекообразования. Оптимальной количественной добавкой отходов алюминиевого производства является то ее количество, при котором содержание фтора будет находиться в пределах 0,17-0,35% к массе сухой шихты.

Комплекс мероприятий по утилизации отходов алюминиевого производства [71], проводимых на Иркутском алюминиевом заводе (ИрАЗе), включает: производство вторичного криолита с осветлением насыщенных растворов газоочистки; отстой полученных растворов в естественных условиях; выщелачивание тонкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов раствором каустической щелочи; получение низкомодульного вторичного криолита из шлама газоочистки путём обработки отходов плавиковой кислотой и раствором кальцинированной соды с последующим флотационным обогащением для отделения углеродистой составляющей; создание энерготехнологической установки для дожига анодных газов электролиза с использованием тепла от сжигания углеродсодержащих отходов.

Исследования [72] свойств регенерационного криолита выявили прямую зависимость высокотемпературных потерь фтора от глубины промывки криолита, что объясняется нежелательным уменьшением гранулометрического состава последнего, способствующим интенсивному пылеуносу, испарению и пиролизу мелких фракций.

Рассмотрены возможности использования отходов производства алюминия и в других отраслях промышленности. В частности, фторсодержащие отходы шламовых полей Братского алюминиевого завода (БрАЗ) были ис-

пользованы в качестве минерализатора при обжиге портландцементного клинкера на предприятии Ангарскцемент [73]. Проведённые промышленные испытания показали, что использование фторуглеродсодержащих добавок (0,2-0,3% в пересчёте на CaF_2) не нарушают технологический цикл производства цемента и не снижают технологические условия получаемого клинкера.

В соответствии со способом переработки мелкодисперсных натрий-фтор-углеродсодержащих отходов [74] производят смешение отходов, используемых в качестве фторсодержащего минерализатора, со смесью, содержащей кальциевый, алюмосиликатный и железистый компоненты. В состав фторсодержащего минерализатора дополнительно вводят фторид кальция при следующем соотношении компонентов (вес.%): мелкодисперсные натрий-, фтор-, углеродсодержащие отходы электролитического производства алюминия - 30-90%, фторид кальция - остальное. Смешение проводят при подаче указанных отходов в смесь для получения портландцементного клинкера в количестве 0,10-0,25% в пересчёте на фтор и при весовом соотношении натрия к фтору не более 0,8. Затем проводят термообработку полученной смеси. Технический результат заключается в очистке шламовых полей алюминиевых заводов от мелкодисперсных натрий-, фтор- и углеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия, расширении сырьевой базы фторсодержащих минерализаторов шихты для получения портландцементного клинкера.

Сущность производства глинозёма спекательным способом заключается в спекании глинозёмсодержащего сырья с содой при высокой температуре [75-79].

В классическом методе спекания с известняком и содой диоксид кремния связывают в ортосиликат кальция $2CaO \cdot SiO_2$ путём термической обработки шихты в открытых вращающихся печах при температуре 1100-1200 °С [80]. Данный процесс требует больших затрат топлива и электрической энергии, осуществляется при значительных трудовых и эксплуатационных расходах, а также сопровождается существенным экологическим воздействием на

воздушный бассейн (выбросы пыли, щелочные возгоны, газообразные продукты горения топлива и др.).

При последующей гидрохимической обработке спека двухкальциевый силикат частично растворяется в алюминатных растворах, а диоксид кремния переходит в фазу гидроалюмосиликата натрия (ГАСН), обогащая отвальный шлам оксидами натрия и алюминия. Твёрдый остаток является экологически вредным из-за активности ГАСН, присутствия в нём свободного $Ca(OH)_2$ и неустойчивого ортосиликата кальция, что требует его последующей утилизации в цементном производстве. Следует отметить, что себестоимость одной тонны глинозёма, полученного при использовании этого метода, является максимальной [81].

Классический гидрохимический метод Пономарёва-Сажина разработан группой специалистов АН КазССР и АН УССР под руководством проф. В.Д.Пономарёва и проф. В.С.Сажина в качестве альтернативы последовательному способу «Байер-спекание». Предложена замена обработки спеканием процессом гидрохимического выщелачивания в автоклавах при температуре 280-300°C.

С целью перевода кремнезёма из фазы ГАСН в новую твёрдую фазу – натрокальциевый гидросиликат (НКГС) с молярным составом $Na_2O \cdot CaO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ – использовали концентрированные высокомолекулярные алюминатные растворы и эквивалентные добавки извести.

Для регенерации оксида натрия, который в данной технологии полностью переходит из фазы ГАСН в НКГС, шлам подвергали обработке в слабощелочных растворах. Моносиликат кальция $CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, который образуется при этом, частично разрушается, и освобождённый диоксид кремния вновь переходит в фазу ГАСН [82].

Метод Пономарёва-Сажина не был внедрён в производство в связи с отсутствием коррозионно-устойчивой аппаратуры, работающей в агрессивной щелочной среде при высоких температурах. Основным недостатком гидрохимического метода является огромное количество (около 20 моль оксида

натрии на один моль извлекаемого Al_2O_3 , тогда как в методе Байера эта величина не превышает 3,0-3,5) концентрированной щелочи и значительный расход теплоты на упаривание растворов [80].

Предложенный комбинированный метод переработки небокситового сырья (гидрохимия + спекание) [82, 83] также имеет ряд недостатков. Так, для разложения алюмосиликатов требуются специальные автоклавы, где концентрация щелочей составляет 500 г/л Na_2O и температура пульпы достигает $300^\circ C$. Кроме того, выделение кристаллов алюминатов натрия с последующим их растворением в алюминатном растворе и регенерация автоклавного шлама связаны с трудностями аппаратного оформления. Полностью не решён вопрос реализации автоклавного шлама [83].

Спекание осуществляли при температуре $170-220^\circ C$. Пирогидролит с получением глинозёма [84] выполняли в температурном интервале $350-700^\circ C$, сублимацию с «сухим» разделением соединений алюминия и кремния – при температуре $350-400^\circ C$. Получение аморфного кремнезёма [85] проводили путём гидролиза гексафторсиликата аммония в водно-щелочном растворе при температуре $30-90^\circ C$.

Для оценки возможности протекания этих реакций перед проведением экспериментальных работ был проведён термодинамический анализ. С использованием таблиц стандартных величин [86, 87] определяли ΔG и ΔH реакций при различных температурах. Самые большие (по абсолютной величине) отрицательные значения энергии Гиббса были получены для реакций взаимодействия каолинита с бифторидом аммония. Установлено, что с ростом температуры значения энергии Гиббса возрастают от $\Delta G_{273} = -144,748$ до $\Delta G_{973} = -1663,7$ кДж/моль, что указывает на наиболее высокую термодинамическую вероятность взаимодействия с NH_4HF_2 при нагревании, в первую очередь, каолинита.

Замкнутая технологическая схема комплексной переработки обеспечивает высокую степень извлечения алюминия, кремния и других полезных

компонентов, а также гарантирует экологическую безопасность окружающей среды [88].

Авторами работы [89] установлены оптимальные количества фтористоводородной и кремнефтористоводородной кислот, которые являются эффективными катализаторами клинкообразования. При этом полагают, что происходит замена за счёт разрыва мостиковых связей Si - O - Si аниона кислорода анионом фтора. Этот процесс способствует разложению твёрдых растворов алюмоферритов кальция на пятикальциевый трехалюминат, свободный оксид кальция и железосодержащую фазу.

В работе [90] Б.И.Арлюк показал, что добавление в шихту фторидов натрия, кальция, криолита в количестве 0,5% и кремнийфтористого натрия до 0,2% при температуре спекания фторидов шихты 1220-1250°C с продолжительностью процесса 15 мин увеличивает извлечение полезных компонентов из спеков по сравнению с контрольной пробой без фторидов на 8-10%.

Добавление в шихту хлоридов лития, калия, натрия и кальция интенсифицирует процессы разложения исходных сырьевых компонентов, уменьшают температуру диссоциации известняка и синтез низкоосновных силикатов и алюминатов кальция.

Для увеличения мощности печей в шихту добавляли до 7% хлоридов кальция и до 1,0% хлоридов натрия. В работе [91] установлено, что частичная замена соды эквивалентным количеством хлорида калия увеличивает извлечение оксида алюминия и улучшает кристаллизацию конечных фаз спека.

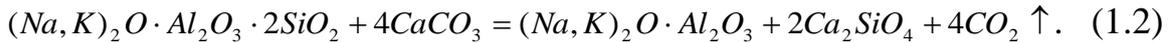
Известняк, взаимодействуя с Na_2CO_3 и K_2CO_3 , образует малоустойчивые двойные карбонаты: $Na_2Ca(CO_3)$, $K_2Ca(CO_3)_2$, $(Na, K)_2Ca(CO_3)_2$, которые при температуре до 800°C дают высокоподвижную жидкую среду, активно участвующую в реакциях в зоне печи, проявляя тем самым минерализующие свойства [92].

Из глиноземного сырья щелочными методами извлекают алюминат натрия, который является промежуточным продуктом при получении металлургического глинозема. Поэтому щелочными методами можно организовать

выпуск глинозема по следующему технологическому циклу: упаривание алюминатного раствора, осаждение алюмината, отделение его от маточного раствора и термообработка гидроксида алюминия [93-95].

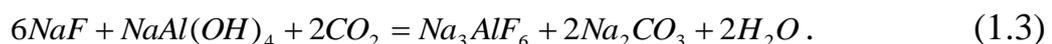
Спекательным способом с применением карбоната кальция и соды можно получить алюминат натрия из низкоглиноземистого сырья [96-101].

В результате спекания шихты образуются алюминаты калия и натрия, а также двухкальциевый силикат по реакции:



Получившийся алюминатно-калиевый спек охлаждают и после измельчения отправляют на содо-щелочную обработку [102] при следующих режимах: температура раствора – 70-80 °С; в пульпе должно быть молярное отношение $R_2CO_3 / Al_2O_3 \geq 1$. При этих режимах из исходного нефелина в раствор извлекается до 90% оксидов алюминия, калия и натрия. Алюминатный раствор, содержащий 100 г/л Al_2O_3 и 120-125 г/л $(Na, K)_2O$, отделяют фильтрованием. В аппаратах кипящего слоя, подвергнув алюминатный раствор грануляционной сушке, получают гранулированный коагулянт, представляющий смесь алюминатов натрия и калия [103-104].

Коксановым [105] предложен технологический цикл карбонизации смеси раствора NaF и $NaAl(OH)_4$, который протекает по следующей схеме: при пропускании через указанный раствор углекислого газа происходит нейтрализация едкой щелочи и разложение алюмината натрия. Выделяющийся при этом в осадок гидраргиллит взаимодействует с NaF , образуя Na_3AlF_6 и $NaOH$. Углекислый газ пропускают до тех пор, пока весь введенный и образующийся $NaOH$ не будет превращен в Na_2CO_3 :



Образовавшийся Na_3AlF_6 после отделения от содового раствора фильтрованием поступает на обезвоживание. Полученный криолит содержит до 15% глинозема, его можно использовать, как исходное сырье для электролиза алюминия.

Авторы работы [106] смешивали оксид железа (из расчёта 1 моль) и сульфат натрия (2 моля), чтобы предупредить образование смеси сульфита натрия и железа в результате разложения избыточного сульфита натрия по следующей реакции:



Также действует оксид кальция, образуя сульфит кальция. Недостаток этих методов – удорожание затрат на железное сырьё или карбонат кальция при одновременном возрастании грузопотока в переделах.

При подаче водяного пара в окислительный обжиг получались хорошие спеки, а извлечение глинозема увеличилось до 98%. Такие результаты получены авторами работы [107] при спекании боксита в смеси с сульфитом, углём и карбонатом кальция при 900-1000 °С в следующих молярных отношениях: $Na_2SO_4 : (Al_2O_3 + Fe_2O_3) = 1,0$; $CaO : SiO_2 = 2,0$; $CaO : (Al_2O_3 + Fe_2O_3) = 1,0$. Однако из спеков, обжигавшихся в течение 1 часа, как правило, выход глинозема был меньше (81-82%). Увеличение количества угля снижало выход глинозема из спека, очевидно по причине восстановления сульфата до сульфида.

В работах [108-112] разработан спекательный способ получения криолит-глинозёмного концентрата и щелочного коагулянта из неотмытого шлама газоочистки, а также изучен химизм протекающих процессов на основе физико-химических исследований состава и свойств шлама и продуктов.

1.4. Заключение по литературному обзору и выбор направления исследований

В результате проведенного поиска среди научной литературы по переработке низкокачественных глиноземсодержащих руд (нефелиновых сиенитов, каолиновых глин, алуниатов и др.) рассмотрена возможность использования соответствующих методов переработки для получения различных соединений, коагулянтов, а также как сырьё для производства фарфора и глинозема.

Из литературного обзора видно, что среди низкокачественных глиноземсодержащих руд Таджикистана наиболее эффективными для переработки являются нефелиновые сиениты, каолиновые глины, сиаллиты и алуниты с целью получения полезных компонентов.

Между тем, в Республике Таджикистан имеются огромные запасы мусковитовых руд на Западном Памире, которые расположены в легкодоступном и благоприятном для освоения районе республики.

В настоящее время на шламовом поле и свалке твёрдых отходов ГУП «ТАЛКО» образовалось огромное количество глинозем-фторсодержащих отходов, в процессе переработки которых могут быть получены ценные вещества и продукты для электролизеров алюминиевого производства.

Поэтому совместная комплексная переработка глиноземсодержащего сырья – мусковита Курговадского месторождения и отходов шламовых полей алюминиевого производства, а также разработка технологии получения глинозёма и криолит-глиноземной смеси являются актуальными для Республики Таджикистан.

Исходя из этого, планировалось проведение исследований в следующих направлениях:

- определение физико-химическим методом состава низкокачественной глиноземсодержащей руды – мусковита;
- совместная переработка мусковита с отходами шламовых полей алюминиевого производства, обеспечивающая степень извлечения полезных компонентов в зависимости от различных физико-химических факторов;
- установление влияния режима переработки на выход алюмината натрия в спеке спекательным способом;
- изучение термодинамических характеристик и механизма процессов, протекающих при получении алюмината натрия спекательным способом из мусковитовых концентратов Курговадского месторождения с фторуглеродсодержащими отходами шламового поля ГУП «ТАЛКО».

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА ИЗ МУСКОВИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

2.1. Методики проведения экспериментов и анализа состава веществ

В работе использованы химические и физико-химические методы анализа: комплексометрия, титрование, пламенная фотометрия, гравиметрический анализ и ионометрия.

Для определения фтора и щелочноземельных металлов использовались комплексометрические методы. Данный метод основан на способности металла к образованию прочных комплексных соединений с производными этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Объемным методом определены следующие компоненты: оксид алюминий, сульфат натрия, карбонат натрия, бикарбонат натрия в составе руд, минералов и отходов алюминиевого производства.

Для определения щелочных и щелочноземельных металлов применялась пламенная фотометрия, которая использовалась для анализа глиноземсодержащего сырья и фтор-углеродсодержащих отходов производства алюминия.

Для определения кремния и кальция проводили гравиметрический анализ. Фотометрический метод использован для определения мутности растворов и ионов металлов в используемых материалах и продуктах.

Для изучения состава и свойств руды, полученных концентратов и продуктов были использованы рентгенофазовый (РФА) и дифференциально-термический (ДТА) методы исследования. Рентгенофазовый анализ исследуемых веществ проводился на установке «Дрон-2,0» с применением Cu_α излучения, а ДТА - на дериватографе Q-1000 системы Ф.Паулик, И.Паулик и Л.Эрдэй со скоростью 10 град/мин.

2.2. Исследование и разработка способа обогащения мусковит-ставролитовых сланцев месторождения Курговад

Из литературных данных известно, что из слюдистых пород методом дробления с последующим грохочением и ситовым рассевом получают хорошие концентраты слюдистых минералов.

В лабораторных условиях были проведены экспериментальные работы по разработке технологии ситового обогащения мусковитовых глинозёмсодержащих руд Курговадского месторождения.

Для проведения опытов из технологической пробы №1, отобранной геологами Памирской экспедиции, была взята усредненная проба (5 кг). Эта проба после измельчения на щековой дробилке, а затем на шаровой мельнице, просеивалась через сита на следующие фракции: +1,6; 1,6-0,8; 0,8-0,63; 0,63-0,315; 0,315-0,20; 0,20-0,10; 0,10-0,08 и менее 0,08 мм. В таблице 2.1 приведен минералогический анализ этих фракций, осуществленный бинокулярно.

Таблица 2.1

Минералогический состав фракций измельченных мусковитовых руд

Фракции, мм	Выход фракций, %	Содержание основных минералов во фракциях, мас%			
		биотит	ставролит	мусковит	кварц
+1,6	1,35	70	5	25	-
1,6-0,80	3,00	80-85	8-10	-	5
0,80-0,63	0,74	85-90	-	5-7	5
0,63-0,315	6,92	90-92	-	5-6	3-5
0,315-0,20	11,03	55	-	40-45	3-5
0,20-0,10	25,54	40-43	-	55-60	3
0,10-0,08	16,02	20-23		75-80	
< 0,08	35,36	5-8		90-92	
∑	100,00				

Как видно из таблицы 2.1, во фракциях 1,6-0,315 мм преобладает минерал биотит (70-90%), во фракциях 0,1-0,08 и < 0,08 мм - мусковит (75-90%), то есть наблюдается закономерное увеличение мусковитовой слюды в сторону тонкой фракции пород. Содержание свободного кварца во всех фракциях примерно одинаково и составляет около 5%. Следовательно, для получения концентрата мусковита из слюдистых сланцев достаточно дробление пород до размера 0,5 мм и менее с разделением их на две фракции: 0,5-0,15 и 0,1-0,08 мм с последующим разделением на 2 фракции. При этом тонкая фракция представляет собой концентрат, содержащий до 85-90 мас% мусковита и 37,50 мас% Al_2O_3 . Более бедная – крупная фракция электромагнитной сепарацией была разделена на магнитную (48 мас%) и немагнитную (52 мас%) фракции. Минералогический состав и содержание Al_2O_3 в магнитной и немагнитной фракциях приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Минералогический состав и содержание Al_2O_3 в магнитной
и немагнитной фракциях

Размер фракции, мм	Фракция	Выход фракций, %	Минеральный состав фракций, мас%				Содержание Al_2O_3 , мас%
			биотит	ставролит	кварц	мусковит	
0,5-0,15	магнитная	32,19	65-70	10-12	5	5-7	27,10
	немагнитная	34,10	20	-	20	65-70	20,54
0,1-0,05 и менее	немагнитная	33,80	5-8	-	5	85-90	37,50

Как видно из таблицы 2.2, магнитная фракция в основном содержит биотит и ставролит, а немагнитная – мусковит и кварц. При этом содержание Al_2O_3 в магнитной фракции составляло 27,10 мас%, а в немагнитной – 20,54 мас%.

На основе проведённых исследований была разработана технология обогащения мусковит-ставролитовых сланцев месторождения Курговад, принципиальная схема которой представлена на рисунке 2.1.

Способ включает в себя следующие основные стадии: измельчение, просеивание, магнитная сепарация и гравитационное обогащение.

В начале мусковит-ставролитовые сланцы поступают на измельчение. Измельчённое сырьё после деления на фракции просеивается. Крупные фракции направляются на магнитную сепарацию. Магнитная фракция и тонкая фракция после просеивания является мусковитовым концентратом и его можно использовать, как исходное сырьё для производства глинозёма.

Немагнитная фракция направляется на гравитационное обогащение для получения кварцевого концентрата. Его можно использовать, как исходное сырьё для производства стекла, фарфора и керамики.

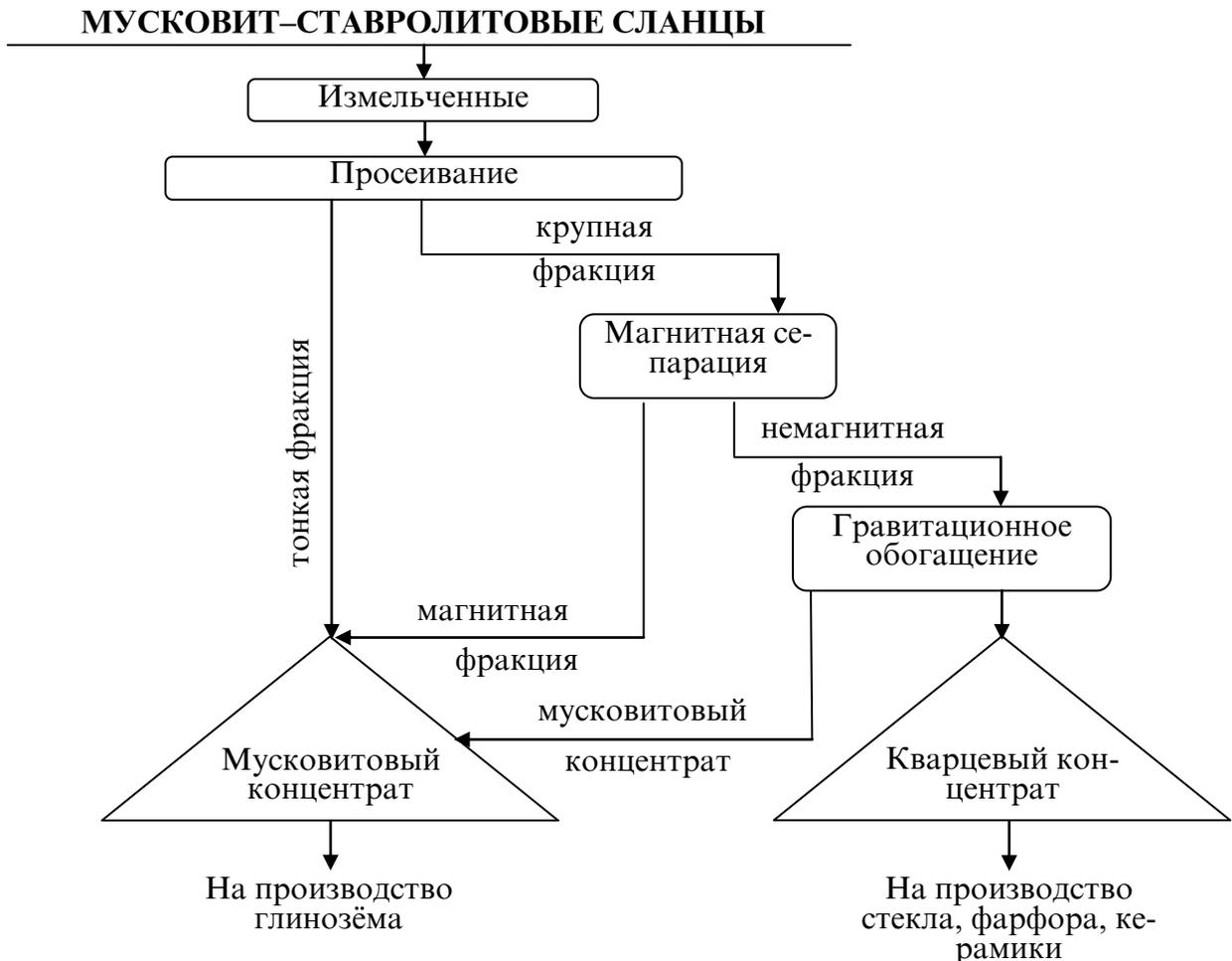


Рисунок 2.1. Принципиальная технологическая схема обогащения мусковит-ставролитовых сланцев месторождения Курговад.

2.3. Физико-химические основы спекательного способа производства глинозёма из мусковитового концентрата

2.3.1. Спекание известняка из содосодержащей шихты

С учетом наличия в республике глинозёмсодержащих руд и известняка, была поставлена задача по разработке технологии спекательного способа получения глинозёма. С этой целью в качестве исходных материалов использовались: мусковитовый концентрат месторождения Курговад, кальцинированная сода и известняк месторождения Зидды, химический состав которых представлен в табл.2.3.

Традиционно высококремнистые алюмосодержащие руды перерабатывают спекательным способом, который состоит из следующих основных технологических переделов:

- спекание известняка из содо-содержащей шихты;
- выщелачивание алюминатного спёка и фильтрация пульпы;
- обескремнивание и карбонизация алюминатного раствора;
- отделение гидраргиллита, сушка и кальцинация глинозема.

В данной работе приведены результаты исследования влияния различных факторов на осуществление этих переделов при получении глинозема из мусковитовых руд месторождения Курговад и на их основе разработана принципиальная технологическая схема спекательного способа.

В таблице 2.3 приведен химический состав мусковитовых руд месторождения Курговад, известняка месторождения Зидды и кальцинированной соды, используемых в этих целях.

Вначале была исследована зависимость степени извлечения Al_2O_3 от температуры и продолжительности процесса при стехиометрически рассчитанном соотношении компонентов в составе шихты (рис.2.2).

Как видно из рисунка 2.2, максимальный выход Al_2O_3 (82,5%) достигается при следующих условиях: температуре $1300^{\circ}C$ и продолжительности спекания 90 минут.

Химический состав исходного сырья для получения глинозема

Исходное сырье	Содержание основных компонентов, мас%									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	Na_2CO_3	П.п.п
Мусковитовая руда	56.30	27.50	7.70	1.70	1.64	1.52	4.60	1.45	-	1.35
Известняк	3.60	0.88	0.62	50.50	2.65	-	-	-	-	41.14
Кальцинированная сода	-	-	0.003	-	-	0.05	-	-	98.00	1.50

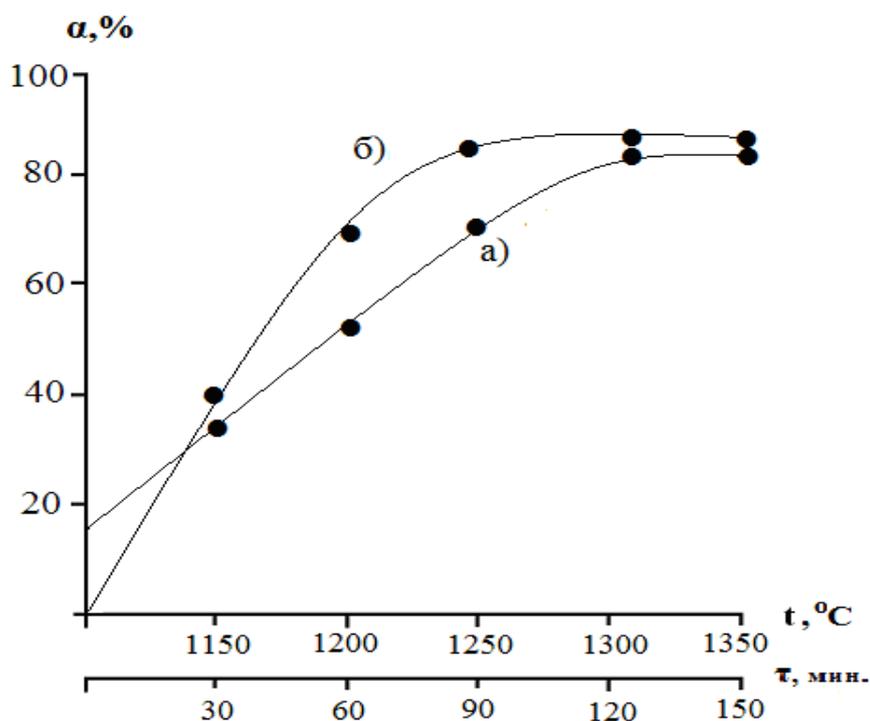


Рисунок 2.2. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от температуры (а) и продолжительности спекания (б) при стехиометрическом соотношении компонентов в шихте.

Изучение зависимости степени извлечения глинозема из состава шихты при оптимальной температуре спекания и продолжительности процесса по-

казало, что максимальное извлечение (84%) достигается (рис.2.3) при следующем соотношении исходных веществ в шихте:

$$m_{\text{мусковита}} : m_{\text{CaCO}_3} : m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,3 : 0,6 : 0,1.$$

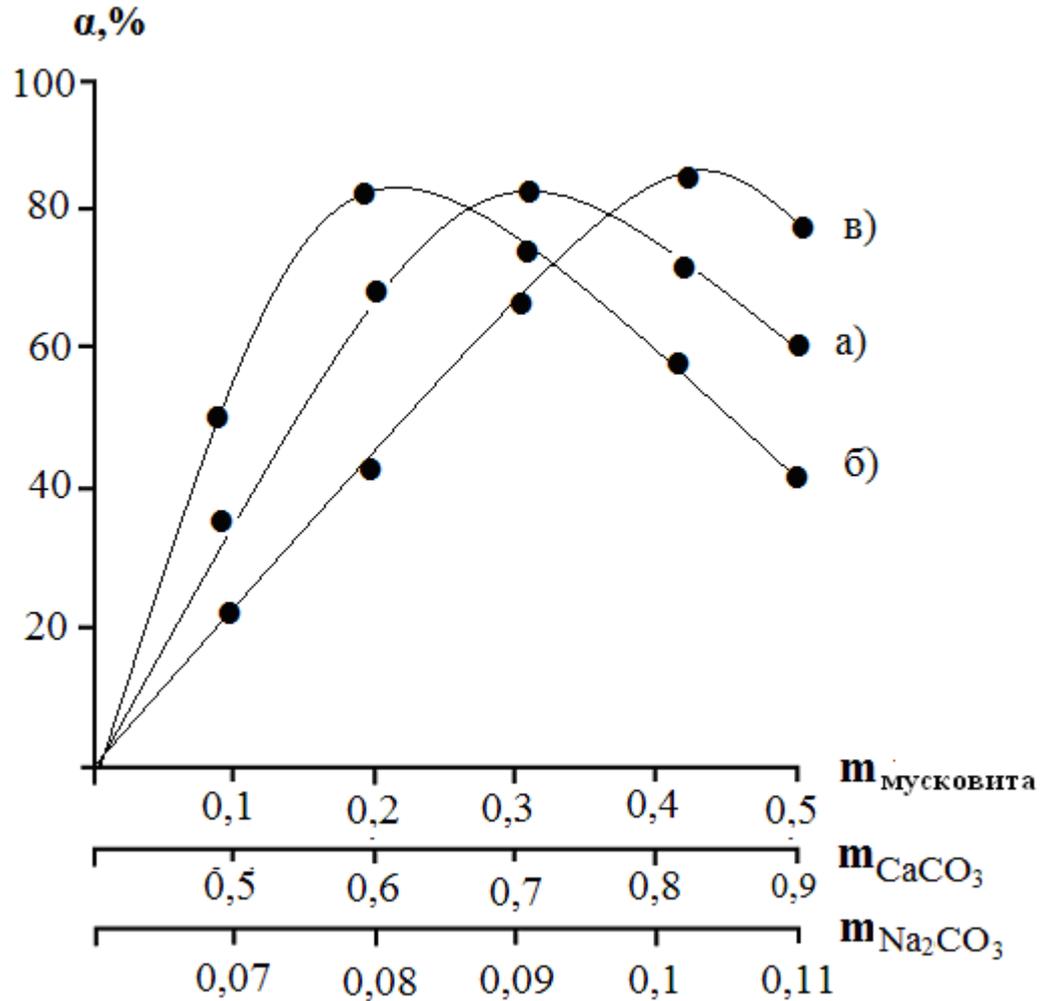


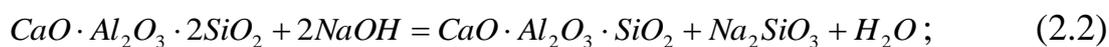
Рисунок 2.3. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от массовой доли мусковитовой руды (а), известняка (б) и кальцинированной соды (в) в составе шихты.

2.3.2. Выщелачивание алюминатного спека

Качество спека, прежде всего, характеризуется относительным количеством глинозёма и щелочи, которые при спекании переводятся в растворимые соединения. Чем полнее глинозём и щелочь переводятся в растворимые соединения, тем выше извлечение в раствор этих компонентов при выщелачивании.

чивании спека. Кроме этого, на извлечение Al_2O_3 и Na_2O при выщелачивании оказывают влияние физические свойства спека: пористость, кристаллическая структура двухкальциевого силиката и др.

Спеки, полученные при оптимальных условиях из мусковитовых руд, измельчались до размера фракций менее 0.5 мм и проводилось выщелачивание раствором гидроксида натрия с концентрацией 100 г/л. При выщелачивании алюминатных спеков возможно протекание следующих химических реакций:



Степень извлечения глинозема по реакции (2.1) зависит, в основном, от температуры выщелачивания и продолжительности процесса.

Поэтому было исследовано влияние температуры процесса выщелачивания спека, полученного из мусковитовых руд, на степень извлечения глинозема (рис. 2.4а), которое показало, что при повышении температуры степень извлечения плавно возрастает и достигает максимального значения (82.5%) при 80°C.

Увеличение продолжительности (рис.2.4б) выщелачивания спека при данной температуре до 40 мин приводит к росту степени извлечения глинозема (83.6%). Дальнейшее повышение температуры и увеличение продолжительности процесса на величину степени извлечения глинозема практически не влияет.

Исследование влияния концентрации раствора гидроксида натрия на степень извлечения глинозема при $t = 80^\circ\text{C}$ и $\tau = 40$ мин показало, что с ростом концентрации щелочи степень извлечения глинозема плавно возрастает и достигает максимального значения (86,9%) при концентрации $NaOH$, равной 100 г/л (рис.2.5а). Исследование зависимости степени извлечения глино-

зема при этих же условиях от соотношения Т:Ж показало аналогичный плавный рост с достижением максимума извлечения (87.1%) при Т:Ж=1:4 (рис.2.5б).

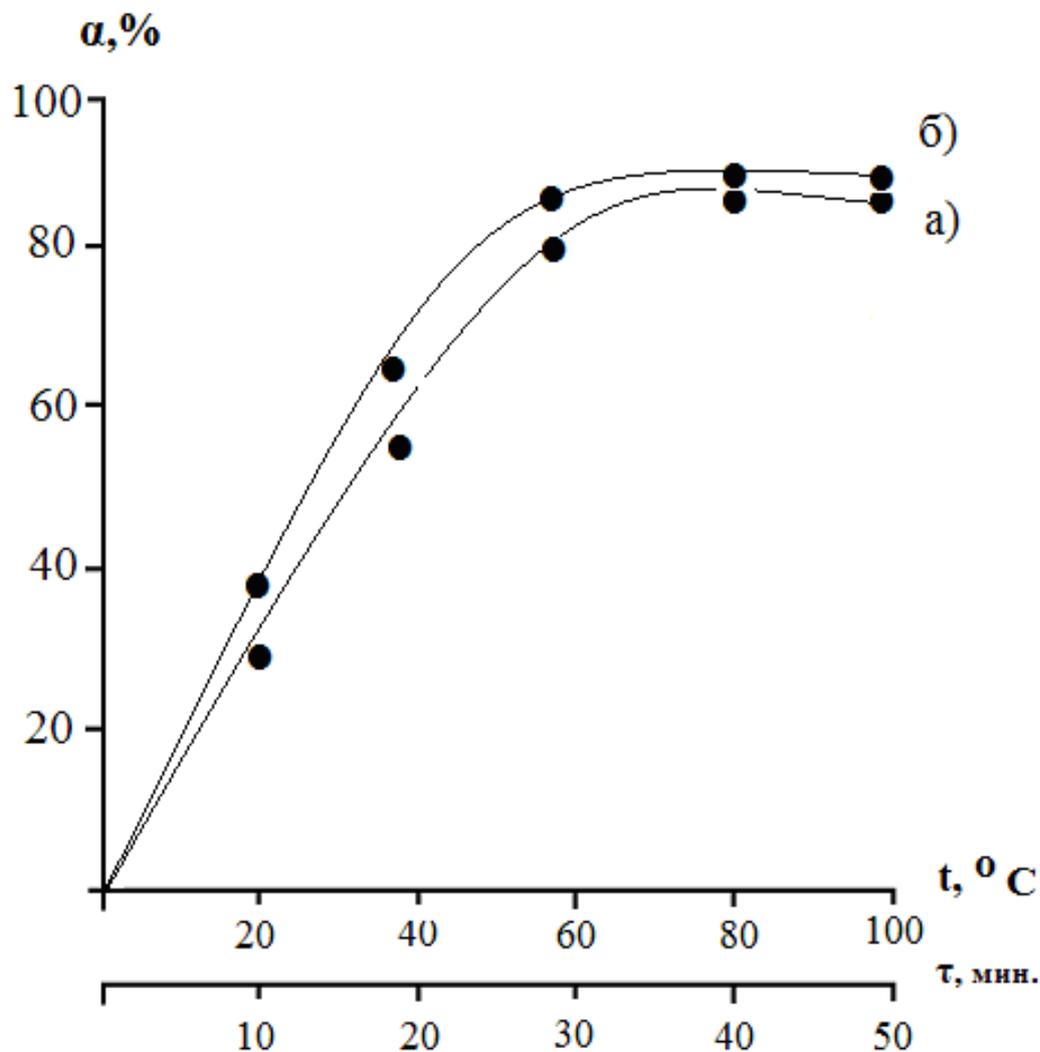


Рисунок 2.4. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 из спека, полученного из мусковитовых руд, от температуры (а) и продолжительности выщелачивания (б).

2.3.3. Обескремнивание и карбонизация алюминатного раствора

В природе существуют огромные запасы высококремнистого глиноземсодержащего сырья. При переработке этих видов сырья в основном при-

меняется спекательный способ при высоких температурах с использованием известняка и кальцинированной соды.

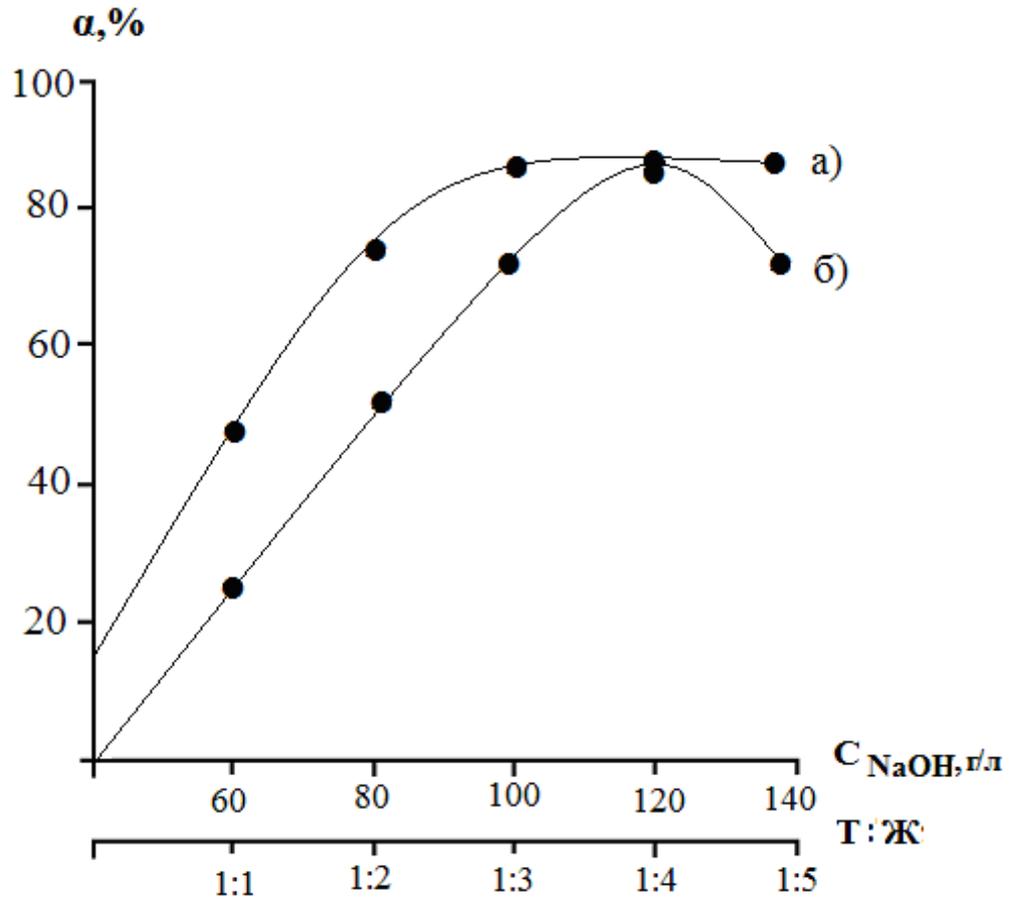


Рисунок 2.5. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 из спека, полученного из мусковитовых руд, от концентрации раствора $NaOH$ и соотношения Т:Ж (б).

В процессе выщелачивания алюминатного спека часть кремнезёма переходит в алюминатный раствор, загрязняя получаемый глинозем. Поэтому алюминатный раствор, согласно традиционным схемам, подвергается процессу обескремнивания.

С этой целью раствор нагревался до температуры 70-80°C и выдерживался в течение 150 минут. При этом в растворе образовался осадок, содержащий гидроалюмосиликат натрия, а в растворе содержание кремнезёма снижалось до 0,2 г/л, что соответствует стандарту производства глинозема.

По технологии получения глинозёма следует отметить, что карбонизация является одним из универсальных способов гидролиза алюминатных растворов. Это даёт возможность варьировать скоростью гидролиза, температурой, промежуточной экспозицией, вводом модификаторов и др.

В процессе карбонизации основными влияющими факторами являются: температура, продолжительность процесса, расход углекислого газа и др.

Поэтому в настоящей работе были изучены эти факторы, результаты исследования представлены на рисунке 2.6.

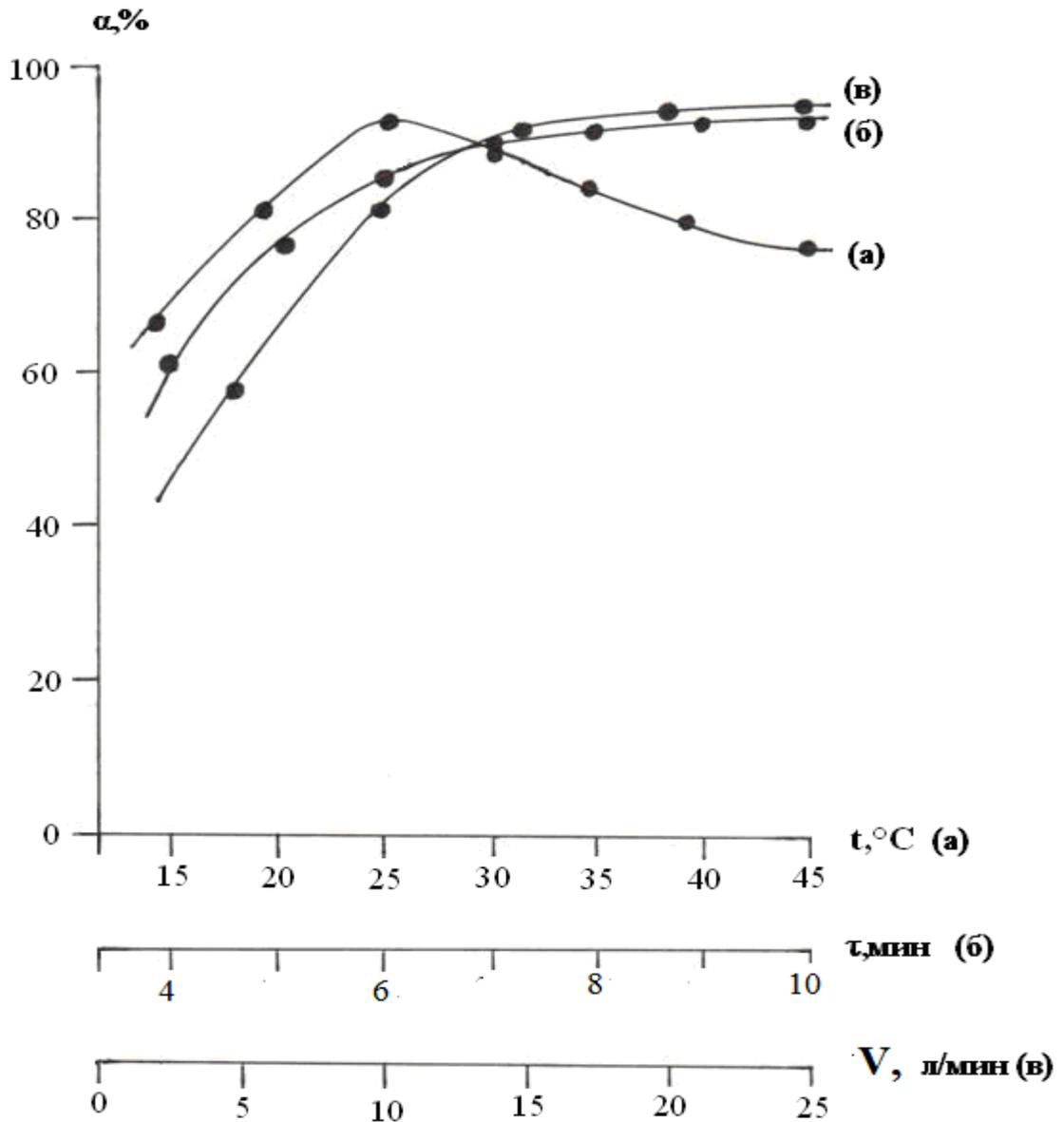


Рисунок 2.6. Зависимость степени осаждения гидраргиллита от: а) температуры, б) продолжительности процесса, в) расхода углекислого газа.

Как видно из рисунка 2.6, оптимальным режимом процесса карбонизации являются: температура 30°C, продолжительность процесса 10 минут и расход газа 20 л/мин. При этом степень осаждения гидраргиллита составляют 91,2%.

2.3.4. Обезвоживание гидраргиллита

Из литературных данных известно, что получение металлургического глинозёма достигается нагреванием гидроксида алюминия при 1150-1250°C. При повышении температуры с гидраргиллитом происходят следующие изменения: при 110-120°C из гидраргиллита удаляется внешняя влага; при 200-250°C гиббсит теряет две молекулы кристаллизационной воды и превращается в бемит; при температуре около 500°C бемит превращается в безводный $\gamma - Al_2O_3$ и при температуре выше 850°C происходит превращение $\gamma - Al_2O_3$ в практически негигроскопичный $\alpha - Al_2O_3$.

Поэтому для выявления оптимального режима процесса обезвоживания гидраргиллита была исследована зависимость степени обезвоживания гидраргиллита от температуры и продолжительности процесса, результаты исследования представлены на рисунке 2.7.

Как видно из рисунка 2.7а, при повышении температуры до 900°C степень обезвоживания гидраргиллита монотонно возрастает, достигая максимального значения 99,2%. С увеличением продолжительности обезвоживания гидраргиллита до 60 минут (рис.2.7б) степень обезвоживания гидраргиллита возрастает до 99,4%.

Таким образом, при обезвоживании гидраргиллита оптимальным режимом процесса являются: температура обезвоживания 900°C и продолжительность процесса 60 минут. При этом режиме степень обезвоживания гидраргиллита достигает 99,4% и гидраргиллит переходит в оксид алюминия. Полученный оксид алюминия можно использовать как исходное сырьё в производстве алюминия.

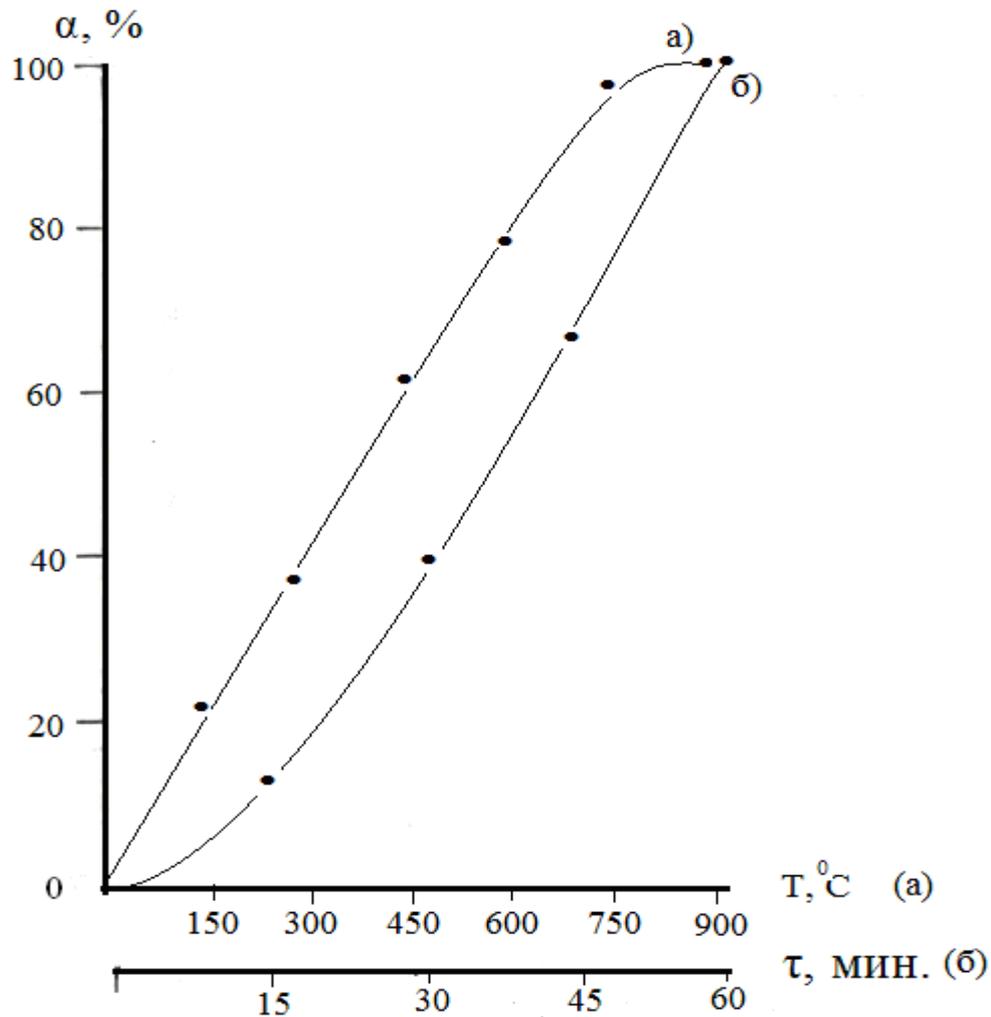


Рисунок 2.7. Зависимость степени обезвоживания гидраргиллита от: а) температуры и б) продолжительности процесса.

2.3.5. Принципиальная технологическая схема получения глинозёма спекательным способом из мусковитового концентрата

По результатам проведённых исследований разработана принципиальная технологическая схема получения глинозёма спекательным способом из мусковитового концентрата (рис. 2.8). Шихту, состоящую из мусковита Курговядского месторождения, карбоната кальция месторождения Зидды и кальцинированной соды, после смешивания этих компонентов спекают в печи при температуре 1250-1300°C в течение 90 мин. Полученный алюминатный спек направляют на измельчение до размера фракций менее 1,0 мм и подвергают выщелачиванию.

В процессе выщелачивания спека на первоначальной стадии применяют раствор свежего приготовленного гидроксида натрия с концентрацией 80-100 г/л, а в непрерывном процессе используют маточный оборотный щелочной раствор.

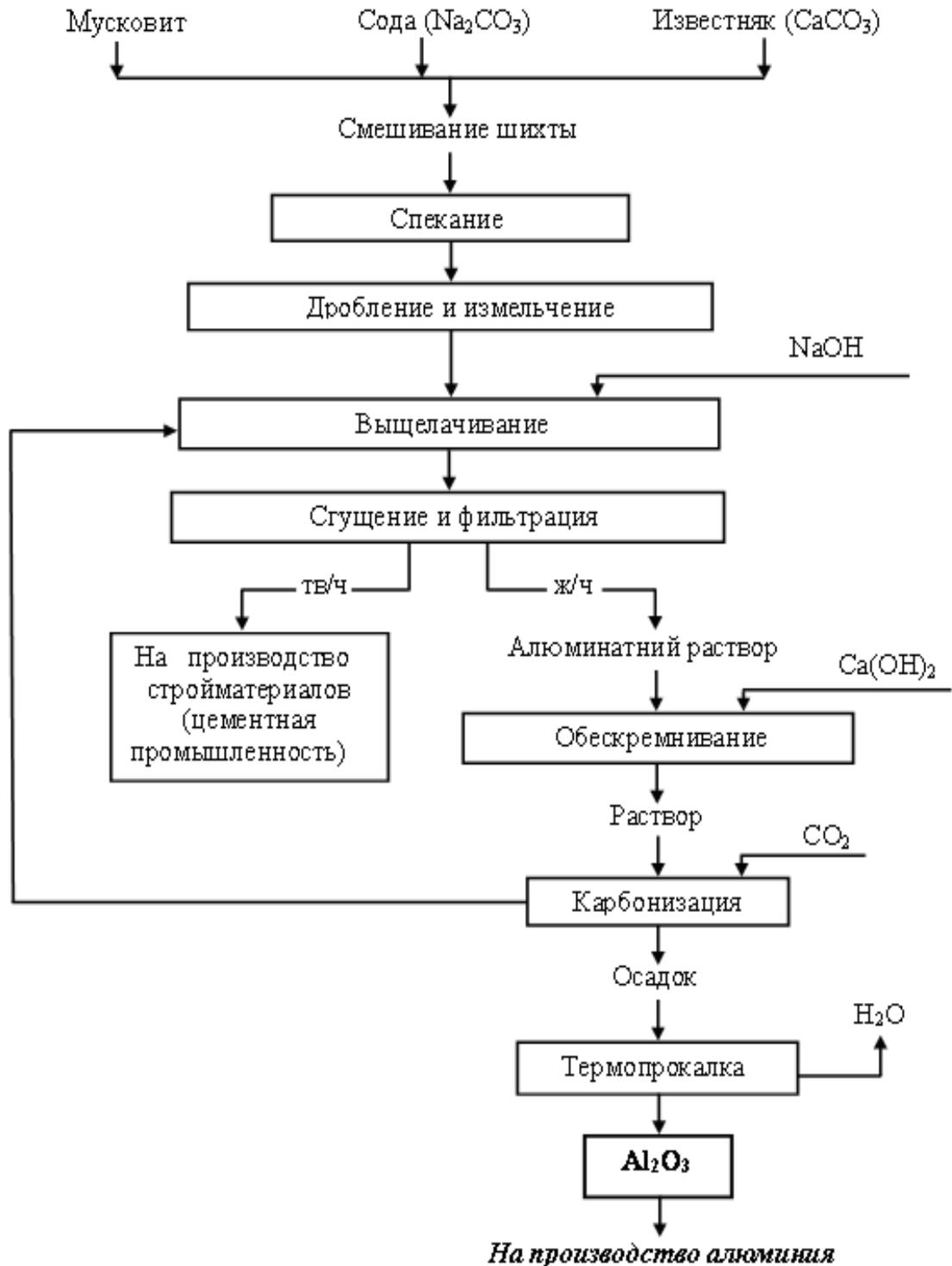


Рисунок 2.8. Принципиальная технологическая схема получения глинозёма спекательным способом.

В процессе выщелачивания спека одновременно с алюминатом натрия в раствор переходит некоторое количество кремнезёма. Оптимальным режимом выщелачивания является: температура 80°C , продолжительность процесса 40 мин, соотношение Ж:Т = 4:1.

Полученную пульпу для отделения алюминатного раствора от кальций-железо-алюминиевого силиката направляют на сгущение и фильтрацию. Осадок, содержащий кальций-железо-алюминиевый силикат, промывают водой и направляют на использование в цементную промышленность, алюминатный раствор нагревают до температуры $70-80^{\circ}\text{C}$ и выдерживают в течение 150 минут. При этом в растворе образуется осадок гидроалюмосиликата натрия, а в растворе содержание кремнезёма снижается до $0,2$ г/л.

Осадок, содержащий гидроалюмосиликат натрия, отделяют фильтрованием пульпы, а алюминатный раствор направляют на процесс карбонизации.

Карбонизация алюминатных растворов осуществляется барботированием через раствор углекислого газа для выделения в осадок гидраргиллита. После сгущения и фильтрации белый осадок поступает на обезвоживание при температуре 900°C в течение 60 минут. Содовый раствор каустифицируют путём обработки гашёной известью и возвращают в процесс выщелачивания. Полученный глинозём можно использовать как исходное сырьё в производстве алюминия.

ГЛАВА 3.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КРИОЛИТ-ГЛИНОЗЁМНОЙ СМЕСИ ИЗ МУСКОВИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА И ФТОРУГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

3.1. Термодинамический анализ процесса спекания мусковита с отходами алюминиевого производства

Республика Таджикистан обладает значительными запасами глиноземсодержащего сырья, которое из-за высокого содержания кремнезёма и невысокого содержания глинозема, а также отсутствия соответствующей научной базы и эффективной комплексной технологии переработки не нашло широкого применения в промышленности страны.

В связи с этим термодинамический анализ процесса спекания мусковита с отходами алюминиевого производства является актуальной задачей для Республики Таджикистан.

Научное обоснование термодинамических процессов спекания и разработка технологии получения глинозема позволят добиться значительного экономического эффекта и привести к общему росту производительности глиноземпроизводящего предприятия.

В качестве исходных материалов для спекания были использованы: мусковит Курговадского месторождения, шлам газоочистки и сульфатсодержащий осадок, образующийся при упаривании и охлаждении растворов шламовых полей ГУП «ТалКо». Составы исходных компонентов представлены в таблице 3.1.

С целью выяснения возможности протекания этих реакций в интервале температур 298-1298 К был осуществлен термодинамический анализ измене-

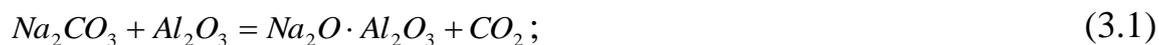
ния свободной энергии Гиббса и расчет констант равновесий реакций. При расчётах изменение теплоёмкости от температуры и фазовые превращения веществ не учитывались.

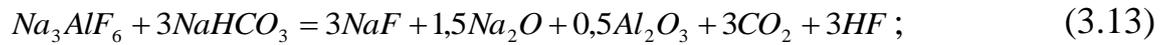
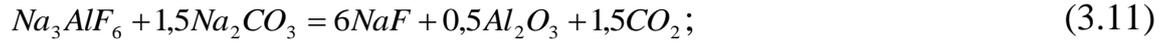
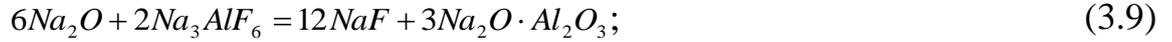
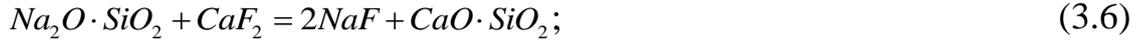
Таблица 3.1

Химический состав исходных материалов для спекания, мас%

Компоненты	Мусковитовый концентрат	Шлам газоочистки	Сульфатсодержащий осадок: $Na_2SO_4 \cdot NaF$ (шайрерит) и $2Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$ (буркеит)
SiO_2	56,3	0,8-1,5	
Al_2O_3	27,5	8-12	-
Fe_2O_3	7,7	0,5-1,2	-
CaO	1,68	-	-
K_2O	4,6	-	-
Na_2O	1,52	-	-
MgO	1,64	-	-
C	-	15-24	0,3-0,5
NaF	-	3,1-5,0	10-12
Na_2SO_4	-	5-14	75-84
$NaHCO_3 + Na_2CO_3$	-	4-10	3,0-4,5
Na_3AlF_6	-	15-26	-

Известно, что при спекании шихты возможно протекание следующих реакций:





Для термодинамических расчётов процесса спекания использовались значения ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0 при $25^\circ C$, величины веществ, участвующих в исследуемых реакциях, которые представлены в таблице 3.2, а также для расчётов термодинамики использовались следующие формулы:

$$\Delta H_T^0 = \sum \Delta H_{T \text{продуктов}}^0 - \sum \Delta H_{T \text{исх.веществ}}^0; \quad (3.14)$$

$$\Delta S_T^0 = \sum S_{T \text{продуктов}}^0 - \sum S_{T \text{исх.веществ}}^0; \quad (3.15)$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0; \quad (3.16)$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}. \quad (3.17)$$

Рассмотрены расчёты участвующих в исследуемых реакциях веществ, совместное влияние ΔH^0 и ΔS^0 на возможность осуществления процесса:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}. \quad (3.18)$$

Для расчёта термодинамических величин исследуемых реакций (3.1)-(3.13) при различных температурах также были использованы формулы (3.14)-(3.18), результаты которых приведены в таблице 3.2.

Термодинамические величины веществ, участвующих
в исследуемых реакциях

Вещества	Термодинамические величины	
	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·град
Na_3AlF_6	-3283,5	238,5
Na_2CO_3	-1129	163,0
NaF	-570,3	51,3
Al_2O_3	-1675	50,94
CO_2	-393,51	213,6
CO	-110,5	197,4
F_2	0	202,9
$H_2O(ж)$	-285,84	69,96
$H_2O(г)$	-241,84	188,74
HF	-268,61	173,51
Na_2SO_4	-1384	149,4
C	0	5,74
SO_2	-296,9	248,1
O_2	0	205,03
$NaHCO_3$	-947,4	102,1
Na_2O	-430,6	71,1
Na_2SO_3	-1090	146,0
$NaAlO_2$	-1133,0	70,71
CaO	-635,2	39,7
AlF_3	-1488	66,48
CaF_2	-1214	68,87

В результате проведённых расчётов термодинамических величин исследуемых реакций при различных температурах (табл. 3.2) выяснилось, что $\Delta G_{298}^0 < 0$, то есть самопроизвольное протекание процесса спекания с образо-

ванием алюмината натрия, фтористого натрия и оксида натрия происходит по реакциям (3.1), (3.6), (3.8), (3.9) и (3.10), а константы равновесия (K_p) при этих условиях составляют 6,27; 3,34; 5,27; 6,11; 6,04, соответственно.

Из таблицы 3.3 видно, что по реакциям (3.2-3.5; 3.7; 3.11-3.13) $\Delta G_{298}^0 > 0$, то есть тепловой энергии недостаточно для проведения реакций, при повышении температуры значение ΔG_{298}^0 плавно уменьшается.

Были также рассчитаны значения ΔG^0 при температурах 298, 1048, 1098, 1148, 1198, 1248, 1298 К и определены степени зависимости ΔG^0 от температуры (рис.3.1). Как видно из рисунка 3.1, при повышении температуры значения ΔG^0 плавно уменьшаются по реакциям (3.2-3.5; 3.7; 3.11-3.13).

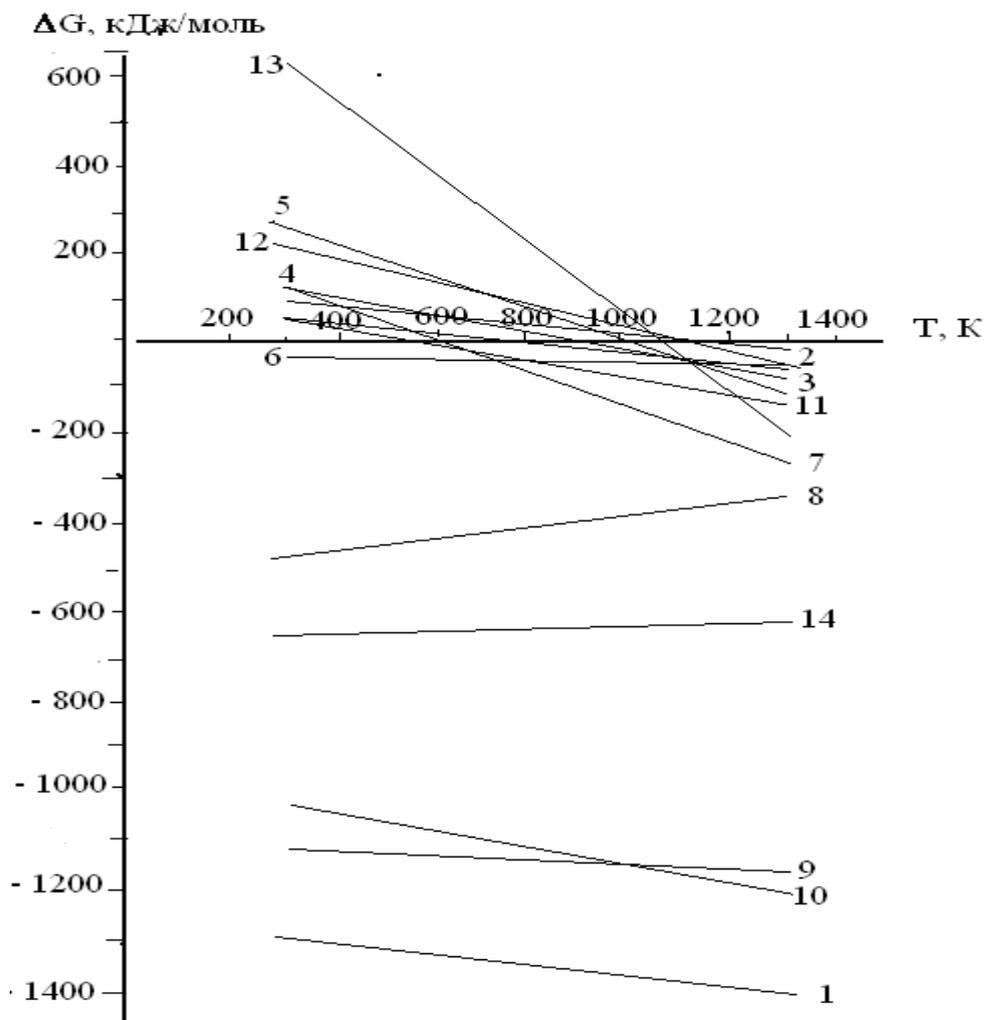


Рисунок 3.1. Зависимость свободной энергии Гиббса реакций от температуры.

Термодинамические величины исследуемых реакций при различных температурах

№ реакции	T = 298 K				T = 1048 K		T = 1098 K		T = 1148 K		T = 1198 K		T = 1248 K		T = 1298 K	
	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , кДж/ (моль·град)	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	K_p												
1.	-1277,5	0,097	-1306,4	6,27	-1378,1	5,06	-1383,9	5,02	-1388,7	4,98	-1393,5	4,94	-1398,4	4,90	-1403,3	4,87
2.	173,8	0,150	129,1	0	16,6	0	9,8	0	1,6	0	-5,9	0	-13,4	0,26	-20,90	0,66
3.	108,59	0,148	64,48	0	-46,5	1,68	-53,90	1,78	-61,30	1,86	-68,70	1,93	-76,11	1,99	-83,51	2,05
4.	194,5	0,2147	130,52	0	-30,5	1,25	-41,2	1,51	-52	1,69	-62	1,83	-73,4	1,96	-84,2	2,06
5.	349,7	0,36	242,42	0	-27,58	1,53	-45,6	1,61	-63,6	1,90	-81,6	2,10	-99,6	2,26	-117,6	2,39
6.	-69	0,002	-69,59	3,34	-71,09	2,10	-71,19	2,05	-71,29	2,01	-71,39	1,97	-71,49	1,93	-71,59	1,89
7.	254,9	0,42084	129,49	0	-181,1	3,03	-207,2	3,12	-228,2	3,17	-249,3	3,22	-270,3	3,26	-291,35	3,29
8.	-432,2	-0,052	-480,46	5,27	-377,7	3,77	-375,2	3,72	-372,6	3,67	-369,9	3,62	-367,3	3,57	-364,7	3,52
9.	-1092	-0,076	-1114,7	6,11	-1179,9	4,91	-1175,5	4,86	-1179,3	4,82	-1183	4,78	-1186,8	4,74	-1190,6	4,70
10.	-987,3	0,18	-1040,9	6,04	-1175,9	4,91	-1184,9	4,87	-1193,9	4,83	-1202,9	4,79	-1211,9	4,76	-1220,9	4,73
11.	127,55	0,21	64,97	0	-92,53	2,36	-103,03	2,42	-113,53	2,48	-124,03	2,52	-134,53	2,56	-145,03	2,60
12.	359,82	0,34	258,50	0	3,5	0	-13,5	0,39	-30,5	1,16	-47,5	1,56	-64,5	1,83	-81,5	2,02
13.	945,10	0,90	676,30	0	1,9	0	-43,1	1,55	-88,1	2,22	-133,1	2,59	-178,1	2,84	-223,1	3,03
14.	-659,80	-0,02	-653,84	5,58	-638,84	4,29	-637,84	4,25	-636,84	4,12	-635,84	4,16	-634,84	4,11	-633,84	4,07

Таким образом, анализ проведённых термодинамических расчётов объясняет, что почти все реакции, протекающие при спекании шихты, могут быть осуществлены со значительным энергетическим эффектом при температурах выше 1048 К.

3.2. Определение оптимального состава и режима спекания шихты

На ГУП «ТАЛКО» накоплено большое количество твердых производственных углерод-, сульфат- и глиноземфторсодержащих, а также глинозёмсодержащих отходов. Учитывая это, поставлена задача разработки технологий получения из отходов криолит-глинозёмного концентрата, используемого в электролитическом производстве алюминия.

Для разработки технологии получения глинозема и криолита были использованы физико-химические данные и технологические разработки спекательного метода производства глинозема из глиноземсодержащей руды, а также щелочной метод производства криолита, результаты проведённых в Таджикистане исследований по утилизации производственных отходов ГУП «ТАЛКО».

В связи с разработанными технологиями и учитывая, что имеется и в связи с разработанными технологиями и учитывая, что имеется исходное сырье, была поставлена задача получения из местного сырья криолит-глинозёмного концентрата – основного сырьевого компонента электролитического способа получения алюминия путём совместной переработки местного алюмосиликатсодержащего сырья и отходов алюминиевого производства спекательным способом.

С учётом результатов предшествующих научных исследований и опытно-промышленных разработок в качестве исходного сырья при спекании шихты были использованы: мусковитовый концентрат Курговадского месторождения, шлам газоочистки и сульфатнатриевый осадок, образу-

щийся при упаривании и охлаждении отработанных растворов газоочистки алюминиевого производства.

С целью изучения влияния температуры, продолжительности процесса спекания и массового соотношения компонентов на степень извлечения Al_2O_3 из состава руды, шихта измельчалась до размера частиц 0,5 мм, перемешивалась и спекалась в интервале температур 650-1000°C в течение 45-50 мин. Предварительные опыты показали, что оптимальным соотношением компонентов в шихте является:

$$m_{\text{мусковит}} : m_{\text{шлам}} : m_{\text{сульф.ос.}} = 1,0 : 3,4 : 2,0.$$

При этом соотношении компонентов в шихте выход глинозема при температуре 950°C и продолжительности процесса 120 мин (рис. 3.2) составляет 78,7%.

При увеличении температуры спекания шихты до 950°C скорость взаимодействия компонентов согласно правилу Вант-Гоффа возрастает (рис.3.2а). Однако дальнейшее увеличение температуры не приводит к увеличению степени извлечения оксида алюминия. Экстремальный вид зависимости извлечения глинозема от температуры объясняется тем, что снижение выхода глинозема объясняется образованием нерастворимых алюмокальциевых силикатов и частичной потерей алюминия вследствие образования и возгонки AlF_3 .

Исследования влияния продолжительности процесса на спекание шихты до 120 минут выявили, что степень извлечения глинозема при данных условиях достигает 78,7% (рис. 3.2б), а при дальнейшем увеличении времени спекания оксида алюминия, содержащийся в шихты, превращается в трудно-извлекаемое соединение.

Изучение зависимости степени извлечения Al_2O_3 от состава шихты (рис. 3.3) при этих условиях показало, что максимальная степень извлечения достигается при следующем соотношении масс (m) компонентов:

$$m_{\text{мусковит}} : m_{\text{шлам}} : m_{\text{сульф.ос.}} = 1,0 : 3,4 : 2,0.$$

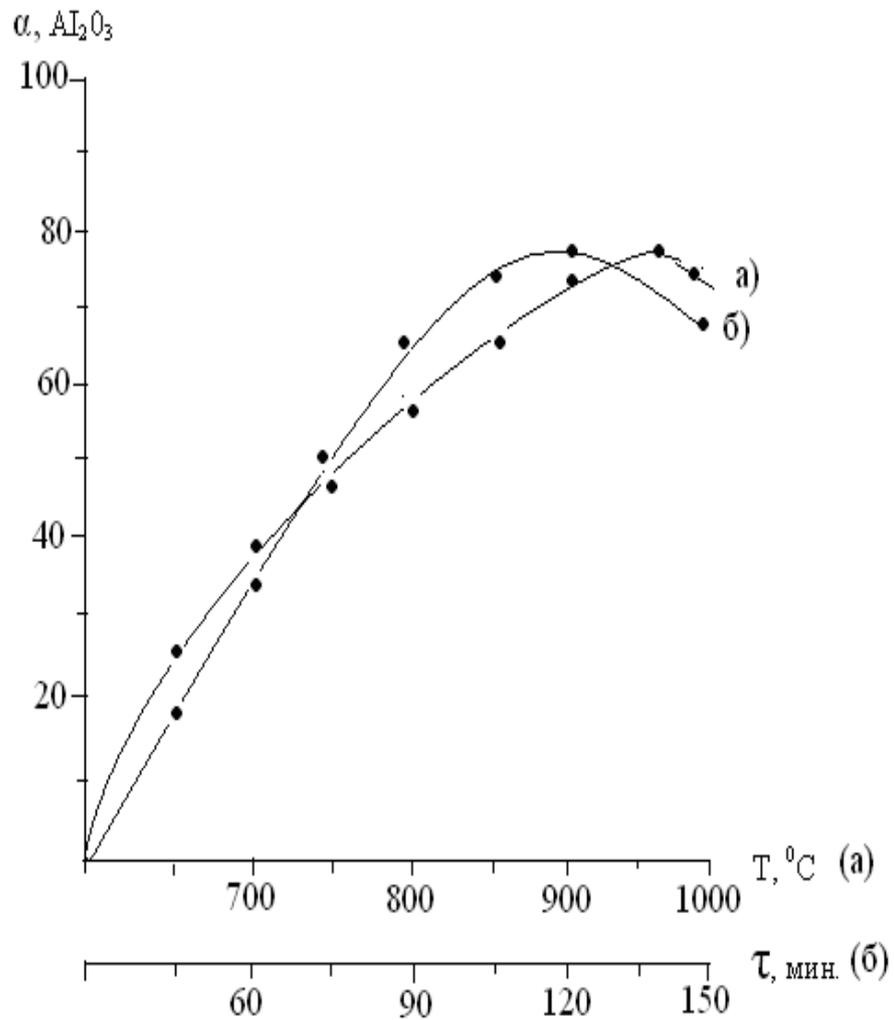


Рисунок 3.2. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 при оптимальном соотношении компонентов в шихте: а) от температуры, б) от продолжительности процесса спекания.

Экстремальные зависимости степени извлечения Al_2O_3 от содержания каждого из компонентов в шихте показывают, что при оптимальном соотношении компонентов в шихте происходит наиболее полное взаимодействие Al_2O_3 с Na_2O .

С целью изучения процессов, протекающих при переработке спека, был проведён рентгенофазовый анализ исходных веществ и продуктов переработки (рис. 3.4).

Как видно из рисунка 3.4а, на штрихрентгенограмме шихты основными фазами являются следующие минералы: кварц, мусковит, биотит, глинозем, криолит, буркеит и шайрерит.

На штрихрентгенограмме спека (рис. 3.4б) появляется новая фаза, которая относится к алюминату натрия и виллиомиту, что свидетельствует о спекании в результате взаимодействия составных частей шихты.

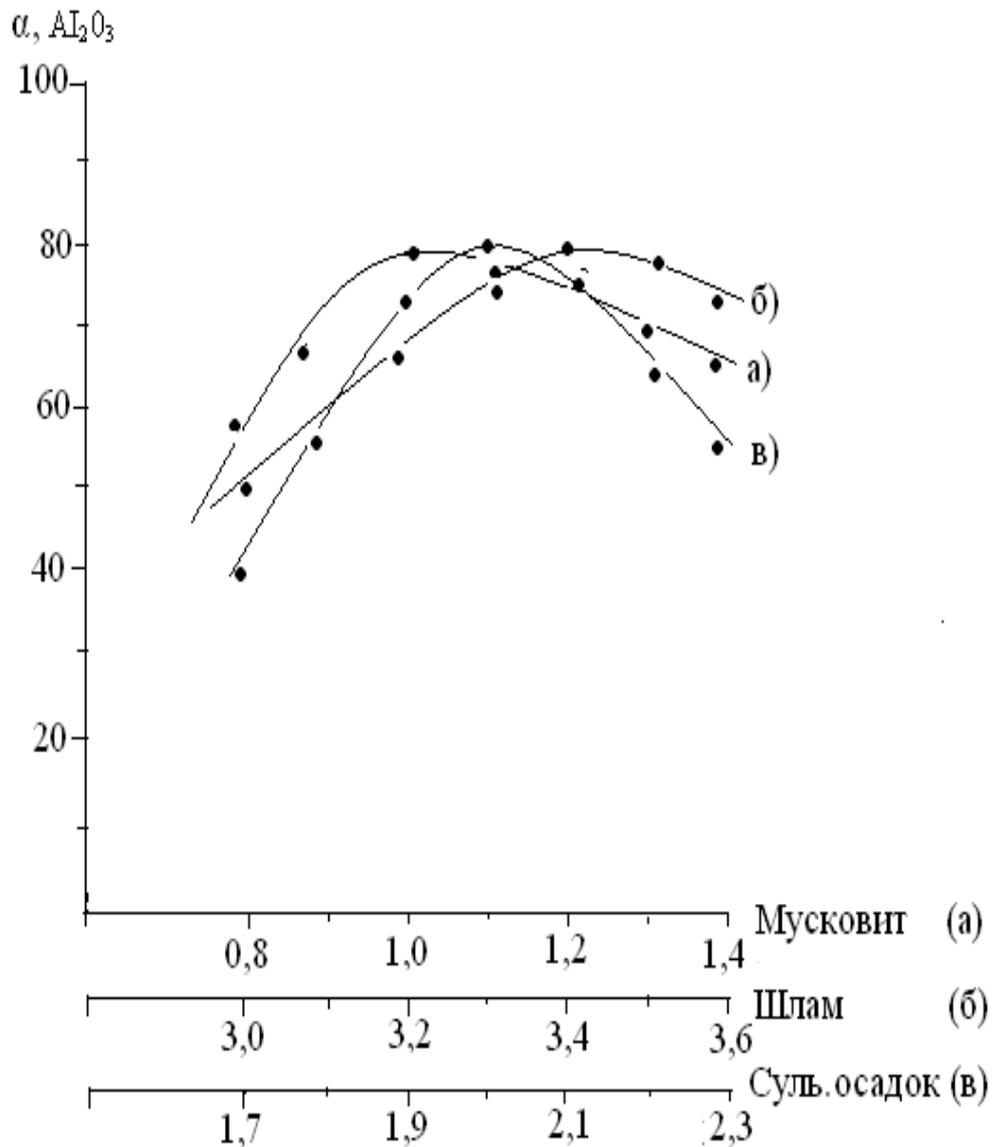


Рисунок 3.3. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от массовой доли: а) мусковита; б) шлама; в) сульфатсодержащего осадка в шихте, при $t=950^\circ C$ и $\tau=120$ мин.

Результаты проведённых исследований будут использованы при разработке технологической схемы и установлении оптимальных параметров производства криолит-глинозёмного концентрата из мусковита и шлама газоочистки.

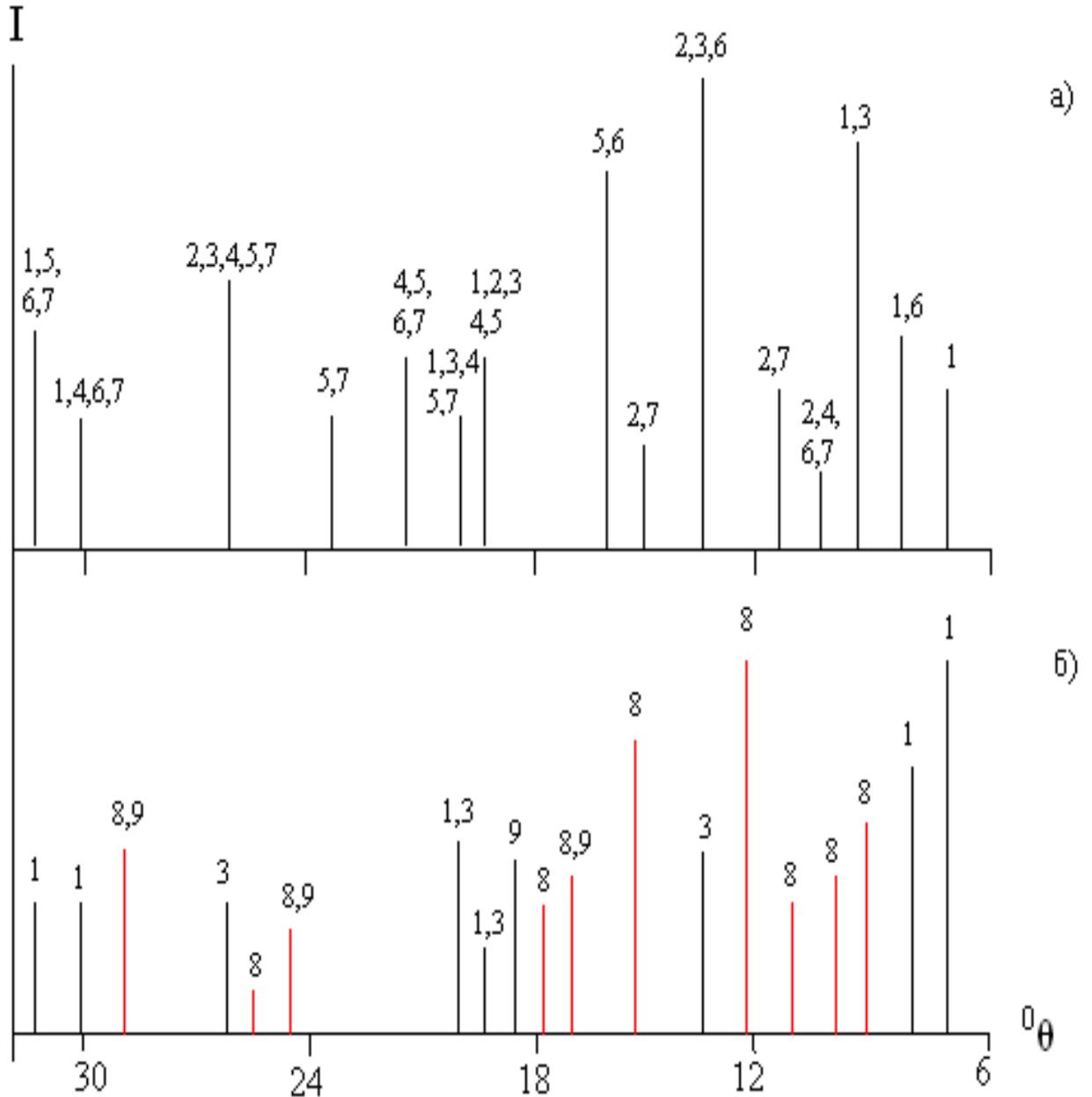


Рисунок 3.4. Штрихрентгенограммы: а) шихты; б) спека, полученного при оптимальных условиях. 1 – кварц (SiO_2); 2 – мусковит ($KAl[OH]_2\{AlSi_3O_{10}\}$); 3 – биотит ($K(Fe...Mg)_3[OH]_2\{(Al,Fe)Si_3O_{10}\}$); 4 – глинозём (Al_2O_3); 5 – криолит (Na_3AlF_6); 6 – буркеит ($2Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$); 7 – шайрерит ($Na_2SO_4 \cdot NaF$); 8 – алюминат натрия ($Na_2O \cdot Al_2O_3$); 9 – виллиомит (NaF).

3.3. Кинетика спекания мусковитовых руд месторождения Курговад с отходами шламового поля Государственного унитарного предприятия «Таджикская алюминиевая компания»

Изучение кинетики процесса спекания шихты проводилось при оптимальном составе шихты ($m_{\text{мусковит}} : m_{\text{шлам}} : m_{\text{сульф.ос}} = 1,0 : 3,4 : 2,0$) в интервале температур от 700 до 950 °С в течение от 45 до 120 мин.

Была изучена зависимость степени извлечения глинозема от продолжительности процесса при различных температурах (рис. 3.5). Как видно из рисунка 3.5, с повышением температуры и продолжительности спекания степень извлечения глинозема увеличивается.

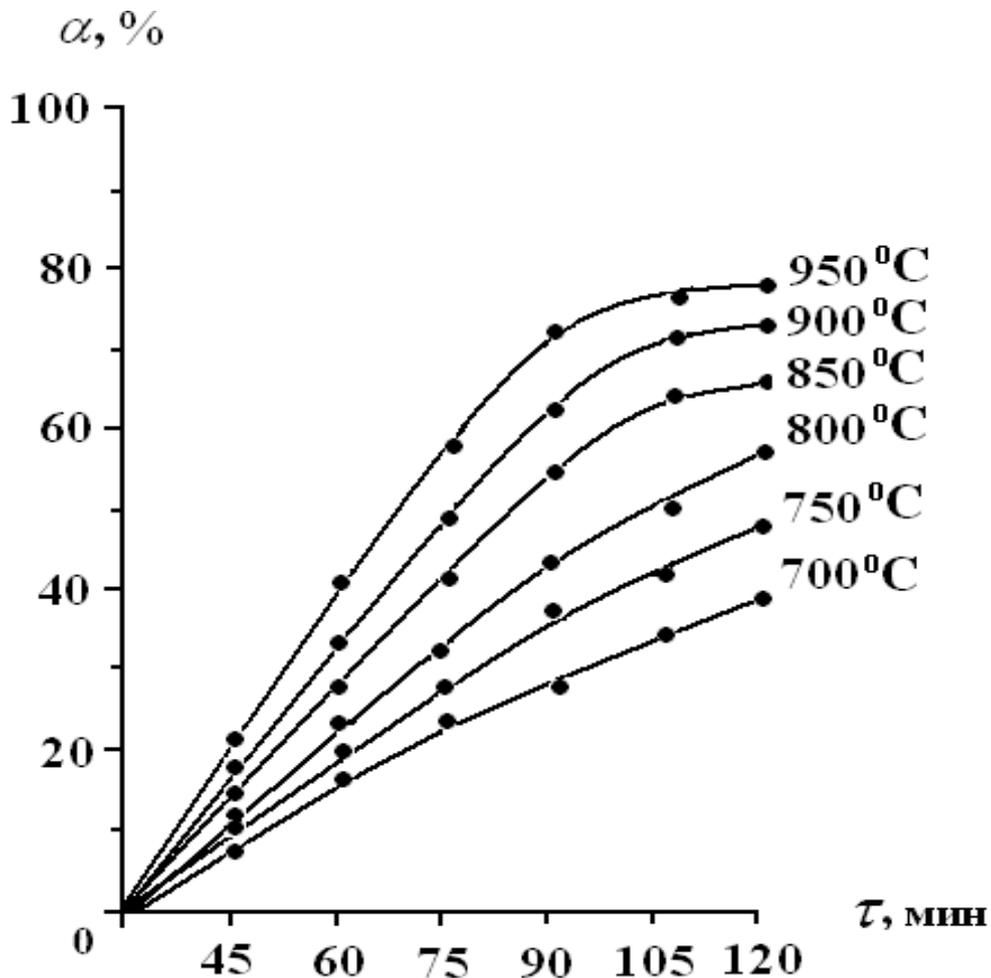


Рисунок 3.5. Зависимость степени извлечения глинозема от продолжительности процесса при различных температурах.

При этом кинетические кривые до 800°C имеют практически прямолинейный характер, а при $850-950^{\circ}\text{C}$ - вначале прямолинейный, затем параболический. Эти кривые хорошо описываются уравнением первого порядка:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(1-\alpha). \quad (3.19)$$

После несложных преобразований это уравнение можно представить в виде:

$$\lg(1-\alpha) = \frac{k\tau}{2.303},$$

$$\lg \frac{1}{1-\alpha} = \frac{k\tau}{2.303}. \quad (3.20)$$

Затем из графика зависимости $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от τ (рис. 3.6а) были найдены значения констант скоростей процесса.

Зависимость константы скорости реакции от температуры может быть описана уравнением Аррениуса в виде:

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E}{2.303 RT}. \quad (3.21)$$

Как видно из графика зависимости константы скорости от температуры в координатах $\lg k - \frac{1}{T}$ (рис. 3.6б), все экспериментальные точки хорошо укладываются в прямую линию.

Из тангенса угла наклона прямой по формуле:

$$E = 2.303 R |\operatorname{tg} \alpha| \xi \quad (3.22)$$

была рассчитана эмпирическая энергия активации ($E = 47,25$ кДж/моль), величина которой свидетельствует о протекании процесса в кинетической области.

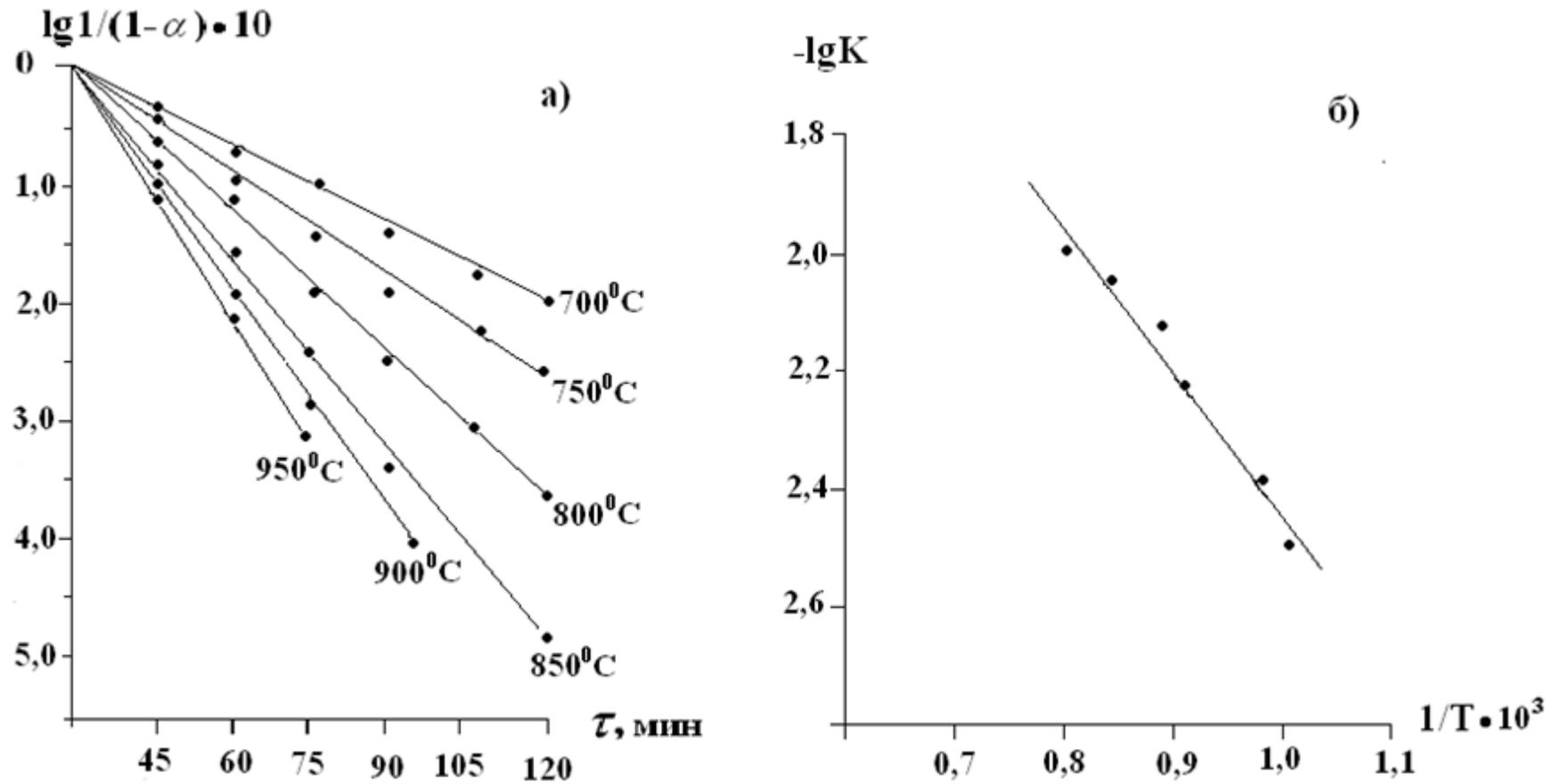


Рисунок 3.6. Зависимость: а) $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени; б) $\lg K$ от обратной абсолютной температуры.

Независимость скорости реакции от перемешивания компонентов и её рост при повышении температуры подтверждают данный вывод.

Исходя из значения энергии активации, по формуле:

$$k_0 = k \cdot e^{\frac{E}{RT}} \quad (3.23)$$

были рассчитаны величины предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса (k_0), значение которых представлены в таблице 3.4.

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

Таблица 3.4

Значения K и K_0 при различных температурах

Кинетические характеристики	Температура, К					
	973	1023	1073	1123	1173	1223
Константа скорости $k \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$	0,3205	0,4284	0,5635	0,7677	0,9025	1,0571
Предэкспоненциальный множитель $k_0 \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$	0,1859	0,5544	8,3613	7,3307	7,6193	6,7384

3.4. Определение оптимальных параметров выщелачивания спека

Алюминатный спек имеет сложный химический и фазовый состав.

Рентгенофазовым анализом определен фазовый состав спека, в котором содержатся следующие соединения: $Na_2O \cdot Al_2O_3$; $K(Fe...Mg)_3[OH]_2\{(Al, Fe)Si_3O_{10}\}$; NaF .

Полученный спек для оптимального выщелачивания шихты измельчался до размера частиц 0,1-0,5 мм и подвергался выщелачиванию раствором гидроксида натрия.

Для выявления оптимальных параметров выщелачивания алюминатно-фторидного спека изучалось влияние различных факторов. Результаты исследований показаны на рисунках 3.7 и 3.8.

При изучении влияния температуры выщелачивания спека от 20 до 95 °С (рис. 3.7), установлено, что с увеличением температуры извлечение Al_2O_3 соответственно изменяется от 26,6 до 78,9% (рис.3.7а).

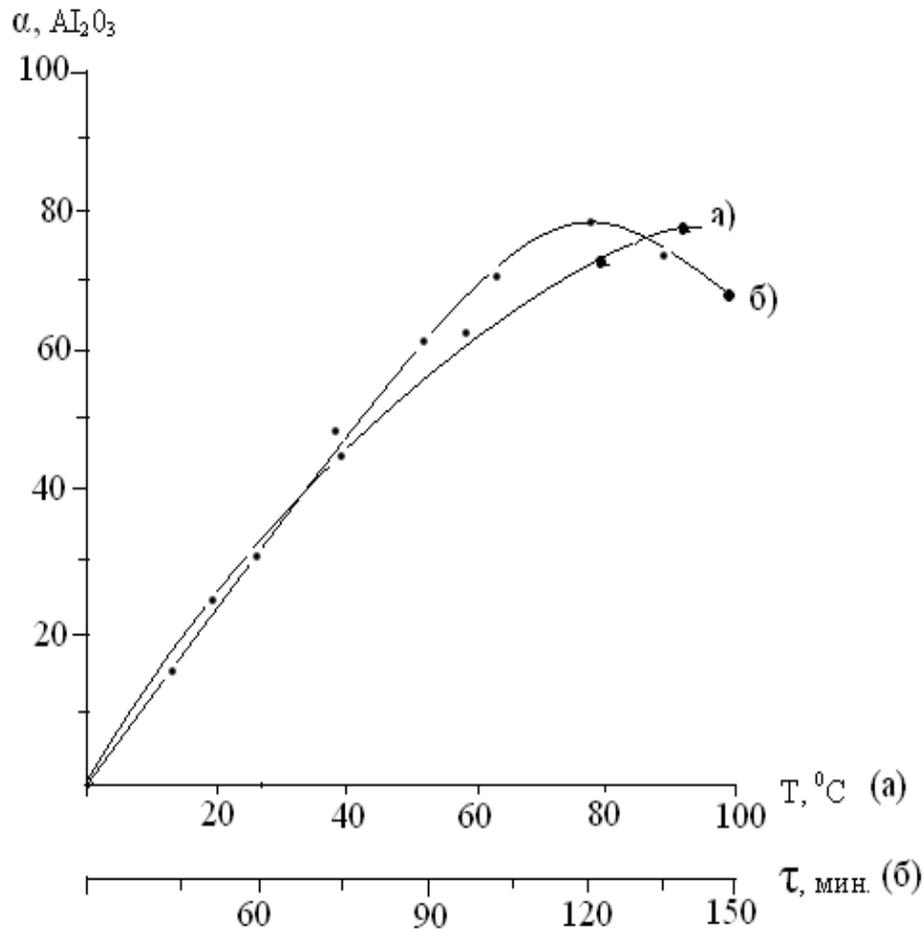


Рисунок 3.7. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от температуры (а) и продолжительности процесса выщелачивания (б).

На рисунке 3.7б приведена зависимость степени извлечения Al_2O_3 от продолжительности процесса выщелачивания алюминатного спека, где

неизменными факторами являлись: температура процесса до 95°C ; концентрация гидроксида натрия 100 г/л и крупность фракций менее $0,5\text{ мм}$.

При исследовании выявлено, что с увеличением продолжительности процесса выщелачивания спека до 120 мин степень извлечения глинозёма возрастает до $78,7\%$, а затем уменьшается, что связано с взаимодействием силиката натрия с другими компонентами.

На рисунке 3.8а приведено влияние концентрации гидроксида натрия на извлечение глинозема из спека. Как видно из рисунка 3.8а, с ростом концентрации щелочи до $95\text{-}100\text{ г/л}$ степень извлечения глинозёма возрастает и достигает максимального извлечения $78,6\%$. Дальнейшее увеличение концентрации щелочи не влияет на увеличение степени извлечения глинозема из состава спека, поэтому является нецелесообразным, так как степень извлечения глинозёма остается неизменной.

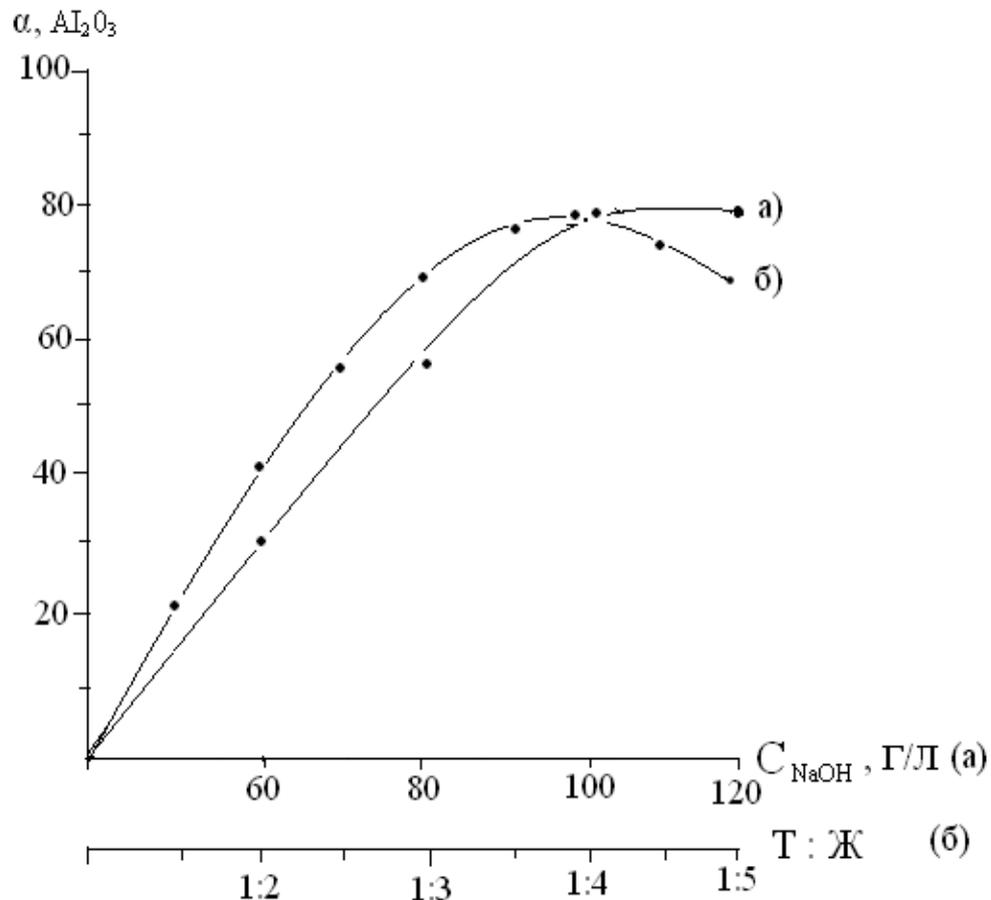


Рисунок 3.8. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от концентрации раствора NaOH (а) и соотношения Т:Ж процесса выщелачивания (б).

Исследовано также влияние отношения жидкости к твёрдой фазе в пульпе (Ж:Т) на степень извлечения глинозёма в процессе выщелачивания алюминатно-фторидного спека, результаты исследования приведены на рисунке 3.8б.

Как видно из рисунка 3.8б, с увеличением Ж:Т = 4:1 соответственно увеличивается степень извлечения глинозёма и достигает 78,7%. При дальнейшем увеличении отношения жидкости к твёрдой фазе в пульпе степень извлечения глинозёма из состава алюминатно-фторидного спека снижается вследствие увеличения вязкости пульпы. Для выявления изменений в составе алюминатно-фторидного спека при щелочной обработке был проведен рентгенофазовый анализ спека и твердых осадков при оптимальных условиях выщелачивания, результаты которого представлены на рисунке 3.9.

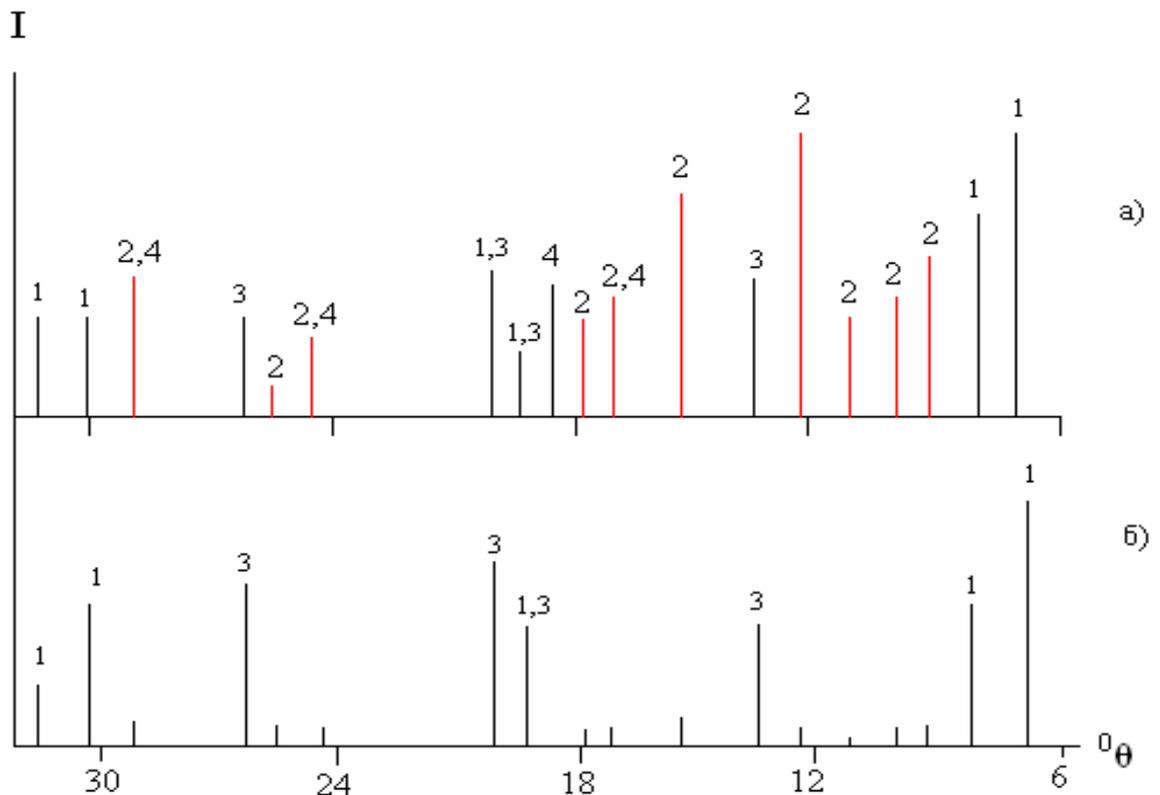


Рисунок 3.9. Штрихрентгенограммы: а) спека, полученного при оптимальных условиях; б) твердого осадка после выщелачивания. 1 – кварц (SiO_2); 2 – алюминат натрия ($Na_2O \cdot Al_2O_3$); 3 – биотит ($K(Fe...Mg)_3[OH]_2\{(Al, Fe)Si_3O_{10}\}$); 4 – виллиомит (NaF).

На штрихрентгенограмме алюминатно-фторидного спека (рис.3.9а) присутствуют линии алюмината натрия - $Na_2O \cdot Al_2O_3$; биотита - $K(Fe...Mg)_3[OH]_2\{(Al, Fe)Si_3O_{10}\}$ и виллиомита - NaF . Отсутствие фазы алюмината натрия на штрихрентгенограмме нерастворимого осадка в щелочи (рис.3.9б) свидетельствует о почти полном переходе алюмината натрия в раствор.

Результаты, проведенные по выщелачиванию алюминатно-фторидного спека, полностью подтверждаются результатами рентгенофазового анализа.

3.5. Обескремнивание и карбонизация алюминатно-фторидного раствора

При исследовании спекательного способа получения глинозема согласно технологическому циклу, большое внимание уделяется изучению кремнезёма в алюминатных растворах. Процесс обескремнивания алюминатного раствора ведется по следующим технологическим схемам:

- обработка алюминатного раствора с использованием гидроксида кальция;
- применение политермических условий до образования белого кремнийсодержащего осадка.

Нами был исследован процесс обескремнивания алюминатно-фторидного раствора с содержанием 0,3-0,4 г/л оксида кремния при добавлении в процесс карбоната кальция. Полученные результаты представлены на рисунке 3.10.

Как видно из рисунка 3.10, при увеличении концентрации гидроксида кальция от 2 до 10 г/л степень обескремнивания возрастает от 7,6 до 90%. При дальнейшем увеличении концентрации гидроксида кальция степень обескремнивания алюминатно-фторидного раствора изменяется незначительно.

Обескремнивание проводили в политермических условиях в термостатированном реакторе с мешалкой и фиксировали продолжительность процесса до образования белого осадка. Результаты исследования представлены на рисунке 3.11.

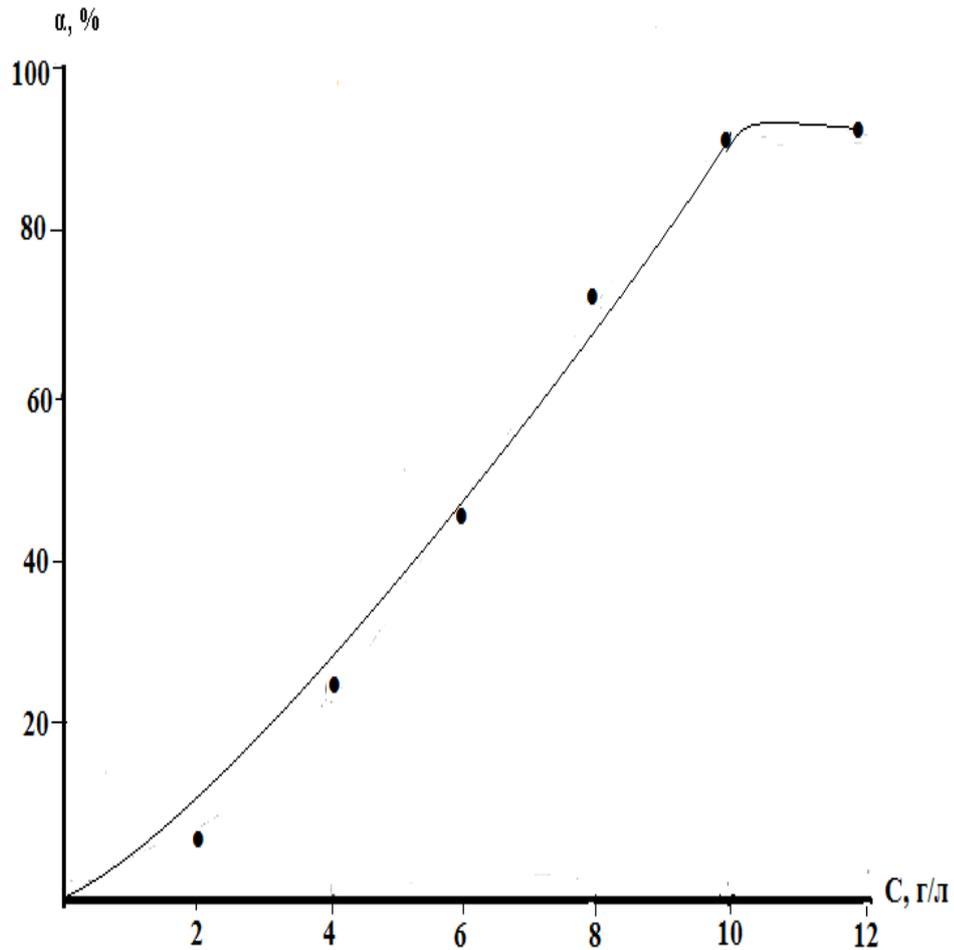


Рисунок 3.10. Зависимость степени обескремнивания при различных концентрациях гидроксида кальция.

Как видно из рисунка 3.11, с повышением температуры и увеличением продолжительности процесс обескремнивание алюминатно-фторидных растворов протекает более глубоко.

Результаты изучения обескремнивания алюминатно-фторидных раствора показали, что оптимальным режимом процесса являются: температура 80 °С и продолжительность процесса 60 минут. При этом степень обескремнивания составляет 90%.

Процесс карбонизации является одним из основных циклов в производстве глинозёма, который заключается в разложении алюминатных растворов и осуществляется барботированием спека через раствор смеси газов, содержащих CO_2 , для выделения в осадок гидраргиллита.

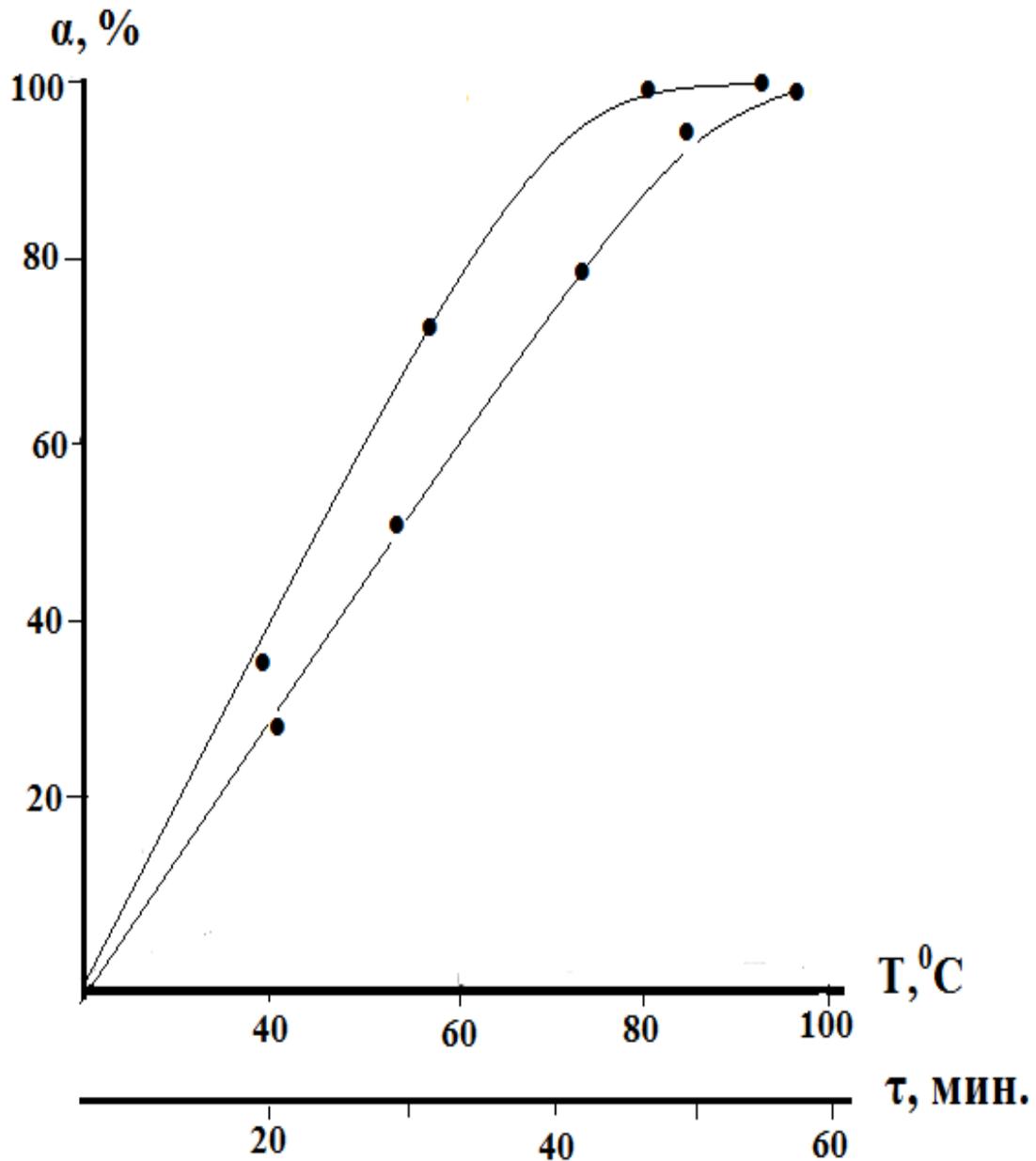
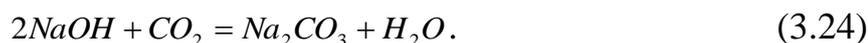


Рисунок 3.11. Зависимость процесса обескремнивания алюминатно-фторидного раствора от температуры (а) и продолжительности процесса (б).

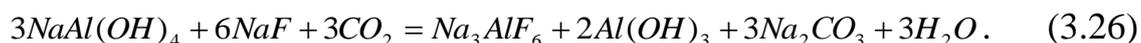
Карбонизация является сложным гетерофазным процессом. Сущность процесса состоит в нейтрализации едкой щелочи по реакции:



В результате уменьшения содержания Na_2O снижается стойкость алюминатного раствора и происходит его разложение по реакции:



В алюминатном растворе, полученном после выщелачивания спека, имеется фтористый натрий, поэтому при процессе карбонизации алюминатно-фторидных растворов наряду с реакциями (3.24) и (3.25) протекает следующая реакция:



Для выявления оптимального режима осаждения криолита и гидраргиллита, согласно реакции (3.25), было изучено влияние температуры, продолжительности процесса и расхода углекислого газа, результаты которых приведены в таблице 3.5.

При увеличении температуры до 30°C степень осаждения криолит-гидраргиллитовой смеси повышается и составляет 93,5%. При дальнейшем увеличении температуры степень осаждения криолит-гидраргиллитовой смеси остается постоянной.

Как видно из таблицы 3.5, оптимальным режимом являются: продолжительность процесса 30 минут и расход газа 15 л/мин. При этом степень получения криолит-гидраргиллитовой смеси составляет 93,5%

Результаты проведенных исследований показали, что путем карбонизации алюминатно-фторидного раствора можно получить смесь криолит-гидроксида алюминия.

Таблица 3.5

Величины степени осаждения криолита и гидроксида алюминия при различных температурах, продолжительности процесса и расходе газа CO_2 процесса карбонизации

№	t, °C	τ, мин	Расход газа, CO_2 , л/мин	Степень осаждения криолит-гидроксида алюминия, %
1	15	10	15	28,9
2	20	10	15	52,7
3	25	10	15	79,8
4	30	10	15	93,5
5	30	8	15	89,8
6	30	6	15	68,7
7	30	12	15	90,9
8	30	14	15	86,4
9	30	10	15	83,3
10	30	10	20	93,7
11	30	10	25	92,9
12	30	10	10	85,3
13	30	10	5	48,7

3.6. Термообработка криолит-глинозёмной смеси

После глубокой карбонизации алюминатно-фторидного раствора образуется белый осадок, содержащий криолит-гидраргиллитовую смесь. Для определения оптимальных режимов термообработки криолит-гидраргиллитовой смеси пробы поддерживали в изотермических условиях при определенной температуре в течение определенного времени протекания процесса, затем по потере массы определялся процент испарившейся влаги. Результаты исследования представлены в таблице 3.6.

Для выяснения состава и свойств белого осадка, содержащего криолит-гидраргиллитовую смесь, были проведены рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы. Результаты рентгенофазового анализа показали, что в криолит-гидраргиллитовой смеси содержится смесь криолита и гидроксида алюминия в виде гидраргиллита.

На рисунке 3.12 представлены результаты рентгенофазового анализа криолит-гидраргиллитовой смеси после термообработки. После первоначальной обработки на рентгенограмме проявляются линии гидраргиллита и криолита, после обработки смеси при 250°C в течение 45 мин проявляются линии бемита; при дальнейшей термообработке смеси при 550 и 750°C в течение 45 мин проявляются линии γ - и α - Al_2O_3 , соответственно.

Таблица 3.6

Значения степени обезвоживания криолит-гидраргиллитовой смеси

t, °C	τ , мин	Степень обезвоживания (α), %
100	45	43,8
200	45	61,2
400	45	86,5
500	45	94,9
600	45	99,5
700	45	99,4
600	15	32,7
600	30	78,6
600	60	99,6

Дифференциально-термическим методом анализа определено, что в составе смеси криолит-гидраргиллита содержится 40-45% гигроскопической влаги, что подтверждается наличием эндотермического эффекта на линии ДТА и изменение массы на линии ТГ (рис. 3.13). При повышении температуры до 250°C появляется второй эндотермический эффект на линии ДТА, что связано с удалением двух молекул воды и образованием бемита, что подтверждено результатами рентгенофазового анализа (рис. 3.12б).

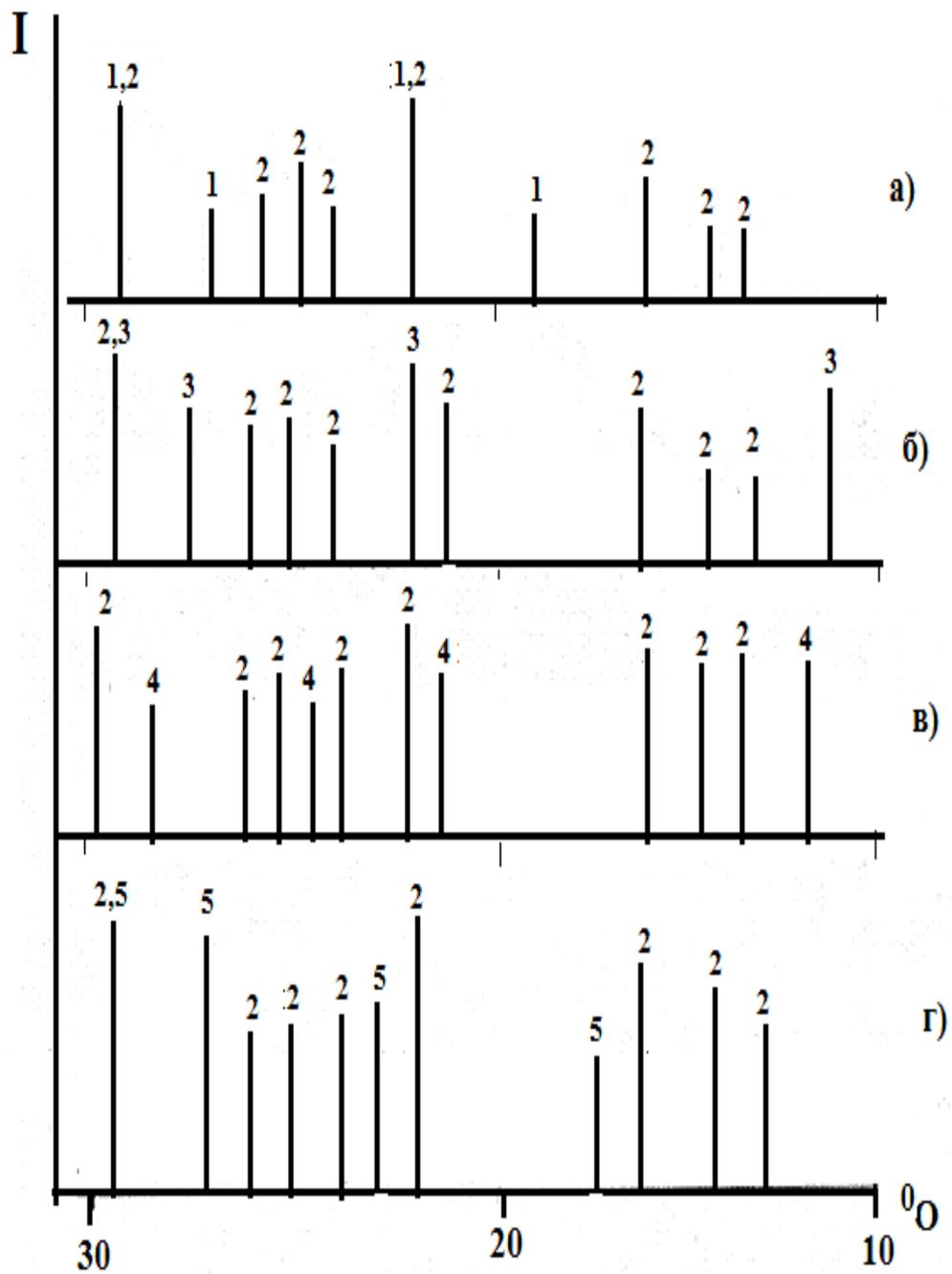


Рисунок 3.12. Штрихрентгенограммы криолит-гидраргиллитовой смеси после термообработки: а) после фильтрации; б) при 250°C в течение 45 мин; в) при 550°C в течение 45 мин; г) при 750°C в течение 45 мин. 1 – гидраргиллит; 2 – криолит; 3 – бемит; 4 - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 5 - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

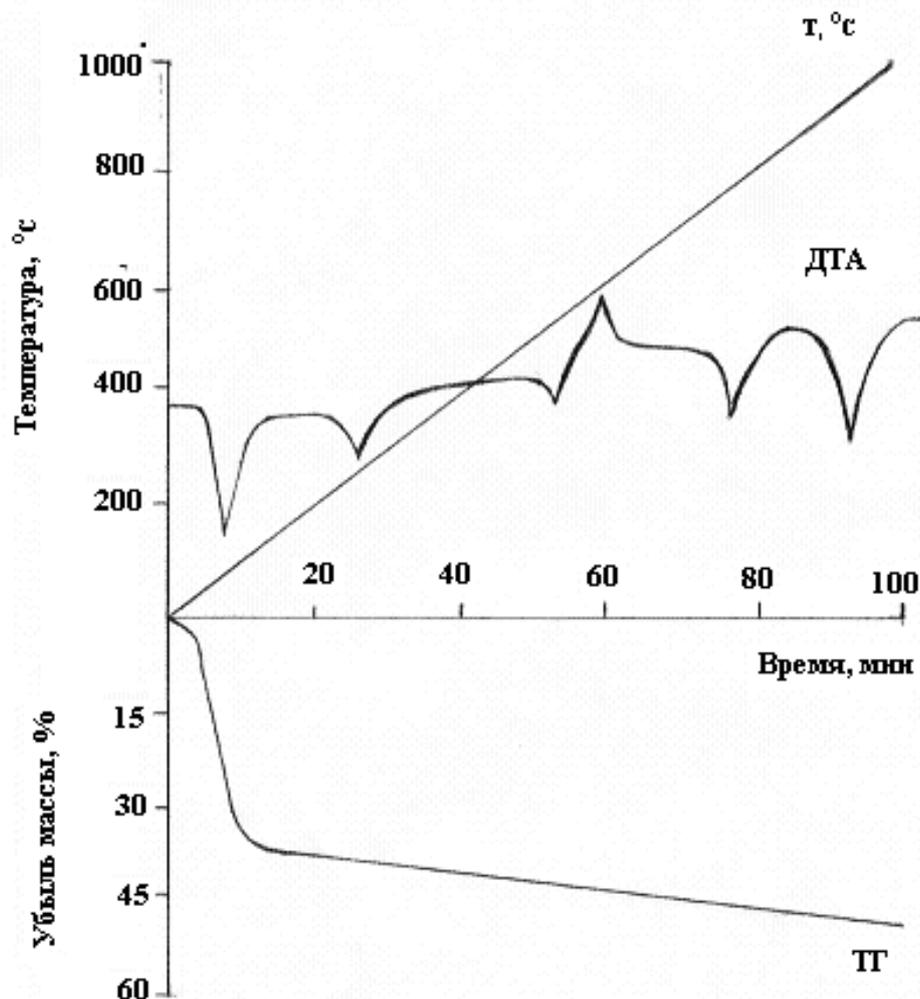


Рисунок 3.13. Дериватограмма криолит-гидроаргиллитовой смеси после фильтрации.

Третий эндотермический эффект при температуре 550°C связан с удалением последней молекулы воды с образованием безводного γ -глинозёма.

3.7. Принципиальная технологическая схема производства криолит-глинозёмной смеси из мусковитового концентрата и фтор-углеродсодержащих отходов производства алюминия

На основании проведённых исследований была разработана принципиальная технологическая схема получения криолит-глинозёмного концентрата из мусковитового концентрата и отходов шламового поля алюминиевого производства спекательным способом, представленная на рисунке 3.14.

Шихту, состоящую из ситового обогащения мусковитовых глинозём-содержащих руд Курговадского месторождения, шлам газоочистки и сульфатнатриевый осадок, образующийся при упаривании и охлаждении отработанных растворов газоочистки алюминиевого производства, после измельчения сырья до размера фракций менее 0,5 мм смешивали, затем спекали в печи при температуре 900-950°C в течение 120 мин. Полученный алюминатно-фторидный спек, согласно технологической схемы, отправляют на измельчение до размера фракций менее 1,0 мм.

Выщелачивание алюминатно-фторидного спека на первоначальной стадии проводят раствором свежего едкого натрия с концентрацией 90-100 г/л, на последующих стадиях процесса выщелачивание проводят маточным оборотным щелочным раствором при непрерывности процесса. Оптимальным режимом выщелачивания является: температура - 90-96°C, продолжительность - 120 мин, соотношение Ж:Т = 4:1.

После выщелачивания пульпу направляют на сгущение и фильтрацию.

Твердый остаток после выщелачивания, содержащий оксиды кремния и железа, направляют на производство строительных материалов для получения цемента.

Обескремнивание алюминатного раствора ведется по следующему технологическому процессу:

- обработка алюминатного раствора с использованием гидроксида кальция;
- обработка раствора в политермических условиях до образования белого кремнесодержащего осадка.

Процесс карбонизации является одним из основных циклов в производстве глинозёма, который заключается в разложении алюминатных растворов барботированием через раствор смеси газов, содержащих CO₂, для выделения в осадок гидраргиллита. После сгущения и фильтрации белый осадок гидраргиллита поступает на термообработку при температуре 600°C в течение 45 минут. Содовый раствор каустифицируют путём обработки гашё-

ной известью и возвращают в процесс выщелачивания. Полученная криолит-глинозёмная смесь может быть использована в качестве дополнительного сырья для электролитического получения алюминия.

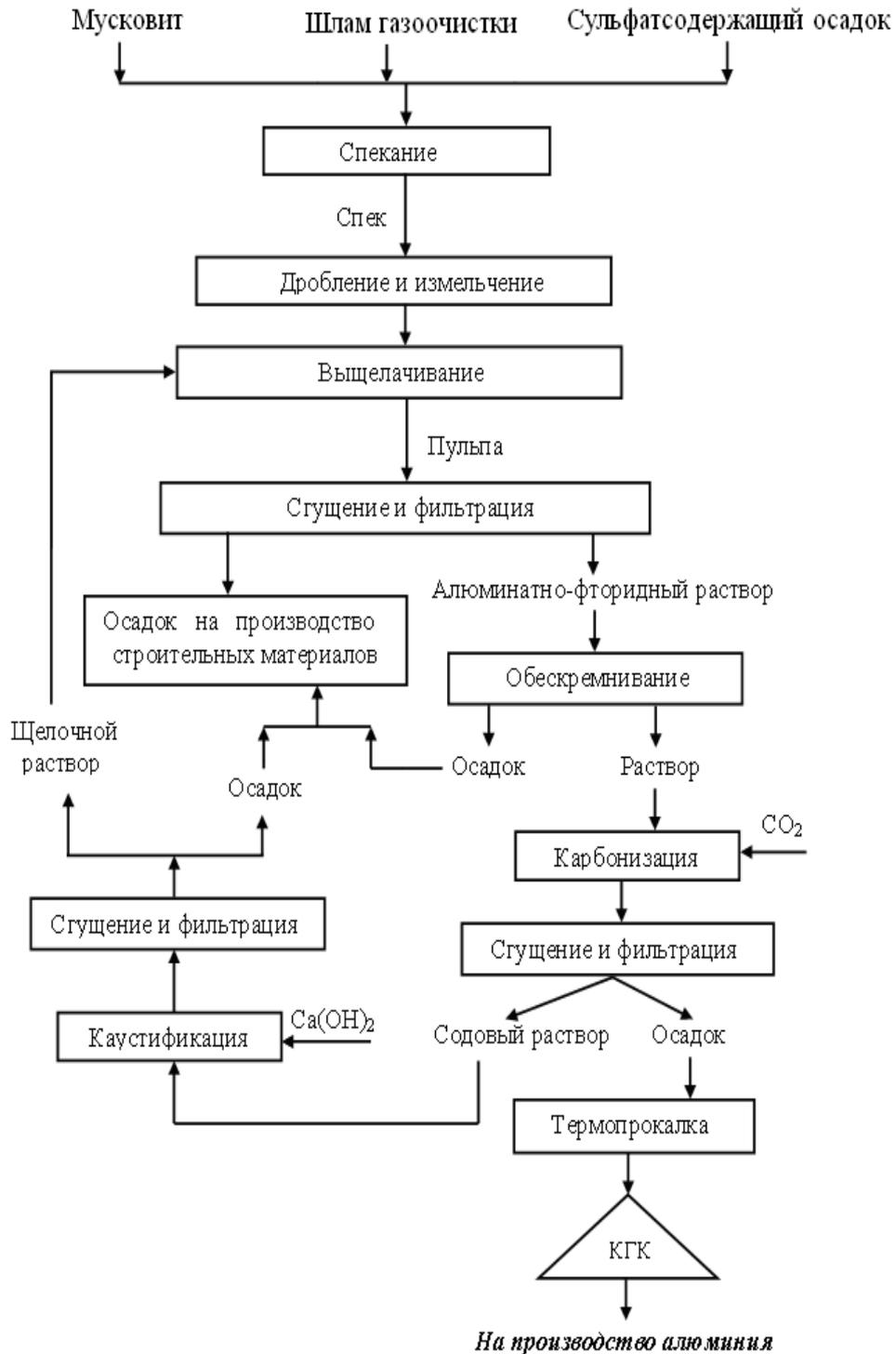


Рисунок 3.14. Принципиальная технологическая схема производства криолит-глинозёмной смеси из мусковитового концентрата и отходов производства алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая диссертационная работа посвящена физико-химическому исследованию совместной переработки мусковитового концентрата Курговладского месторождения с отходами шламовых полей алюминиевого производства и спекательному способу получения глинозёма.

Необходимость такого рода исследований вызвана тем, что Республика Таджикистан характеризуется наличием больших запасов алюмосиликатного, кальцийсодержащего сырья и отходов шламовых полей алюминиевого производства, из большей части которых при использовании соответствующего спекательного способа можно получать криолит-глинозёмный концентрат и глинозем для производства алюминия, а также как клинкер для производства портландцемента.

В связи с этим была исследована возможность получения из местного сырья криолит-глинозёмного концентрата путём совместной переработки местного алюмосиликатсодержащего сырья и отходов алюминиевого производства спекательным способом, имеющая как теоретическую, так и практическую ценность.

В связи с дальнейшим наращиванием мощностей одного из крупнейших в мире производителей первичного алюминия ГУП «Гаджикская алюминиевая компания» (ТАЛКО) и ростом цен на привозное сырьё, обеспечение предприятия местным глинозёмом является актуальнейшей задачей.

С этой целью были проведены лабораторные исследования получения глинозёма из мусковитового концентрата месторождения Курговлад (Западный Памир).

На основании проведённых комплексных минералогических, химических и рентгенофазовых анализов породообразующих минералов в ставролит-мусковитовых рудах месторождения Курговлад было установлено, что основными концентраторами Al_2O_3 являются: ставролит, мусковит, дистен, гранаты, пироксены, амфиболы и биотит [113].

Проведены экспериментальные работы по разработке технологии ситового обогащения мусковитовых глинозёмсодержащих руд Курговадского месторождения. Проба после измельчения на щековой дробилке, а затем на шаровой мельнице просеивалась через сита на следующие фракции: +1,6; 1,6-0,8; 0,8-0,63; 0,63-0,315; 0,315-0,20; 0,20-0,10; 0,10-0,08 и менее 0,8 мм. Во фракциях 1,6-0,315 мм преобладает минерал биотит (70-90%), во фракциях 0,1-0,08 и < 0,08 мм - мусковит (75-90), то есть наблюдается закономерное увеличение мусковитовой слюды в сторону тонкой фракции пород. Содержание свободного кварца во всех фракциях примерно одинаково и составляет около 5%. Следовательно, для получения концентрата мусковита из слюдистых сланцев достаточно дробление пород до размера 0,5 мм и менее с разделением их на две фракции: 0,5-0,15 и 0,1-0,08 мм с последующим разделением на 2 фракции. При этом тонкая фракция представляет собой концентрат, содержащий до 85-90 мас% мусковита и 37,50 мас% Al_2O_3 . Более бедная – крупная фракция электромагнитной сепарацией была разделена на магнитную (48 мас%) и немагнитную (52 мас%) фракции. Магнитная фракция в основном содержит биотит и ставролит, а немагнитная – мусковит и кварц. При этом содержание Al_2O_3 в магнитной фракции составляло 27,10 мас%, а в немагнитной – 20,54 мас%.

На территории Таджикистана имеются огромные запасы алюмосодержащих руд, которые из-за высокого содержания в них кремнезёма и невысокого содержания глинозёма, а также отсутствия соответствующей научной базы и эффективной комплексной технологии их переработки не нашли широкого применения в промышленности страны.

Исследована разработка технологии спекательного способа получения глинозёма. В качестве исходных материалов использовались: мусковитовый концентрат месторождения Курговад, кальцинированная сода и известняк месторождения Зидды [114].

Традиционная технологическая схема получения глинозёма включает в себя следующие основные технологические переделы:

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

Были намечены циклы исследований по каждой из стадий вышеуказанной технологической схемы.

В начале была исследована зависимость степени извлечения Al_2O_3 от температуры и продолжительности процесса при стехиометрически рассчитанном соотношении компонентов в составе шихты. При этом максимальный выход Al_2O_3 (82,5%) достигается при следующих условиях: температура – 1300°C и продолжительность спекания - 90 минут.

Исследование зависимости степени извлечения Al_2O_3 из состава шихты при этих условиях показало, что максимальная степень извлечения (84%) достигается при следующем соотношении исходных материалов в шихте:

$$m_{\text{мусковита}} : m_{CaCO_3} : m_{Na_2CO_3} = 0,3 : 0,6 : 0,1.$$

Полученные спеки при оптимальных условиях дробились до размера частиц 0,1-0,5 мм и подвергались выщелачиванию раствором $NaOH$ с концентрацией 100 г/л.

Исследование влияния температуры процесса выщелачивания спека на степень извлечения глинозёма показало, что при повышении температуры степень извлечения монотонно возрастает и достигает максимального значения (82,5%) при 80°C. Увеличение продолжительности процесса выщелачивания спека при данной температуре до 40 мин приводит к росту степени извлечения глинозёма (83,6%). Дальнейшее повышение температуры и увеличение продолжительности процесса существенно не влияет на величину степени извлечения глинозёма.

Исследование влияния концентрации раствора гидроксида натрия на степень извлечения глинозёма при $t = 80^\circ C$ и $\tau = 40$ мин показало, что с ростом концентрации щёлочи степень извлечения глинозёма монотонно воз-

растает и достигает максимального значения (86,9%) при концентрации $NaOH$, равной 100 г/л. Исследование влияния Т:Ж на степень извлечения глинозёма при этих же условиях показало, что степень извлечения также монотонно возрастает и достигает максимального значения (87,1%) при Т:Ж=1:4.

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.

Проведённый термодинамический анализ процесса спекания мусковитового концентрата Курговадского месторождения с фторуглеродсодержащими отходами шламового поля алюминиевого производства показал, что большинство реакций, протекающих при спекании шихты, могут быть осуществлены со значительным энергетическим эффектом при температурах выше 1048 К.

Исходя из наличия углерод-, сульфат- и фторид-натрийсодержащих промышленных отходов на ГУП «ГалКо», а также глинозёмсодержащего минерального сырья в республике, были проведены исследования с целью получения сырья для производства алюминия [115]. В качестве исходных материалов при спекании были использованы: мусковитовый концентрат Курговадского месторождения, шлам газоочистки и сульфатсодержащий осадок, образующийся при упаривании и охлаждении растворов шламовых полей.

В результате исследования влияния температуры, продолжительности процесса спекания и массового соотношения компонентов на увеличение содержания Al_2O_3 в составе спека, был установлен оптимальный режим подготовки шихты. Шихта измельчалась до размера частиц 0,5 мм, перемешивалась и спекалась в интервале температур 650-1000°C в течение 45-50 мин. Предварительные опыты показали, что оптимальным соотношением компонентов в шихте является:

$$m_{\text{мусковит.конц}} : m_{\text{шлам}} : m_{\text{сульф.ос.}} = 1,0 : 3,4 : 2,0.$$

При этом соотношении компонентов в шихте максимальный выход Al_2O_3 (78,7%) достигается при температуре 950°C и продолжительности спекания 120 мин.

Исследования зависимости степени извлечения Al_2O_3 из состава шихты при этих условиях показали, что максимальная степень извлечения достигается при следующем соотношении масс (m) компонентов:

$$m_{\text{мусковит конц}} : m_{\text{шлам}} : m_{\text{сульф.ос.}} = 1,0 : 3,4 : 2,0.$$

Экстремальные зависимости степени извлечения Al_2O_3 от содержания каждого из компонентов в шихте показывают, что при оптимальном соотношении компонентов в шихте происходит наиболее полное связывание Al_2O_3 с Na_2O .

Обработкой кинетических кривых определена величина кажущейся энергии активации (47,25 кДж/моль), которая свидетельствует о протекании процесса в кинетической области [116].

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

На штрихрентгенограмме шихты чётко проявляются линии кварца, мусковита, биотита, глинозёма, криолита, буркеита и шайрерита. При спекании в результате взаимодействия составных частей шихты образуется $Na_2O \cdot Al_2O_3$ - алюминат натрия и виллиомит - NaF , которые четко проявляются на штрихрентгенограмме спека.

Полученный спек для оптимального выщелачивания шихты измельчался до размера частиц 0,1-0,5 мм и подвергался выщелачиванию раствором гидроксида натрия.

Для выявления оптимальных параметров выщелачивания алюминатно-фторидного спека изучалось влияние различных факторов.

При изучении влияния температуры выщелачивания спека от 20 до 95 °С установлено, что с увеличением температуры извлечение Al_2O_3 соответственно изменяется от 26,6 до 78,9%.

Изучено влияние продолжительности процесса выщелачивания алюминатного спека, где неизменными факторами являлись: температура процесса до 95 °С; концентрация гидроксида натрия 100 г/л и крупность фракций менее 0,5 мм.

При исследовании выявлено, что с увеличением продолжительности процесса выщелачивания спека до 120 мин степень извлечения глинозёма возрастает до 78,7%, а затем уменьшается, что связано с взаимодействием силиката натрия с другими компонентами.

Исследовано влияние концентрации гидроксида натрия на извлечение глинозёма из спека. Отмечено, что с ростом концентрации щелочи до 95-100 г/л степень извлечения глинозёма возрастает и достигает максимального извлечения 78,6%. Дальнейшее увеличение концентрации щелочи не влияет на увеличение степени извлечения глинозёма из состава спека, поэтому является нецелесообразным, так как степень извлечения глинозёма остается неизменной.

Исследовано также влияние отношения жидкости к твёрдой фазе в пульпе (Ж:Т) на степень извлечения глинозёма в процессе выщелачивания алюминатно-фторидного спека. Выявлено, что с увеличением Ж:Т = 4:1 соответственно увеличивается степень извлечения глинозёма и достигает 78,7%. При дальнейшем увеличении отношения жидкости к твёрдой фазе в пульпе степень извлечения глинозёма из состава алюминатно-фторидного спека снижается вследствие увеличения вязкости пульпы.

При исследовании спекательного способа получения глинозёма согласно технологическому циклу, большое внимание уделяется изучению кремнезёма в алюминатных растворах. Процесс обескремнивания алюминатного раствора ведется по следующим технологическим схемам:

- обработка алюминатного раствора с использованием гидроксида кальция;
- применение политермических условий до образования белого кремнийсодержащего осадка.

Был исследован процесс обескремнивания алюминатно-фторидного раствора с содержанием 0,3-0,4 г/л оксида кремния при добавлении в процесс карбоната кальция. Показано, что при увеличении концентрации гидроксида кальция от 2 до 10 г/л степень обескремнивания возрастает от 7,6 до 90%. При дальнейшем увеличении концентрации гидроксида кальция степень обескремнивания алюминатно-фторидного раствора изменяется незначительно.

После глубокой карбонизации алюминатно-фторидного раствора образуется осадок, содержащий криолит-гидраргиллитовую смесь.

Для выяснения состава и свойств белого осадка, содержащего криолит-гидраргиллитовую смесь, были проведены рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы. Результаты рентгенофазового анализа показали, что в криолит-гидраргиллитовой смеси содержится смесь криолита и гидроксида алюминия в виде гидраргиллита.

После первоначальной обработки на рентгенограмме проявляются линии гидраргиллита и криолита, после обработки смеси при 250°C в течение 45 мин проявляются линии бемита; при дальнейшей термообработке смеси при 550 и 750°C в течение 45 мин проявляются линии γ - и α - Al_2O_3 , соответственно.

Дифференциально-термическим методом анализа определено, что в составе смеси криолит-гидраргиллита содержится 40-45% гигроскопической влаги, что подтверждается наличием эндотермического эффекта на линии ДТА и изменение массы на линии ТГ. При повышении температуры до 250°C появляется второй эндотермический эффект на линии ДТА, что связано с удалением двух молекул воды и образованием бемита, что подтверждено результатами рентгенофазового анализа.

Третий эндотермический эффект при температуре 550°C связан с удалением последней молекулы воды с образованием безводного γ -глинозёма.

Результаты проведённых исследований будут использованы при разработке принципиальной технологической схемы переработки криолит-глинозёмной смеси из мусковитового концентрата и отходов производства алюминия, а также при установлении оптимальных параметров производства криолит-глинозёмного концентрата из мусковита и шлама газоочистки.

ВЫВОДЫ

1. Физико-химическими методами анализа установлены химический и минералогический составы мусковитового концентрата Курговадского месторождения. Выявлено, что основными минералами являются мусковит, ставролит, дистен, гранаты, пироксены, амфиболы и биотит.

2. На основе физико-химических исследований процессов получения глинозема и криолит-глиноземной смеси:

а) установлен режим спекания шихты с использованием мусковитовых концентратов месторождения Курговад и известняка месторождения Зидды. Показано, что максимальная степень извлечения достигается при следующем соотношении исходных материалов в шихте:

$$m_{\text{мус. конц.}} : m_{\text{CaCO}_3} : m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,3 : 0,6 : 0,1$$

При этом максимальный выход Al_2O_3 (84%) достигается при следующих условиях: температура -1300°C и продолжительность спекания - 90 минут.

б) при совместной переработке мусковитового концентрата Курговадского месторождения с отходами шламового поля производства алюминия оптимальным соотношением компонентов в шихте является:

$$m_{\text{мус. конц.}} : m_{\text{шлам}} : m_{\text{сульф. ос.}} = 1,0 : 3,4 : 2,0.$$

При этом соотношении компонентов в шихте максимальный выход Al_2O_3 (78,7%) достигается при температуре 950°C и продолжительности спекания 120 мин.

3. Изучена кинетика процесса спекания мусковитового концентрата Курговадского месторождения с отходами шламового поля производства алюминия. Найдена кажущаяся энергия активации, которая составляет 47,25 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в кинетической области.

4. Установлены оптимальные параметры выщелачивания спеков, полученных по вариантам:

а) температура -80°C , продолжительность - 40 минут, концентрация NaOH -100 г/л, степень извлечения глинозема 86,9%.

б) температура -95°C , продолжительность – 120 минут, концентрация NaOH -95 г/л, степень извлечения глинозема 78,7%.

5. Разработана комплексная принципиальная технологическая схема получения глинозёма, криолит-глинозёмного концентрата из мусковитового концентрата Курговадского месторождения с отходами шламового поля алюминиевого производства спекательным способом.

ЛИТЕРАТУРА

1. INFOMINE Research Group: www.infomine.ru; e-mail: info@infomine.ru
2. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, 1994. PA, USA.
3. Лазаренко, Е.К. Курс минералогии. – М.: Высшая школа, 1970. – 608 с.
4. Дир, У.А., Хауи, Р.А., Зусман, Д. Породообразующие минералы.– М.: Мир, 1966. - Т.3. – 317 с.
5. Лайнер, Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами / Ю.А. Лайнер. – М.: Наука, 1982. – 208 с.
6. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство глинозема.- М.: Металлургия, 1970.- 318 с.
7. Лайнер Ю. А. Производство глинозема. Итоги науки и техники. Металлургия цветных и редких металлов – М.: ВИНТИ АНССР, 1979, т. 12, 80 с.; 1986. Т. 16, 82 с.
8. Китлер, И.Н., Лайнер, Ю.А. Нефелины – комплексное сырье алюминиевой промышленности. – М.: Наука, 1962. – 237 с.
9. Мирсаидов, У.М., Сафиев, Х.С. Комплексная переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья: монография. – Душанбе, 1998. – 238 с.
10. Мирсаидов, У.М., Сафиев, Х.С., Исмадинов, М., Назаров, Ш.Б. Комплексная переработка алюминиевых руд некоторых месторождений Таджикистана // Изв. АН Республики Таджикистан. Сер. физ.-мат., хим. и геол. наук, 1999. - №1. –С.74-77.
11. Сафиев, Х.С. Физико-химические основы комплексной переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья: дис... д-ра хим. наук / Х.С. Сафиев. - Душанбе, 1997.
12. Пономарев, В.Д., Сажин, В.С., Ни, Л.П. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов. - М.: Металлургия, 1964.- 112 с.

13. Манвелян, М.Г. – В кн.: Химия и технология глинозема / М.Г. Манвелян // Тр. Всесоюз. Совещ. / Ереван: НТИ СНХ АрмССР, 1964. –С.31-43.
14. Смирнов, М.Н., Алексеев А.И., Добрынин В.А. и др. - Цв. металлургия: Бюл. ин-та «Цветметинформация», 1973. - № 18.- С.30-34.
15. А.с. 1578081 СССР. Способ производства глинозема из нефелина / Б.И. Арлюк, А.И. Киселев, А.И. Пивнев и др. (СССР). -Опубл. в Б.И., 1990. Бюл. №26.
16. Пат. 2140874 Российская Федерация. Способ переработки алюмокалиевого сырья / Б.А. Симонский, О.М. Розанов, В.А. Можерин и др. -Опубл. в Б.И., 1999. Бюл. №31.
17. Пат. 2124478 Росийская Федерация. Способ получения гидроксида алюминия / В.Б. Мельников, В.И. Вершинин. – Опубл. в Б.И., 1999. Бюл. №1.
18. Романов, Л.Г., Федяев, Ф.Ф., Еремеев, Д.Н. и др. Кристаллизация гидроксида алюминия из щелочно-алюминатных растворов, содержащих растворимые примеси // Химическая промышленность, 1991. -№4. –С.65-69.
19. Аман, Э.А., Данциг, С.Я. и др. Оценка промышленного использования нефелиновых руд // Цветная металлургия, 1991. - №7. -С. 6-11.
20. А.с. 1668300 СССР. Способ переработки низкокачественного глиноземсодержащего сырья (СССР) / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А.К. Запольский, У. Мирсаидов. - Опубл. в Б.И., 1991. Бюл. №29.
21. Кудрявцева, Е.Н., Березин, Г.Г., Куусик, Р.О. Получение нефелинового коагулянта улучшенного качества // Химическая промышленность, 1994. - №2. –С.109-111.
22. А.с. 372175 СССР. Способ переработки нефелина / Д.М. Чижиков, Н.Ш. Сафиуллин, А.И. Лайнер и др. (СССР). - Опубл. в Б.И., 1973. Бюл. №13.
23. А.с. 220252 СССР. Способ получения глинозема и других продуктов из нефелина / С.М. Бондин, В.И. Захаров (СССР). - Опубл. в Б.И., 1979. Бюл. №45.

24. Сб. «О комплексном использовании нефелиновых пород Киргизии» ИНФХ Киргизской ССР. – Фрунзе: Илим, 1968.- С.99-109.
25. А.с. 569538 СССР. Способ переработки нефелиновых сиенитов / В.Г. Бабенко и др. (СССР). - Оpubл. в Б.И., 1977. Бюл. №31.
26. Захаров, В.И. Азотнокислотный способ производства глинозема из нефелинов Кольска / В.И. Захаров // II Всесоюз. конф. по комплексному использованию руд и концентратов: тез.докл. - М.: АН СССР. Цветметэкономика и ин-формация, 1983. -С.13-16.
27. Чижиков, Д.М., Лайнер, Ю.А. и др. // Химическая промышленность, 1974. -№2. -С.42-43.
28. Запольский, А.К., Мирзоев, Б., Сафиев, Х. Сернокислотное разложение нефелиновых сиенитов месторождения Турпи // Докл. АН Республики Таджикистан, 1984. - Т.27. -№11. - С.655-658.
29. А.с. 211526 СССР. Способ переработки нефелина / А.И. Лайнер, М.А. Коленкова, Г.Л. Пустильник и др. (СССР). - Оpubл. в Б.И., 1971. Бюл. №20.
30. А.с. 1428746 СССР. Способ комплексной переработки апатито-нефелиновых руд / В.И. Захаров, В.Т. Калинин, П.Н. Якимов и др. (СССР). -Оpubл. в Б.И., 1988. Бюл. №37.
31. Пат. 2155710 (РФ). Получение синтетических мейкснеритных продуктов / Эдвард С., Пирсон А. - Оpubл. в Б.И., 2000.- №25.
32. Пат. 2157341 Российская Федерация. Способ переработки нефелина / С.В. Ровинский и др. -Оpubл. в Б.И., 1994. Бюл. №12.
33. Пат. 2152356 Российская Федерация. Способ получения сульфата алюминия / М.А. Шапкин, В.Л. Попов, В.В. Буксеев и др. (Российская Федерация). – Оpubл. в Б.И., 2000. Бюл. №19.
34. Лабутин, Г.В. Алуниты / Г.В. Лабутин. - М.: Metallургия, 1965. - 99 с.
35. А.с. 228011 СССР. Способ переработки алюмосодержащего сырья / А.К. Запольский, В.С. Сажин, Л.В. Гладушко и др. (СССР). - Оpubл. в Б.И., 1974. Бюл. №27.

36. А.с. 316653 СССР. Способ получения алюмокалиевых квасцов и сульфата алюминия / А.К. Запольский, Ф.Я. Рыбачук и др. (СССР). - Оpubл. в Б.И., 1974. Бюл. №30.
37. Запольский, А.К. Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья / А.К. Запольский. - Киев: Наукова думка, 1981. - 208 с.
38. Fleisher, A. // Trans. Am.Inst. Mining a. Met. Eng., 1974. - №159. - P.267-279.
39. Запольский А.К. Исследование и разработка сернокислотного метода переработки высококремнистого алюминиевого сырья: Дис.докт.техн.наук. - Киев. - 1974. - 287 с.
40. Пат. 3240561 (США). С.С 07 Д. А 01. Способ получения сульфата алюминия /Белл Н., Андерсен Н. (США): Алюминиум Компани оф Америка - Оpubл. 05.12.1978, Бюл. № 30.
41. Биба, А.Д., Кириченко, В.И. Восстановительные методы комплексной переработки алунигов (Обзор) // Химическая технология, 1991. -№1. - С.3-8.
42. Пат. 69357 ГДР. Verfahren sur Gewinnung von eisenarmen Aluminiumsulfat / S. Ziegenbald, R. Siebert (ГДР). - Оpubл. 20.04.89.
43. Sckott, T.R. The recovery of alumina from its ores by a sulfuric acid process // Extract. metallurgy aluminum / T.R. Sckott. -New-York etc.: Intersci., 1963. -Vol.1. -P.305-332.
44. Исмагов, А.А., Тумчанов, У.Д., Насыров, Д.С. и др. Состав, строение и способы переработки каолинов Ангрэнского месторождения // Комплексное использование минерального сырья, 1990.- №1. -С.36-39.
45. Ford, K.J.R. Leaching of fine pelletised kaolin using sulphuric acid / K.J.R. Ford // J. Hydrometallurgy, 1992. - V.29. -№1-3. -P.109-130.
46. Solano, E., Galver, J., Arana, R. Solubilizacion del aluminio de minerales arcu loses por ataque acide // Rev.met. / CENIM, 1992. - V.28. -№2. -P.119-121.

47. Сафиев, Х., Бобоев, Х.Э., Гайдаенко, Н.В. и др. Кислотное разложение каолиновых глин Таджикистана // Докл. АН Республики Таджикистан, 1995. -Т.38. -№5-6. –С.57- 62.
48. Сафиев, Х., Бобоев, Х.Э., Гайдаенко, Н.В. и др. Кислотное разложение предварительно обожженных каолиновых глин Таджикистана // Докл. АН Республики Таджикистан, 1995. -Т.38. -№5-6. –С.67-70.
49. Бобоев, Х.Э., Сафиев, Х., Рузиев, Дж.Р., Мирсаидов, У. Термообработка и солянокислотное разложение каолинсодержащего сырья Зиддинского месторождения // Докл. АН Республики Таджикистан, 1995. -Т.38. -№3-4. –С.41-45.
50. Бобоев, Х.Э., Рузиев, Дж.Р., Сафиев, Х., Кутенец, В.А. Сернокислотное разложение каолинсодержащего сырья Таджикистана // Докл. АН Республики Таджикистан, 1995. -Т.38. -№3-4. –С.46-50.
51. Пат. 2015106 Российская Федерация. Способ переработки бокситовой пульпы / П.А. Свинин, Г.Г. Копытов, Г.Ф. Завадский и др. (Российская Федерация). - Оpubл. в Б.И, 1994. Бюл. №12.
52. Пат. 2152904 Российская Федерация. Способ получения глинозема из высокосернистого и высококарбонатного боксита / Г.П. Поднебесный, В.И. Василенко и др. (Российская Федерация). -Оpubл. в Б.И., 2000. Бюл. №20.
53. Пат. 2140873 Российская Федерация. Способ выщелачивания боксита / Г.Г. Копытов, А.А. Таразанов и др. (Российская Федерация). – Оpubл. в Б.И., 1999. Бюл. №31.
54. Пат. 2158222 Российская Федерация. Способ переработки боксита / Г.Г. Копытов, А.Н. Аминов (Российская Федерация). - Оpubл. в Б.И., 2000. Бюл. №30.
55. Пат. 2010001 Российская Федерация. Способ обогащения сидеритизированных бокситов / Н.Г. Первушин, В.С. Шелякин, В.П. Первушина и др. (Российская Федерация). - Оpubл. в Б.И., 1994. Бюл. №6.

56. Пат. 2140876 Российская Федерация. Способ переработки глиноземсодержащего сырья / Б.Н. Одокий, В.И. Зубарев, Н.В. Воропаева и др. (Российская Федерация). - Оpubл. в Б.И., 1993. Бюл. №29.
57. Пат. 2142413 Российская Федерация. Способ получения порошкообразной α -окси алюминия / М. Мори, Н. Матсуда и др. (Российская Федерация).— Оpubл. в Б.И., 1999. Бюл. №34.
58. Пат. 2148017 Российская Федерация. Кислородосодержащие соединения алюминия и способы их получения / Т.В. Борисова, А.В. Качкин (Российская Федерация) -Оpubл. в Б.И., 2000. Бюл. №12.
59. Курохтин, А.Н., Азизов, Б.С., Алиджанов, Ф.Н., Валиев, Ю.А., Сафиев, Х.С. Комплексная переработка и использование отходов производства алюминия и местного минерального сырья // Цветные металлы, 2000. - №3. –С.88-93.
60. Лангариева, Д.С. Физико-химические основы переработки отходов алюминиевого производства с использованием местных сырьевых материалов: дис. ... канд. техн. наук / Д.С. Лангариева. – Душанбе, 2002.
61. Мирсаидов, У.М., Азизов, Б.С., Сафиев, Х.С., Рузиев, Д.Р., Лангариева, Д.С. Технологические основы получения криолит-глинозёмного концентрата из местных сырьевых материалов и отходов алюминиевого производства // Международная научно-практическая конференция «Производство. Технология. Экология»: Сб. трудов. - М., 2000. –С.760-763.
62. Патент №ТJ 364 Республика Таджикистан. Способ переработки отходов производства алюминия с местным минеральным сырьем / У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов, Д.Р. Рузиев, Д.С. Лангариева // Бюллетень НПИЦентра Республики Таджикистан, 2003.- №2.
63. Азизов, Б.С. Физико-химические и технологические основы комплексной переработки жидких и твердых отходов производства алюминия: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Б.С. Азизов. – Душанбе, 2003. – 50 с.
64. Мирсаидов, У.М., Сафиев, Х.С., Азизов, Б.С., Рузиев, Д.Р. Физико-химические и технологические основы получения криолит-глинозёмного

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.

65. Сафиев, Х.С., Азизов, Б.С., Рузиев, Д.Р., Лангариева Д.С. Кинетика процесса спекания производства криолит-глинозёмной смеси из отходов ТадАЗа и местного минерального сырья // Международная научно-практическая конференция «Производство. Технология. Экология»: Сб. трудов. -М., 2000. –С.764-766.
66. Шаймуродов, Ф.И. Физико-химические основы получения криолит-глинозёмного концентрата из местного алюмофторсодержащего сырья и отходов алюминиевого производства: автореф. дис... канд. техн. наук / Ф.И. Шаймуродов. –Душанбе, 2006. –22 с.
67. Мирсаидов, У.М., Азизов, Б.С., Рузиев, Д.Р., Лангариева, Д.С. Кинетика процесса выщелачивания получения КГС из отходов ТадАЗа и местного минерального сырья // Докл. АН Республики Таджикистан. –Душанбе, 2001. -№11-12. –С.9-12.
68. Felling, G., Wedd, P. Metals company utilization of used aluminum smelter potlining // Light Metal Age, 1985. - V.53. -№7-8. –Р.40-43.
69. Давыдов, И.В., Ляпунов, А.Н., Боровинский, В.П., Чижиков, С.Н. Интенсификация процессов кристаллизации гидроксида алюминия методами карбонизации и декомпозиции. Производство легких цветных металлов и электродной продукции: Обзор. информация. -Вып.5. -М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1987. -65 с.
70. Ушаков, Ю.А., Финкельштейн, Л.И., Долгирева, К.И. Использование фторсодержащих отходов при производстве глинозёма // Цветные металлы, 1978. -№2. –С.28-29.
71. Рагозин, Л.В., Куликов, Б.П. Комплекс мероприятий по утилизации отходов алюминиевого производства // Цветные металлы, 2002, специальный выпуск. – С.36-41.

72. Куликов, Б.П. Анализ термической устойчивости регенерационного криолита при различной глубине отмытки от сульфата натрия / Б.П. Куликов // Цветные металлы, 2005. -№1. –С.52-55.
73. Куликов, Б.П., Вертопрахова, Л.А., Пигарев, М.Н. Утилизация отходов со шламовых полей алюминиевых заводов в производстве цемента // Цветные металлы, 2006. -№3. –С.46-51.
74. Патент RU 2393241. Способ переработки мелкодисперсных натрий-фтор-углеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия / Б.П. Куликов, М.Д, Николаев, А.А. Кузнецов. - 27.06.2010.
75. Троицкий, И.А., Железнов, В.А. Металлургия алюминия. - М.: Металлургия, 1984. - 400 с.
76. Лайнер, А.И. Производство глинозема / А.И. Лайнер. –М.: Metallurgizdat, 1961.- 619 с.
77. Ни, Л.П., Райзман, В.Л., Халяпина, О.Б. Производство глинозёма: Справочное изд. -Алма-Ата, Институт металлургии и обогащения МН-АНРК.
78. Райзман, В.Л. Комбинированные способы переработки низкокачественного алюминиевого сырья / В.Л. Райзман. -Алма-Ата: Наука, 1988. -256 с.
79. Купряков, Ю.П. Состояние и перспективы металлургической переработки вторичного алюминийсодержащего сырья / Ю.П. Купряков // Цветные металлы, 1982. -С.7-11.
80. Лайнер, А.И. Производство глинозема / А.И. Лайнер. –М.: Металлургия, 1978. –344 с.
81. Еремин, Н.И., Наумчик, А.Н., Казаков, В.Г. Процессы и аппараты глинозёмного производства. – М.: Металлургия, 1980. – 359 с.
82. Сажин, В.С. Новые гидрохимические способы комплексной переработки алюмосиликатов и высококремнистых бокситов / В.С. Сажин. – М.: Металлургия, 1988. – 213 с.

83. Киселев, И.М. Производство глинозёма и химических продуктов при совместном спекании мариуполитов и каолиновых концентратов / И.М. Киселев // Цветная металлургия, 1969. –№ 16. –С. 35-37.
84. Пат. 2171226 Российская Федерация. Способ получения глинозема / В.Г. Моисеенко, В.С. Рымкевич. – Оpubл. 2001.
85. Заявка 2004110338 Российская Федерация. Способ переработки кремне-содержащего сырья / В.С. Рымкевич, Ю.Н. Маловицкий, Л.П. Демьянова. – Оpubл.. 2004.
86. Киреев В.А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1970. – 520 с.
87. Браун, М., Доллимор, Д., Галвей А. Реакции твердых тел. – М.: Мир, 1983. – 359 с.
88. Рымкевич, В.С., Маловицкий, Ю.Н., Демьянова, Л.П. и др. Исследование процессов комплексной переработки небокситовых руд Дальневосточного региона России // Тихоокеанская геология, 2006. -Т.25. -№3. -С. 66-74.
89. Евсеев, П.П. и др. Влияние добавок на температуру плавления системы СаО - Al₂O₃ – MeA // Изв. ВУЗов. Черная металлургия., 1966. - №1. - С.74-80.
90. Арлюк, Б.И. Интенсификация процессов спекообразования нефелиновых шихт введением фтористых добавок / Арлюк Б.И. // Тр. ВАМИ, 1966. - №57. -С.7-1.
91. Ткачева, З.С. и др. Эффективность влияния добавок на извлечение глинозёма из нефелина при спекании с известняком: Тр. IV Всесоюзного совещания. - Новосибирск: Наука, 1965. -С.34-36.
92. Лучинина, И.Г. и др. Научное сообщение НИИцемент. - №23. -М.: Стройиздат, 1969. -С.2-4.
93. Кузнецов, С.И., Деревянкин, В.А. Физическая химия производства глинозёма по способу Байера. –М.: Металлургиздат, 1964. – 352 с.
94. Лайнер, А.И., Еремин, Н.Н., Лайнер, Ю.А., Певзнер, И. Производство глинозёма. –М.: Металлургия, 1978. – 344 с.

95. Ни, Л.Н., Холяпина, О.Б. Физико-химические свойства сырья и продуктов глинозёмного производства. – Алма-Ата: Наука, 1978. -249 с.
96. Данциг, С.Я., Андреева, Е.Д., Пивоваров, В.В. и др. Нефелиновые породы – комплексное алюминиевое сырьё. –М.: Недра, 1988. –190 с.
97. Абрамов, В.Я., Стельмаков, Г.Д., Николаев, И.В. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья (щелочные способы). –М.: Metallургия, 1985. – 288 с.
98. Сажин, В. С. Условия образования и свойства разновидности натриево-кальциевого гидросиликата/В. С. Сажин, М. К. Кошкина, Н. Е. Панкеева, Р. И. Калинина//Укр. хим. журн., 1972, 38, вып. 11. С. 1127–1128.
99. Троицкий, И.А. Железнов, В.А. Metallургия алюминия. –М.: Metallургия, 1984. – 400 с.
100. Мухленов, И.Н., Борштейн, А.Е., Тумарина, Е.С., Тамбовцева, В.Д. Основы химической технологии. –М.: Высшая школа, 1983. – 335 с.
101. Абрамов, В.Д., Стельмаков, Г.Д., Николаев, И.В. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья. –М.: Metallургия, 1986. – 186 с.
102. Абрамов, В.Д., Еремин, Н.А. Выщелачивание алюминиевых спеков. –М.: Metallургия, 1976. – 207 с.
103. Райзиян, В.Л., Власенко, Ю.К., Ниссе, Л.С., Синельникова, Н.В. Производство и применение алюмината натрия. –М.: ЦНИИ Цветметэкономки и информации, 1987. – 47 с.
104. Патент РК № 16642. Способ получения концентрированного алюмината натрия / О.Б. Халяпина, С.Т. Акочушкова, Л.Г. Ни. -15.12.1994 г.
105. Беляев, А.И. Metallургия легких металлов. Большое издание.– М.: Metallургия, 1970. - 368 с.
106. Мальц, Н.С., Майер, А.А., Проконов, И.В., Поднебесный, Г.П. Особенности процесса спекания шламовой шихты при производстве глинозёма

последовательным способом Байера - спекания // Цветные металлы, 1980. - №11. - С.57-59. (повтор 98)

107. 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.
108. Назаров, Ш., Запольский, А.К., Сафиев, Х.С., Мирсаидов, У.М. Отходы производства – сырьё для получения коагулянтов // Докл. АН Республики Таджикистан, 1992. - Т.35. - №9. –С.448-450.
109. Евразийский патент № 003660. Способ переработки твердых отходов шламового поля алюминиевого производства / У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов, Д.Р. Рузиев, Д.С. Лангариева // Бюллетень изобретений ЕАПВ, №1. Выдан 28.08.2003 г.
110. Азизов, Б.С., Мирсаидов, У.М., Сафиев, Х.С. Получение щелочного коагулянта из отходов производства алюминия // Междунар. научно-практическая конференция «Градоформирующие технологии XXI века»: Тез. докладов. - Москва, 2001. –С.155-156.
111. Мирсаидов, У.М., Азизов, Б.С., Сафиев, Х.С., Рузиев, Д.Р. Получение коагулянтов для очистки воды из отходов производства алюминия // Международная конференция «Водные ресурсы Центральной Азии и их рациональное использование»: Тезисы докладов. - Душанбе, 2001. - С.114-115.
112. Сафиев, Х.С., Азизов, Б.С., Рузиев, Д.Р., Лангариева, Д.С. Получение щелочного коагулянта и криолит-глинозёмной смеси из отходов производства алюминия // Научно-практический семинар «Внедрение разработок ученых Таджикистана в промышленность»: Сборник трудов. - Душанбе, 2001. –С.91-92.
113. Салимова, П.Т., Валиев, Ю.Я., Сафиев, А.Х., Рузиев, Д.Р. Физико-химические исследования глинозёмсодержащего сырья ставролит-московитовых руд Курговадского месторождения // Вестник Таджикско-

го национального университета. Серия естественных наук, 2012. - №1/1(77). -С.134-138.

114. Салимова, П.Т., Азизов, Б.С., Рузиев, Дж.Р., Бобоев, Х.Э., Сафиев, Х. Исследование и разработка технологии получения глинозёма из мусковитовых руд месторождения Курговад // ДАН Республики Таджикистан, 2013. - Т.56. - №2. –С.140- 145.
115. Салимова, П.Т., Шукурова, З.Т., Бобоев, Х.Э, Сафиев, А.Х., Рузиев, Д.Р. Спекательным способом получение криолит-глинозёмного концентрата из местных глинозёмсодержащих руд и отходов производства алюминия // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук, 2012. -№1/2(81). –С.137-140.
116. Салимова, П.Т., Рузиев, Дж.Р., Бобоев, Х.Э., Азизов, Б.С., Сафиев, Х. Кинетика спекания мусковитовых руд месторождения Курговад с отходами шламового поля ГУП «ТалКо» // ДАН Республики Таджикистан, 2013. - Т.56. -№3. –С.232- 235.