

На правах рукописи

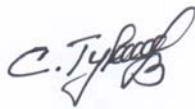
Тураев Сабурджон Садриддинович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
АЛЮМОКАЛЬЦИЙФТОРСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ
ТАДЖИКИСТАНА**

02.00.04 – Физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**



Душанбе – 2010

Работа выполнена в лаборатории «Минерально-сырьевые ресурсы и экологические проблемы» Института естественных наук Таджикского национального университета и в лаборатории «Переработка местного минерального сырья и промышленных отходов» Института промышленности Министерства энергетики и промышленности Республики Таджикистан.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор,
член-корр. АН Республики Таджикистан
Сафиев Хайдар Сафиевич,

кандидат химических наук
Мирзоев Бодур Мирзоевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,
Пулатов Махмуджон Саиджанович
доктор технических наук, профессор
Кобулиев Зайналбоддин Валиевич

Ведущая организация: Таджикский технический университет
им. М.Осими, кафедра общей и
неорганической химии

Защита состоится «14» июля 2010г. в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г.Душанбе, ул.Айни, 299/2. E-mail: gulchera@list.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан « 2 » июня 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Касымова Г.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Исследование по комплексной переработке местного алюмофторсодержащего сырья является актуальной задачей для Республики Таджикистан. Производство глинозема в республике осложнено двумя проблемами. Во-первых, Таджикистан не обладает значительными запасами высококачественных глиноземных руд, переработка которых обеспечила бы большой объем потребности алюминиевого завода. Во-вторых, переработка имеющихся глиноземсодержащих руд в настоящее время экологически и экономически нецелесообразна, так как на данный момент отсутствуют эффективные технологии их переработки. Процесс комплексной переработки низкокачественных глиноземсодержащих руд спекательным способом с использованием фторсодержащего сырья является целесообразным, так как его реализация не вызывает значительного загрязнения окружающей среды и использования нового оборудования и технологии.

Цель работы Изыскание физико-химических и технологических основ комплексной переработки алюминийсодержащего сырья - ставролит-слюдистых сланцев и кальцийфторсодержащего сырья, а также разработка технологии получения глинозема и криолит-глиноземного концентрата.

Поставленная цель исследований достигается решением *следующих задач*:

- изучение химического и минералогического составов алюминийсодержащего сырья – ставролит-слюдистых сланцев;
- нахождение оптимальных условий переработки сырья, обеспечивающих степень извлечения полезных компонентов в зависимости от различных физико-химических факторов;
- установление влияния режима переработки на выход алюмината натрия в спеке;
- изучение кинетики и механизма процессов, протекающих при получении алюмината натрия спекательным способом из алюмофторсодержащего сырья;
- физико-химический анализ исходных материалов и образующихся в ходе их переработки продуктов.

Научная новизна работы. Установлен химизм процессов получения криолит-глиноземного концентрата из ставролит-слюдистых сланцев спекательным и кислотным способами. Разработана принципиальная технологическая схема получения глинозема и криолит-глиноземного концентрата спекательным и кислотным способами.

Практическая значимость работы заключается в том, что предложенные способы переработки местных минеральных ресурсов спекательным и кислотным способами позволяют получить глинозем и криолит-глиноземную смесь для производства алюминия.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты физико-химических исследований состава и свойств алюмофторсодержащего сырья и продуктов их переработки;
- результаты кинетических исследований процессов кислотного разложения ставролит-слюдитых сланцев и спекания шихты;
- принципиальная технологическая схема переработки местных алюмофторсодержащих руд.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 4 статьи и 6 тезисов докладов.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы обсуждены на семинаре-совещании «Наука - производству» (Душанбе, 2007 г.), республиканской научно-практической конференции (Чкаловск, 2007 г.), Международной конференции «Наука и современное образование: проблемы и перспективы», посвященной 60-летию ТГНУ (Душанбе, 2008 г.), научно-теоретической конференции «VI Нумановские чтения» (Душанбе, 2009 г.).

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, четырех глав, заключения, выводов и списка использованной литературы, включающего 105 наименований, изложена на 116 стр. компьютерного набора, иллюстрирована 25 рисунками и 11 таблицами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задача диссертационной работы, отражена научная и практическая ее значимость.

В первой главе рассматриваются имеющиеся в литературе данные о путях и способах переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья и на основании этого намечены направления собственных исследований.

Во второй главе приведены результаты физико-химических исследований кислотного разложения ставролит-слюдитых сланцев и выделенных из него пороодообразующих минералов.

В третьей главе приведены физико-химические основы исследования процесса получения глинозема и побочных продуктов способом спекания алюминийсодержащего сырья – ставролит-слюдитых сланцев и кальцийфторсодержащих руд.

В четвертой главе изложены данные по разработке принципиальных технологических схем переработки местного алюмофторсодержащего сырья.

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СТАВРОЛИТ-СЛЮДИСТЫХ СЛАНЦЕВ И ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ НЕГО ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ

1.1. Технологические основы переработки ставролит-слюдистых сланцев солянокислотным способом

На основании проведенных комплексных минералогических, химических и рентгенофазовых анализов пороодообразующих минералов в ставролит-слюдистых сланцах установлено, что основными глиноземсодержащими минералами являются: ставролит, мусковит, дистен, гранаты, пироксены, амфиболы и биотит. (Таблица 1).

Таблица 1

Химический и минералогический состав ставролит-слюдистых сланцев, мас%

Компоненты	Руда (ставролит-слюдистые сланцы)	Минералы, мас%		
		Мусковитовый концентрат	Ставролит, дистен, пироксен, амфибол, гранаты и др.	Мономинеральный ставролит
SiO ₂	56,3	45,0	38,6	31,2
Al ₂ O ₃	21,5	34,2	32,7	50,2
Fe ₂ O ₃	7,7	5,7	22,6	14,3
CaO	1,68	0,2	0,05	0,3
TiO ₂	0,85	0,7	1,6	0,6
K ₂ O	4,6	0,2	0,3	0,07
Na ₂ O	1,52	0,2	0,04	0,07
MgO	1,64	1,0	1,4	1,6
п.п.п.	1,35	4,5	0,09	0,92

Как видно из табл. 1. среднее содержание Al₂O₃ в руде составляет 21,5%, в мономинеральном ставролите - 50,2% и мусковитовом концентрате – 34,2%.

В опытах по солянокислотному разложению была использована исходная руда - ставролит-слюдистые сланцы. Механизм процесса вскрытия минералов и извлечения в раствор оксидов алюминия, железа, калия и натрия в виде хлоридов определяется рядом внешних факторов, а именно, температурным режимом, продолжительностью процесса, концентрацией и дозировкой соляной кислоты.

Влияние температуры процесса солянокислотного разложения на степень извлечения компонентов можно проследить на рис.1а. Как видно температура процесса обработки играет важную роль в извлечении компонентов сырья из состава ставролит-слюдистых сланцев. С ее повышением скорость разложения ставролит-слюдистых сланцев увеличивается. Степень извлечения Al₂O₃ и Fe₂O₃ при 96°С достигает 37,5 и 96,5% соответственно.

Результаты исследования влияния длительности процесса солянокислотной обработки на извлечение компонентов в раствор приведены на рис.1б. При длительности процесса от 30 до 120 мин степень извлечения компонентов Al_2O_3 и Fe_2O_3 возрастает от 11,2 до 37,5% и от 38,4 до 96,7% соответственно. Дальнейшее увеличение длительности процесса разложения до 150 мин на степень извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 практически не влияет. Неизменными факторами являлись: концентрация кислоты - 20%; температура обработки - $96^{\circ}C$; дозировка кислоты - 100% от стехиометрического количества.

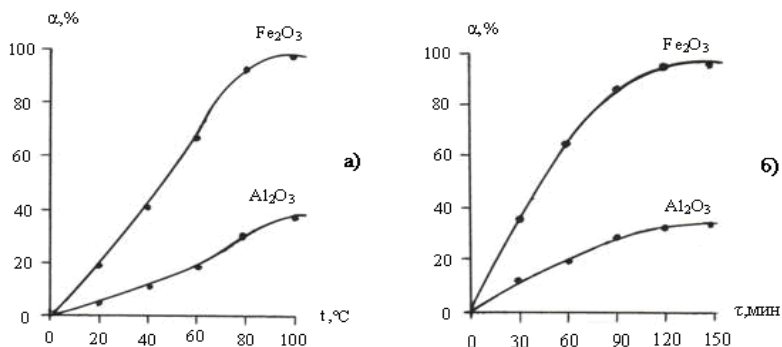


Рис. 1. Зависимость степени извлечения компонентов от температуры (а) и продолжительности процесса разложения (б).

Влияние концентрации соляной кислоты на степень извлечения компонентов руды представлено на рис.2а. В данной серии опытов неизменными факторами являлись: температура разложения - $96^{\circ}C$; продолжительность процесса - 120 мин; дозировка кислоты - 100% от стехиометрического количества.

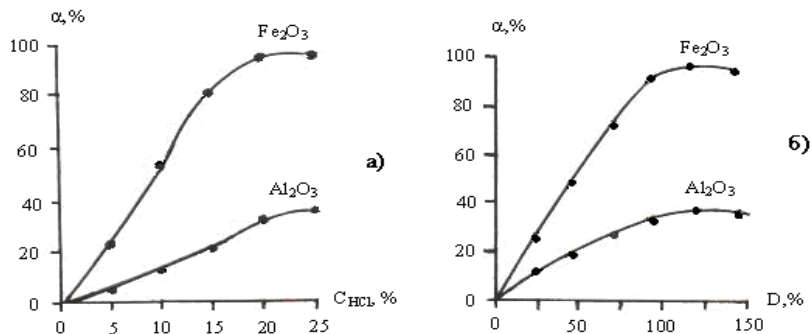


Рис. 2. Зависимость степени извлечения компонентов от концентрации (а) и дозировки кислоты (б).

Изменение концентрации кислоты варьировалось в пределах 5-25%. С ростом концентрации кислоты до 20% степень извлечения компонентов возрастает, достигая максимального значения Al_2O_3 - 37,6% и Fe_2O_3 - 96,7%, после чего изменяется незначительно.

Другим фактором, влияющим на степень извлечения компонентов, является дозировка соляной кислоты (рис.2б). Соляная кислота дозирована из расчета содержания легковскрываемой минералогической формы алюминия и железа. С увеличением дозировки кислоты от 25 до 100% стехиометрии, степень извлечения всех компонентов увеличивается, и для Al_2O_3 и Fe_2O_3 соответственно возрастает от 9,3 до 37,7% и от 22,8 до 96,8%.

1.2. Кинетика процесса солянокислотного разложения ставролит-слюдистых сланцев

Опыты по солянокислотному разложению сырья с целью изучения кинетики процесса проводились в интервале температур 25-96°C, при продолжительности 30; 45; 60; 75; 90; 105; 120 мин. При этом использовали 20%-ную соляную кислоту, дозировка которой составляла 100% от стехиометрии для образования $AlCl_3$ и $FeCl_3$.

Экспериментальные кинетические кривые показаны на рис.3. С увеличением температуры степень извлечения глинозема резко возрастает. При продолжительности спекания 120 мин в интервале температур 25-96°C степень извлечения Al_2O_3 увеличивается от 7,6 до 37,5%. Кинетические зависимости при 25°C имеют прямолинейный характер, а выше 70°C - сначала прямолинейный, а затем параболический. Практический интерес представляет область температур выше 96°C, в которой происходит почти полное извлечение Al_2O_3 за короткий промежуток времени. Кинетические кривые хорошо описываются уравнением первого порядка:

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

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

После несложных математических преобразований уравнение можно представить в виде:

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

На графике зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (рис.4а) полученные прямые имеют отрицательный наклон, равный $k/2,303$. Кажущуюся энергию активации (E) и предэкспоненциальный множитель k_0 определяли графическим методом с использованием уравнения Аррениуса:

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3)$$

или:

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E}{2,303RT}, \quad (4)$$

где: R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль; T – абсолютная температура, К.

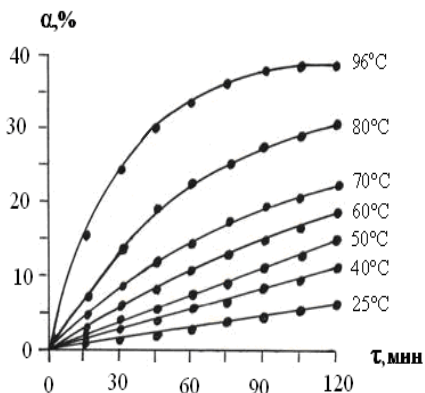


Рис. 3. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от времени при различных температурах.

На рис.4б представлена зависимость логарифма константы скорости извлечения ($-\lg k$) от величины обратной абсолютной температуры ($1/T \cdot 10^3$). Как видно, точки удовлетворительно укладываются на прямую Аррениуса. По наклону прямой была вычислена кажущаяся энергия активации (E), которая составила 38,8 кДж/моль. Численное значение энергии активации свидетельствует о протекании процесса в смешанной диффузионно-кинетической области.

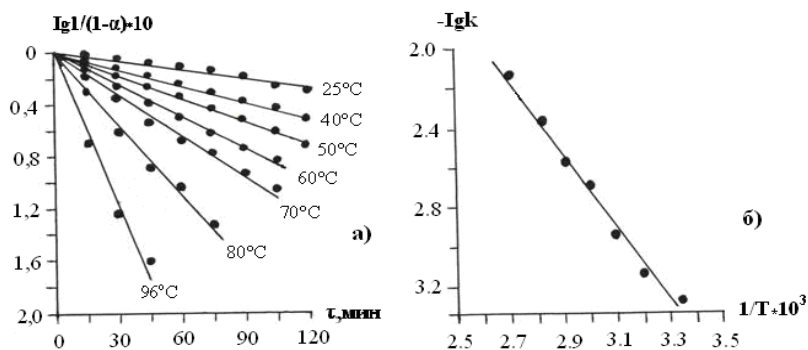


Рис.4. Зависимости: а) $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени б) $\lg k$ от обратной абсолютной температуры.

2. ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА, КРИОЛИТ-ГЛИНОЗЕМНОГО КОНЦЕНТРАТА СПОСОБОМ СПЕКАНИЯ ИЗ СТАВРОЛИТ-СЛЮДИСТЫХ СЛАНЦЕВ И КАЛЬЦИЙФТОРСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

2.1. Получение криолит-глиноземного концентрата из ставролит-слюдистых сланцев способом спекания

В качестве исходных материалов были использованы: ставролит-слюдистые сланцы, известняк и кальцинированная сода.

Влияние температуры и продолжительности процесса, а также массового соотношения компонентов в составе шихты на степень извлечения глинозема представлены на рис.5. Как видно максимальный выход Al_2O_3 (93,5%) достигается при следующих условиях: температура – $1050^{\circ}C$ и продолжительность спекания – 120 минут.

Экстремальная зависимость степени извлечения Al_2O_3 от продолжительности спекания (рис.5б) объясняется тем, что при увеличении времени спекания алюмосодержащая часть шихты превращается в трудноизвлекаемую щелочную форму соединения.

Исследование зависимости степени извлечения Al_2O_3 из состава шихты при этих условиях показало следующее соотношение исходных материалов:

$$m_{CaCO_3} : m_{Na_2CO_3} : m_{ставролит} = 1,0 : 1,5 : 1,0.$$

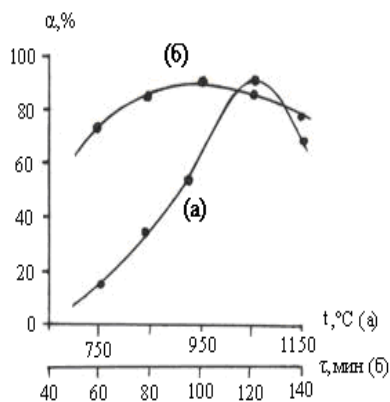


Рис.5. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от температуры (а) и продолжительности процесса спекания (б).

2.2. Выщелачивание алюминатного спека

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



В результате протекания реакции (5) происходит извлечение глинозема в раствор. Оно зависит от многих факторов: химического состава и физических свойств спека, режима выщелачивания и аппаратурной схемы выщелачивания.

Поэтому было изучено влияние температуры выщелачивания спека на процесс извлечения глинозема (рис.6). Как показали исследования, с увеличением температуры от 20 до 95°C извлечение Al_2O_3 соответственно изменяется от 23,6 до 93,5% (рис.6а).

С увеличением продолжительности выщелачивания спека до 60 мин степень извлечения глинозёма возрастает до 93,7%, а затем снижается, вследствие взаимодействия силиката натрия с алюминатом натрия с образованием нерастворимого алюмосиликата натрия.

На рис.7а показано влияние концентрации раствора гидроксида натрия на степень извлечения оксида алюминия из твёрдого спека. Как видно, с ростом концентрации щелочи в интервале 60-100 г/л степень извлечения глинозёма возрастает до 93,6%. При дальнейшем увеличении концентрации щелочи, степень извлечения Al_2O_3 из состава спека снижается, вследствие увеличения вязкости пульпы, что в свою очередь приводит к уменьшению скорости диффузионного переноса неразложившихся частиц спека.

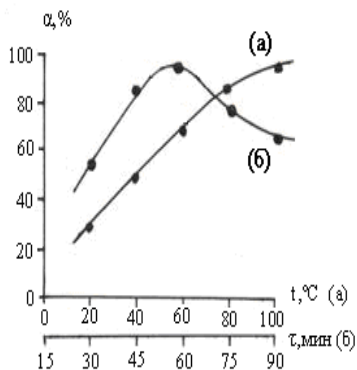


Рис.6. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от температуры (а) и продолжительности процесса выщелачивания (б).

Также было изучено влияние отношения твёрдой фазы к жидкости в пульпе (Т:Ж) на степень извлечения глинозёма (рис.7б). Результаты свидетельствуют, о том что степень извлечения глинозёма в начале процесса возрастает до 93,7%, а затем уменьшается.

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

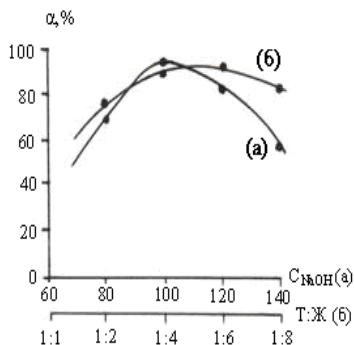


Рис. 7. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от концентрации раствора NaOH (а) и от соотношения Т:Ж процесса выщелачивания (б).

На рис.8 представлены штрихрентгенограммы шихты (а), спека (б) и твердого осадка (в) при оптимальных условиях. На рентгенограмме спека четко появляются линии: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}_2 \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$.

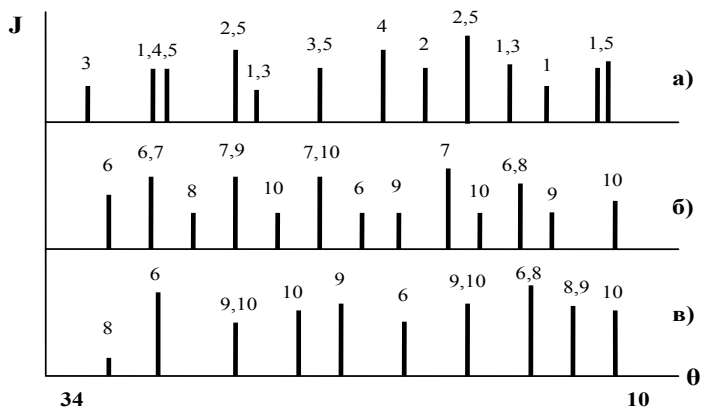


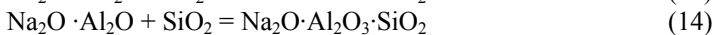
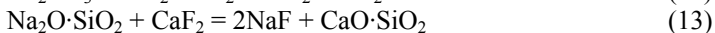
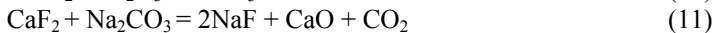
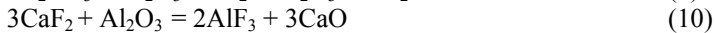
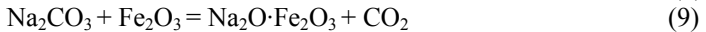
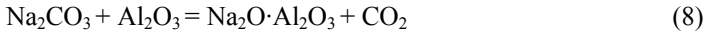
Рис.8. Штрихрентгенограммы: а) трехкомпонентной шихты, б) спека, полученного из трехкомпонентной шихты при оптимальных условиях; в) твердого осадка после выщелачивания. 1–мусковит ($\text{KAl}[\text{OH}]_2\{\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\}$); 2–дистен $\text{Al}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$; 3–биотит ($\text{K}(\text{Fe}.. \text{Mg})_3[\text{OH}_2](\text{Al}, \text{Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}$); 4– Na_2CO_3 ; 5– CaCO_3 ; 6– $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; 7– $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; 8– $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; 9– $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$; 10– $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$

Отсутствие линий алюмината натрия в нерастворимом твёрдом осадке (рис.8в) свидетельствует о почти полном переходе алюмината натрия в раствор. Результаты выщелачивания алюминатного спека полностью согласуются с результатами штрихрентгенофазового анализа.

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

Способ интенсификации процесса спекания с использованием чистых фтористых солей пока не нашел промышленного применения из-за их дефицитности и дороговизны. В республике имеются месторождения алюмо- и кальцийфторсодержащего сырья. Представляло интерес разработать технологию получения на их основе криолит-глиноземного концентрата, используемого в производстве алюминия электролизом.

Известно, что при спекании шихты возможно протекание реакций:



Результаты исследований влияния температуры и продолжительности процесса спекания на степень извлечения Al_2O_3 приведены в таблице 2.

Таблица 2

Величина степени извлечения Al_2O_3 при различных температурах и продолжительности процесса спекания шихты

№	Температура, °С	Продолжительность процесса, мин	Степень извлечения глинозема, α, %
1	600	50	9,8
2	650	50	19,8
3	700	50	33,4
4	750	50	48,6
5	800	50	66,2
6	850	50	83,3
7	900	50	90,1
8	950	50	82,3
9	980	50	70,6
10	950	15	26,5
11	950	20	38,2
12	950	25	52,4
13	950	30	68,9
14	950	35	82,7
15	950	40	93,3
16	950	45	93,9
17	950	50	91,1
18	950	55	82,3

В качестве исходных материалов при спекании были использованы: ставролит-сланцевые сланцы; кальцинированная сода; флюорит Такобского горно-обогатительного комбината; углерод из местных угольных месторождений.

Как видно (табл. 2 п.16), максимальный выход Al_2O_3 (93,9%) достигается при следующем режиме: температура 900-950°C и длительность процесса спекания 45-50 минут.

Экстремальный вид зависимости выхода Al_2O_3 от температуры объясняется тем, что при повышении температуры скорость взаимодействия веществ по реакциям (8–14) возрастает, а дальнейшее повышение температуры свыше 950°C приводит к снижению выхода Al_2O_3 . Потеря алюминия объясняется образованием и возгонкой AlF_3 , согласно уравнению реакции (10).

Таблица 3

Величина степени извлечения Al_2O_3 при различных составах шихты
($t=950^{\circ}C$, $\tau=50$ мин)

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

Изучение зависимости степени извлечения Al_2O_3 из состава шихты при этих условиях (табл.3, п.17) показало, что наиболее благоприятным является следующее отношение масс (m) исходных материалов:

$$m_c : m_{Na_2CO_3} : m_{аломосод.сырья} : m_{флюорит} = 0,2 : 2,5 : 1,0 : 4,5$$

Также был проведен рентгенографический анализ исходных веществ и конечных продуктов. На штрихрентгенограмме исходной четырехкомпонентной шихты (рис.9а) четко проявляются линии мусковита, дистена, биотита, соды, флюорита и кварца. При спекании в результате взаимодействия составных частей шихты образуются $Na_2O \cdot Al_2O_3$ (алюминат натрия); NaF ; $2CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2$; и $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, линии которых четко проявляются на штрихрентгенограмме спека (рис.9б).

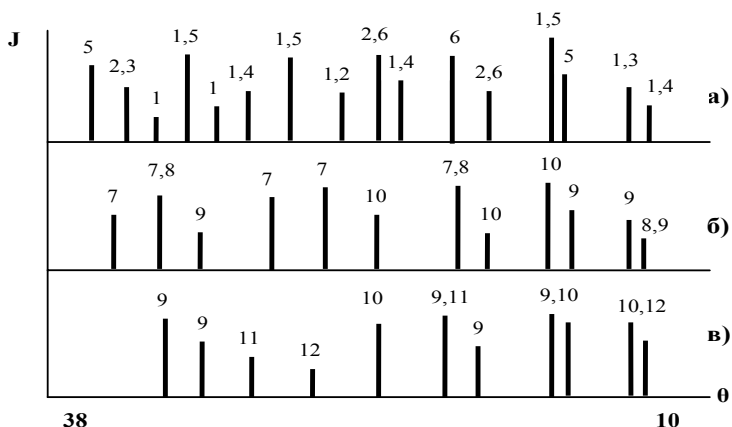


Рис.9. Штрихрентгенограммы: а) четырехкомпонентной шихты, б) спека, полученного из четырехкомпонентной шихты при оптимальных условиях; в) твердого осадка после выщелачивания. 1–мусковит ($KAl[OH]_2\{AlSi_3O_{10}\}$); 2–дистен $Al_2O[SiO_4]$; 3–биотит ($K(Fe..Mg)_3[OH]_2(Al,Fe)Si_3O_{10}$); 4–кварц (SiO_2); 5–флюорит (CaF_2); 6–кальцинированная сода (Na_2CO_3); 7– $Na_2O \cdot Al_2O_3$; 8– Na_2F ; 9– $CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2$; 10– $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; 11– $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$; 12– $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$.

2.4. Кинетика спекания шихты

Кинетика процесса спекания при оптимальном составе шихты в интервале температур $650-950^\circ C$ исследовалась в изотермических условиях выдержкой шихты в муфельной печи в интервале 10-50 мин. Полученный спек измельчали и выщелачивали щелочным раствором по стандартной методике.

На основании полученных данных строили кинетические кривые, которые показаны на рис.10. С увеличением температуры и продолжительности спекания, степень извлечения Al_2O_3 возрастает. Кинетические кривые до $800^\circ C$ имеют практически прямолинейный характер, а при $850^\circ C$ - вначале

прямолинейный, а затем параболический. Максимальное извлечение Al_2O_3 наблюдается при продолжительности обжига 50 мин.

Для описания полученных кинетических кривых применяли топокинетическое уравнение Колмогорова-Ерофеева:

$$1 - \alpha = e^{-k\tau}, \quad (15)$$

где: α - степень извлечения компонентов по времени τ , k - константа, n - параметр, зависящий от формы ядра частицы.

Значение константы скорости находили по уравнению Саковича:

$$K = nk^{1/n}, \quad (16)$$

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

В дважды логарифмированном виде уравнение Колмогорова-Ерофеева представляет уравнение прямой $\ln[-\ln(1-\alpha)] = n\ln\tau + \ln k$. Прямая, построенная в координатах $\ln\tau - \ln[-\ln(1-\alpha)]$, отсекает на оси ординат отрезок, соответствующий $\ln k$, а тангенс угла ее наклона равен значению кинетического параметра n .

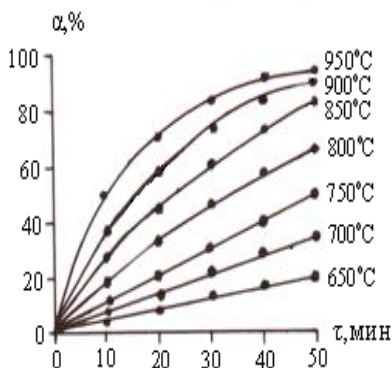


Рис. 10. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от продолжительности спекания при различных температурах.

Зависимость в координатах $\lg[\lg(1-\alpha)]$ от $\lg\tau$ (рис.11) представляет собой прямую линию, что удовлетворяет условию применимости указанного уравнения. При этом значение $n < 1$. Такое значение n в реакциях спекания шихты свидетельствует о том, что процесс протекает в кинетической области.

Для нахождения энергии активации и более точного определения области протекания процесса построен график зависимости логарифма средних значений констант скорости реакции от обратной температуры (рис.11б), он дает прямую линию, по тангенсу угла наклона которой рассчитывали значение энергии активации:

$$E = 2,3 \cdot R \cdot /tg\alpha / \cdot \xi, \quad (17)$$

где: R - универсальная газовая постоянная; α - угол наклона прямой линии; ξ - отношение масштаба по оси абсцисс к масштабу по оси ординат; $E = 45,72$ кДж/моль.

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

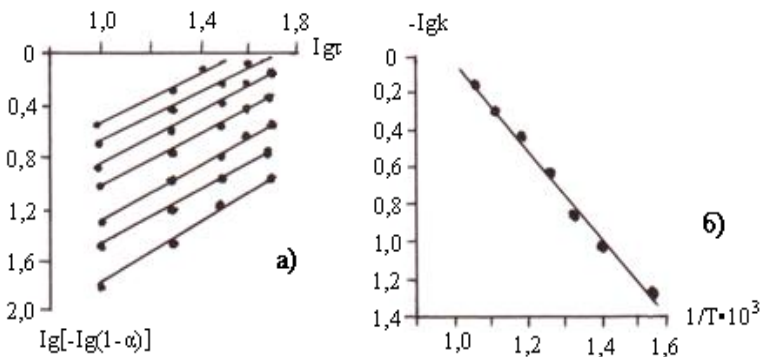


Рис. 11. Зависимость $\lg [\lg (1-\alpha)]$ от lgt (а) и $\lg K$ от величины обратной абсолютной температуры (б).

2.5. Выщелачивание алюминатно-фторидного спека

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

Как следует из результатов исследований по изучению влияния различных факторов выщелачивания на степень извлечения глинозема (табл.4), с повышением температуры от 20 до 90°C степень извлечения глинозема монотонно возрастает, достигая 93,6% при 96°C. С увеличением продолжительности выщелачивания спека до 120 минут степень извлечения глинозема возрастает до 93,4%, а затем снижается вследствие взаимодействия силиката натрия с алюминатом натрия с образованием нерастворимого гидроалюмосиликата натрия.

Как видно из табл.4, наиболее благоприятным режимом процесса является: концентрация раствора - 100 г/л NaOH, температура – 96°C, Т:Ж=1:4, при продолжительность выщелачивания - 120 мин. При этом степень извлечения Al_2O_3 достигает 93,6%.

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

На рентгенограмме спека (рис.9б) четко проявляются линии $Na_2O \cdot Al_2O_3$; $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$; $CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и NaF. Отсутствие линий

алюмината натрия на рентгенограмме нерастворимого осадка (рис.9в) свидетельствует о переходе алюмината натрия в раствор.

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

Таблица 4

Влияние различных факторов выщелачивания на степень извлечения Al_2O_3

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

2.6. Обескремнивание и карбонизация алюминатно-фторидного раствора

Алюминатно-фторидный раствор после выщелачивания значительно загрязнен кремнеземом. Содержание SiO_2 в криолит-глиноземном концентрате негативно влияет на качество получаемого алюминия, поэтому необходимой предварительной стадией перед карбонизацией является обескремнивание алюминатно-фторидного раствора. С этой целью раствор нагревался до температуры $70-80^{\circ}C$ и выдерживался в течение 2-3 часов. В результате выпадения в осадок гидроалюмосиликата натрия содержание кремнезема в растворе снижалось до 0,2 г/л.

С целью нахождения оптимального режима осуществления процесса карбонизации, было проведено исследование влияния температуры и продолжительности процесса на степень извлечения полезных компонентов. Процесс изучался в термостатированном реакторе барботированием через раствор CO_2 при расходе 15 л/мин.

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

2.7. Термическая обработка криолит-гидрагиллитового осадка

Содержание воды в криолит-гидрагиллитовой смеси, полученной после фильтрации пульпы, составляет 35-45%. Согласно технологическому регламенту производства алюминия, содержание воды в основных сырьевых материалах более 1,5 мас% недопустимо в связи с протеканием термогидролиза фторсолей в процессе электролиза. Учитывая это, были проведены исследования для определения оптимальных условий термопрокалки криолит-гидрагиллитовой смеси в изотермических условиях. С этой целью образцы продуктов выдерживались при заданной температуре в течение необходимого времени, затем охлаждались в эксикаторе и по потере массы определялся процент испарившейся воды.

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

Наличие линий бемита на штрихрентгенограмме криолит-гидрагиллитовой смеси, прокаленной при 300⁰С в течение двух часов, и линий γ -Al₂O₃ на штрихрентгенограмме этой смеси, прокаленной при 600⁰С в течение 1 часа подтверждает протекание вышеуказанных процессов (рис.12).

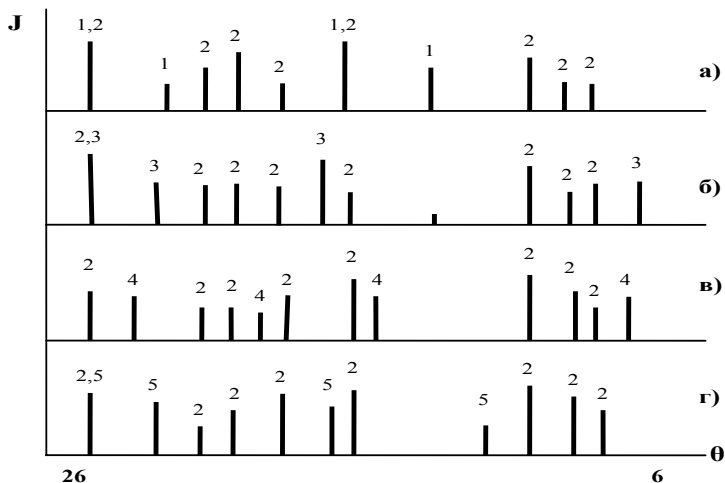


Рис. 12. Штрихрентгенограммы криолит-гидрагиллитовой смеси после термопрокалки: а) при 110⁰С в течение 2 ч; б) при 300⁰С в течение 1 ч; в) при 600⁰С в течение 1 ч; г) при 750⁰С в течение 1 ч.

1- гидрагиллит; 2 - криолит; 3 - бемит; 4 - γ -Al₂O₃; 5 - α -Al₂O₃.

3. РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПИАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПЕРЕРАБОТКИ МЕСТНОГО АЛЮМОФТОРСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

3.1. Принципиальная технологическая схема переработки алюминиевого сырья – ставролит-сланцевидных сланцев кислотным способом

На основе проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема получения глинозема и строительных материалов кислотным способом (рис.13).

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

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

- после отделения алюминия от железа и других примесей по известным методам,

- возможно также получение металлургического глинозема;

- твердый остаток после кислотного разложения, представляющий собой оксиды кремнезема, можно использовать в производстве строительных материалов.



Рис.13. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки ставролит-сланцевидных сланцев кислотным методом.

3.2. Принципиальная технологическая схема получения глинозема и криолит-глиноземного концентрата из алюмофторкальцийсодержащего сырья спекательным способом

На основании проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема получения глинозема и криолит-глиноземного концентрата из местного алюмокальцийфторсодержащего сырья способом спекания, представленная на рис.14.

Шихту, составленную из ставролит-сланцев, кальцинированной соды и известняка (вариант А), после измельчения сырья до размера частиц 0,5мм и смешивания, спекают в печи при температуре 1000-1100°С в течение 120 мин. Полученный спек, содержащий алюминат натрия, направляют на измельчение до размера частиц 1,0 мм и на выщелачивание.

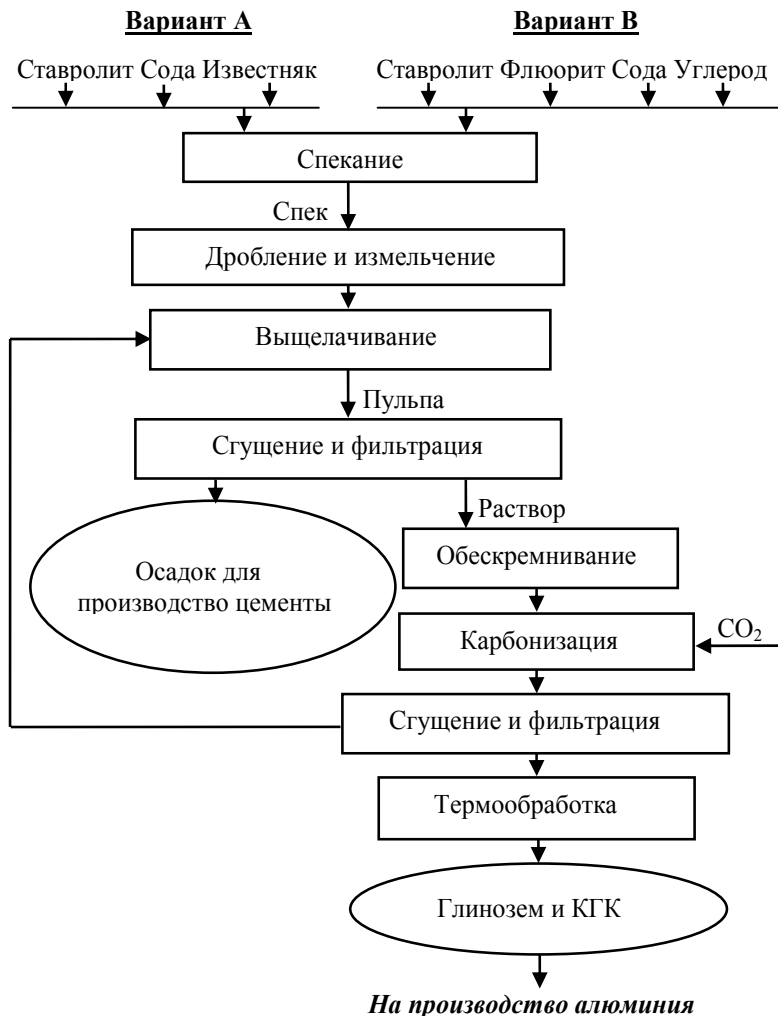


Рис. 14. Принципиальная технологическая схема получения глинозема, криолит-глиноземного концентрата и клинкера из местного алюмокальцийфторсодержащего сырья способом спекания.

Выщелачивание спека в непрерывном процессе ведут маточным оборотным щелочным раствором. Для первоначального же цикла употребляют раствор свежего едкого натрия с концентрацией 80-100 г/л. При выщелачивании спека в раствор переходят алюминат натрия и некоторое количество кремнезема. Оптимальные условия выщелачивания: температура – 96°C, продолжительность – 120 мин, соотношение Ж:Т = 4:1.

Шихту, составленную из ставролит-слюдистых сланцев, флюорита, кальцинированной соды и углерода (вариант В), после измельчения до размера частиц менее 0,5 мм и смешивания, спекают в муфельной печи при температуре 900-950°C в течение 45-50 минут. Полученный спек, содержащий алюминат и фторид натрия, направляют на измельчение до размера частиц менее 1,0 мм и выщелачивание. Выщелачивание спека аналогично варианту-А

После выщелачивания пульпу направляют на сгущение и фильтрацию. В осадке, содержащем кальций-железо-алюминиевый силикат ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$), содержится: CaO – 62,7%; SiO_2 – 22,87%; Al_2O_3 – 4,46% и Fe_2O_3 – 3,097%. Этот состав соответствует химическому составу портландцементного клинкера согласно ГОСТу и может быть рекомендован для производства клинкера.

Алюминатно-фторидный раствор с целью обескремнивания нагревают до температуры 96°C в течение 120 минут. Выпавший в осадок гидроалюмосиликат натрия отделяют фильтрованием пульпы, а алюминатно-фторидный раствор направляют на процесс карбонизации.

Карбонизация алюминатных растворов осуществляется барботированием через раствор смеси газов, содержащих CO_2 для выделения в осадок гидроксида алюминия. После сгущения и фильтрации белый осадок поступает на термообработку при температуре 600°C в течение 45 минут. Содовый раствор каустифицируют путем обработки гашеной известью и возвращают на процесс выщелачивания. Полученный криолит-глиноземный концентрат, содержащий до 25% свободного глинозема, может быть использован в качестве дополнительного сырья в производстве алюминия электролизом.

ВЫВОДЫ

1. Физико-химическими методами установлены химический и минералогический составы алюминийсодержащего сырья – ставролит-слюдистого сланца.
2. Изучены условия взаимодействия ставролит-слюдистого сланца с соляной кислотой. Найдены оптимальные условия кислотного разложения ставролит-слюдистого сланца с получением хлористого алюминия.
3. Изучена кинетика процесса солянокислотного разложения алюминийсодержащего сырья - ставролит-слюдистого сланца. Найдена кажущаяся энергия активации, которая составляет 38,80 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в смешанной диффузионно-кинетической области.
4. На основе физико-химических исследований выявлено массовое соотношение компонентов шихты:

$$m_{CaCO_3} : m_{Na_2CO_3} : m_{ставролит} = 1,0 : 1,5 : 1,0$$

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

Установлен оптимальный режим спекания шихты. Изучена кинетика процессов спекания и найдена кажущаяся энергия активации (45,72 кДж/моль), свидетельствующая о протекании процесса в кинетической области.

5. Установлены оптимальные параметры процессов выщелачивания спека, карбонизации алюминатно-фторидного раствора и термообработки криолит-гидрагиллитовой смеси. Разработана принципиальная технологическая схема получения криолит-глиноземного концентрата из местных сырьевых минералов.

Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях:

1. Мирзоев Б., Тураев С.С. Исследования по получению технического глинозема и побочных продуктов из ставролита // Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов, посвященной 800-летию поэта, великого мыслителя Мавлоно Джалолуддина Балхи и 16-й годовщине Независимости Республики Таджикистан. – Душанбе, – 2007. -С.105-107.
2. Мирзоев Б., Тураев С., Каюмов А., Табарова М., Маликоев Э. Получение коагулянтов для очистки воды из местных промышленных отходов // Материалы семинара-совещания «Наука - производству». – Душанбе, 2007. – С.7-10.
3. Мирзоев Б., Тураев С., Каюмов А., Табарова М. Разработка технологии получения новых коагулянтов для очистки воды из местного сырья и промышленных отходов // Материалы первой республиканской научно-практической конференции. – Чкаловск, 2007. – С. 162-164.

4. Тураев С.С., Мирзоев.Б., Рузиев Дж.Р. Физико-химическое изучение алюмофторидного спека //Материалы международной конференции «Наука и современное образование: проблемы и перспективы», посвященной 60-летию ТГНУ. – Душанбе, 2008.–С.123.
5. Тураев С.С., Мирзоев Б., Сафиев Х.С. Получение криолит-глиноземного концентрата из алюмофторсодержащих минералов // Материалы международной конференции «Наука и современное образование: проблемы и перспективы», посвященной 60-летию ТГНУ. – Душанбе, 2008. –С.159.
6. Тураев С.С., Мирзоев Б.М., Валиев Ю. Технология выделения тяжелой фракции ставролитового концентрата и исследование ее минералогического состава // Материалы VI Нумановских чтений. – Душанбе, 2009. –С.205-207.
7. Тураев С.С., Мирзоев Б. Технологические основы переработки местного алюминийсодержащего сырья кислотным способом // Вестник ТГНУ. - Душанбе, 2009. - № 1(49). –С.150-153.
8. Сафиев Х.С., Мирзоев Б., Тураев С.С. Исследование процесса получения технического глинозема и побочных продуктов способом спекания из минерала ставролита // Вестник ТГНУ. - Душанбе, 2009. -№ 1(49). –С.165-172.
9. Сафиев Х.С., Мирзоев Б., Тураев С.С. Кинетика процесса солянокислотного разложения ставролит-слюдистых сланцев // Доклады АН Республики Таджикистан. - Душанбе, 2009. - Т.52. - №10. –С.785-788.
10. Сафиев Х.С., Мирзоев Б., Тураев С.С. Кинетика процесса получения глинозема и побочных продуктов из ставролит-слюдистого сланца и кальцийфторсодержащего сырья // Доклады АН Республики Таджикистан. - Душанбе, 2009. - Т.52. - №11. –С.873-876.

Поступило в печать 28.05.2010. Подписано в печать
31.05.2010. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Гарнитура литературная. Печать офсетная.
Усл.печ.л.1,5. Тираж 100 экз. Заказ № 112

Отпечатано в типографии ООО «Эр-граф»
734036, г.Душанбе, ул.Р.Набиева 218.

