

На правах рукописи



РАДЖАБОВ Шухрат Холмуродович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИСТЫХ
СОЛЕЙ И ГЛИНОЗЕМА ИЗ ОТХОДОВ
ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ**

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 – 2015

Работа выполнена в лаборатории экологических исследований и переработки промышленных отходов Государственного учреждения «Научно-исследовательский институт металлургии» Государственного унитарного предприятия «Таджикская Алюминиевая Компания»

Научный руководитель: **Рузиев Джура Рахимназарович**
доктор технических наук

**Официальные
оппоненты:** **Шарифов Абдумумин**
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химическая технология неорганических материалов» Таджикского технического университета им. академика М.С.Осими

Хакимова Дильбар Кудратовна
кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры «Естественно-научных дисциплин» Душанбинского филиала Национального исследовательского технологического университета «Московского института стали и сплавов»

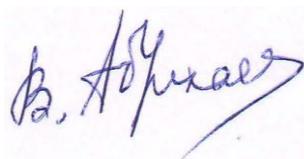
Ведущая организация: **Государственное научное учреждение «Научно-исследовательский институт промышленности»** Министерства промышленности и новых технологий Республики Таджикистан.

Защита состоится « » _____ 2015 г. в _____ часов
на заседании диссертационного совета Д 047.003.02 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 научной библиотеке Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан и на сайте Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан www.chemistry.tj

Автореферат разослан « _____ » _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Абулхаев В.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одними из основных компонентов для электролитического производства алюминия являются криолит и фторид алюминия. Согласно традиционной технологии, исходным сырьём для их производства являются плавиковый шпат (флюорит) и серная кислота.

Исходя из масштабов производства фтористых солей и сокращающихся запасов природного флюорита, во многих странах, производящих и потребляющих эти соли, ведется целенаправленный поиск альтернативных источников сырья для их производства. Одним из наиболее перспективных направлений исследований в этой области является получение плавиковой кислоты и её солей из фторсодержащих отходов алюминиевого производства, которые, занимая значительные производственные площади, негативно влияют на состояние окружающей среды.

Учитывая значительный объём твердых фторсодержащих отходов, хранящихся на свалке твердых отходов (СТО) и шламовых полях Государственного унитарного предприятия «Таджикская Алюминиевая Компания» (ГУП «ТАЛКО»), а также принимая во внимание строительство криолитового завода в г. Яван, разработка способов получения плавиковой кислоты и её солей с использованием этих отходов представляет для ГУП «ТАЛКО» не только большой экономический интерес, но и является актуальной экологической задачей.

В связи с этим изучение физико-химических и технологических основ кислотного разложения твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминиевой промышленности является актуальной задачей.

Целью работы является исследование физико-химических и технологических основ кислотного разложения твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов ГУП «ТАЛКО», а также разработка принципиальной технологической схемы получения глинозема и фтористых солей.

Работа включает решение **следующих основных задач:**

- определение химического и минералогического составов твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминиевой промышленности;
- расчет термодинамических показателей процессов, протекающих при кислотном разложении твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминиевой промышленности;
- исследование зависимости выхода фторсолей от режима кислотного разложения твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминиевой промышленности;
- физико-химический анализ исходных материалов и образующихся в ходе их переработки продуктов;
- определение технологических параметров переработки твердого остатка, образующегося после сернокислотного разложения;

- разработка комплексной принципиальной технологической схемы получения криолита, фторида алюминия и глинозема из фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминиевой промышленности.

Научная новизна. Выявлен химизм процессов получения криолита, фторида алюминия и глинозема из фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминиевой промышленности кислотным способом. Разработана принципиальная технологическая схема получения криолита, фторида алюминия и глинозема из фтор- и глиноземсодержащих отходов.

Практическая ценность работы. На основе проведенных исследований разработана технологическая схема переработки фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминиевой промышленности с получением криолита, фторида алюминия и глинозема с их использованием в качестве сырья в электролизном производстве. Это позволит последовательно переработать хранящиеся на свалке твердые отходы ГУП «ТалКо», уменьшить расход ввозимых фтористых солей и глинозема, улучшить экологическую обстановку в регионе, а также снизить себестоимость производимого алюминия.

На защиту выносятся:

- результаты исследований физико-химического состава и свойств фтор- и глиноземсодержащих отходов из свалки твердых отходов, некондиционной криолит-глиноземной смеси (КГС) ГУП «ТалКо» и продуктов их переработки;

- результаты исследований процесса кислотного разложения твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов ГУП «ТалКо»;

- принципиальная технологическая схема комплексной переработки фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминиевой промышленности.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены на V-ой международной и республиканской научно-практических конференциях «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствование технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ» Таджикского технического университета (ТТУ) им. ак. М. С. Осими (г. Душанбе, 2011), конференциях, посвященных 20-летию Государственной независимости Республики Таджикистан, 50-летию образования «Механико-технологического факультета» и 20-летию кафедры «Безопасности, жизнедеятельности и экологии» ТТУ им. ак. М. С. Осими (г. Душанбе, 2011), конференции «Инновационные технологии, глобализация и диалог цивилизаций» Технологического университета Таджикистана (г. Душанбе, 2011), конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана» Таджикского национального университета, кафедра прикладной химии, 28-29 октября (г. Душанбе-2013), конференции «Комплексная переработка местного сырья и промышленных отходов».- Научно-исследовательского института Таджикского национального университета, 6-7 декабря (г. Душанбе-2013), конференции «Современные проблемы естественных и социально гуманитарных наук», посвященной 10-летию Научно-исследовательского института Таджикского национального университета, 28-29 ноября (г. Душанбе-2014)

Публикации. По теме диссертации опубликованы 4 статьи в рецензируемых журналах, которые входят в перечень ВАК РФ, и 9 публикаций в материалах международных, республиканских научно-практических конференциях, получены 2 патента Республики Таджикистан на изобретение.

Вклад автора заключается в подборе и анализе научной литературы по теме диссертации, 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. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов. Изложена на 102 страницах компьютерного набора, иллюстрирована 22 рисунками и содержит 7 таблиц. Список литературы включает 115 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе рассматриваются имеющиеся в литературе данные о путях и способах утилизации отходов производства алюминия и на основании этого намечены направления собственных исследований.

Во второй главе приведены результаты физико-химических и технологических основ кислотного разложения твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминиевого производства.

В третьей главе изучены физико-химические и технологические основы переработки твердого остатка после сернокислотного разложения отходов и разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия.

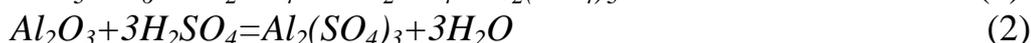
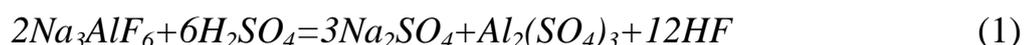
1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ФТОР- И ГЛИНОЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

1.1. Термодинамический анализ процесса сернокислотного разложения фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия

Одним из перспективных направлений переработки твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия является их сернокислотное разложение с получением плавиковой кислоты.

Твердые отходы ГУП «ТАЛКО» содержат от 11 до 32 мас% фтора, который, согласно данным рентгенофазового анализа, представлен в этих отходах криолитом, фторидами алюминия, натрия, кальция и магния.

При сернокислотном разложении отходов возможно протекание следующих реакций:



С целью выяснения возможности протекания этих реакций в интервале температур 298-500 К был осуществлен термодинамический анализ изменения свободной энергии Гиббса и рассчитаны константы равновесия реакций.

Таким образом, все исследуемые реакции, протекающие при кислотном разложении фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия, могут быть осуществлены со значительным энергетическим эффектом при температурах свыше 460К (187°С).

1.2. Технология получения криолита и фторида алюминия из некондиционного криолит-глиноземного концентрата кислотным способом

При производстве фтористых солей из фторсодержащих отходов наибольший интерес представляют угольная электролитная пена и мелкая фракция отсева свалки твердых отходов, содержащих в среднем до 25-30 мас% фтора.

Однако, учитывая то, что в процессе производства криолит-глиноземного концентрата (КГК) обжигом накопилось более 2 тыс. тонн некондиционного КГК, в первую очередь была поставлена задача получения фтористоводородной кислоты из этого сырья.

С этой целью пробы некондиционного КГК измельчали, просеивали и фракцию менее 0,1 мм смешивали с концентрированной серной кислотой (92 мас%) в соотношении Ж:Т = 3:1; 4:1 и 5:1, затем нагревали при температуре 100, 200 и 300°С в течение 30, 60, 120 и 180 мин.

В результате взаимодействия концентрированной серной кислоты с фторосолями, содержащимися в отходах, происходит разложение солей по возможным уравнениям реакций (1,4-6).

При этом также происходит частичное разложение серной кислоты и испарение воды. Для поглощения выделяющегося фтористого водорода продуктивный газ пропускали через воду. Затем осаждением фтора хлоридом магния рассчитывалась степень извлечения фтора из фтористых солей.

Исследована зависимость степени извлечения фтора от различных факторов: продолжительности процесса, температуры, концентрации серной кислоты и соотношения Ж:Т.

Как видно из рис.1, наиболее рациональными условиями разложения являются: $C_{H_2SO_4} = 92$ мас%; Ж:Т = 4÷1; $t = 300^\circ\text{C}$; $\tau = 30$ мин. При этом степень извлечения фтора достигает 92 мас%.

Увеличение продолжительности процесса более 30 мин. (рис.1а) приводит к незначительному росту степени извлечения (0.3%), но при этом расход энергии неадекватно повышается.

При увеличении температуры выше 300°C (рис.1б) степень извлечения фтора возрастает, но вследствие повышения скорости разложения серной кислоты продуктивный газ загрязняется оксидами серы.

Влияние концентрации серной кислоты на степень извлечения фтора представлено на рис.1в. Как видно из рис. 1в при увеличении концентрации кислоты монотонно возрастает степень извлечения фтора.

При соотношении Ж:Т менее 4:1 происходит загустевание реакционной массы (рис.1г), что приводит к снижению скорости диффузии ионов водорода кислоты вглубь твердой фазы, а увеличение соотношения Ж:Т более 5:1 повышает скорость реакции, но при этом существенно возрастает расход серной кислоты.

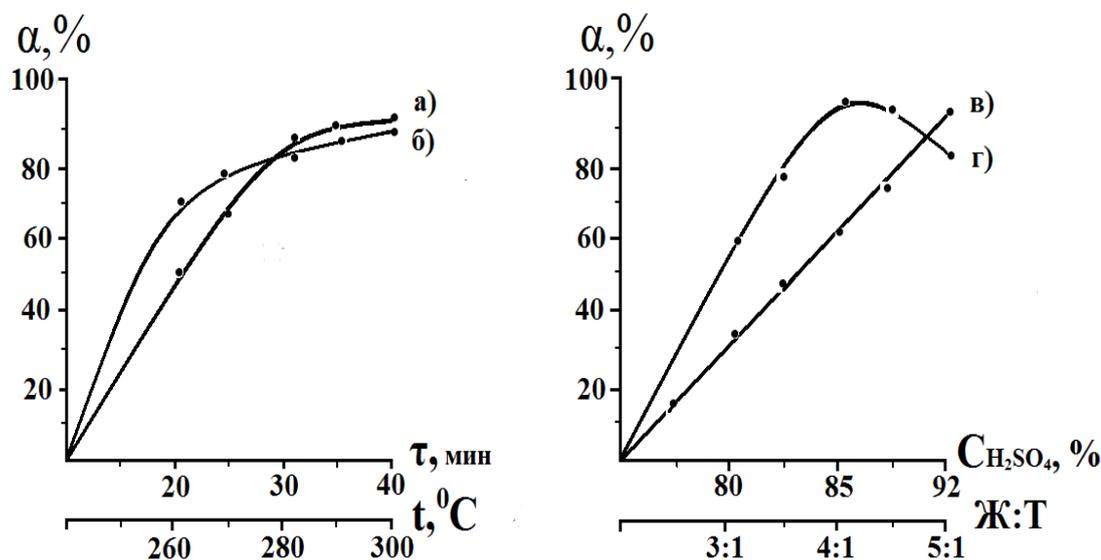


Рисунок 1 - Зависимость степени извлечения фтора от продолжительности процесса (а), температуры (б), концентрации серной кислоты (в) и соотношения Ж:Т (г).

1.3. Технология сернокислотного разложения мелкой фракции свалки твердых отходов алюминиевой промышленности

Фтор- и глиноземсодержащие отходы содержат большие количества таких ценных компонентов, как криолит, глинозем и фторид натрия, которые при кислотном разложении можно использовать в качестве добавочного сырья для электролизных ванн.

Содержание фтора в составе мелкой фракции свалки твердых отходов в среднем составляет 22,9-27,1%, и при кислотном разложении можно получить соли сульфатов и фтористого водорода.

С целью получения фтористых солей из мелкой фракции свалки твердых отходов, пробы дробились до размера частиц 0,1-0,5 мм и подвергались серноокислотному разложению.

Исследование влияния температуры разложения отходов в интервале температур 140-220°C при стехиометрическом соотношении компонентов в шихте показало (рис. 2а), что с увеличением температуры степень извлечения фтора параболический возрастает и достигает 97,4% при температуре 210°C. При этой температуре максимальная степень извлечения фтора (97,6%) достигается при продолжительности процесса 40 мин (рис. 2б).

Исследование влияния концентрации серной кислоты на степень извлечения фтора показало (рис. 2в), что с ростом концентрации кислоты степень извлечения фтора плавно возрастает и достигает максимального значения (97,9%) при концентрации серной кислоты равной 93 мас.%.

Исследование влияния соотношения Ж:Т на степень извлечения фтора (рис. 2г) показало, что при увеличении содержания жидкой фазы в пульпе вначале до соотношения Ж:Т = 1:1 степень извлечения фтора увеличивается до 97,3%.

На основании выполненных исследований определены следующие рациональные условия процесса кислотного разложения: температура – 190-210°C; длительность процесса - 30 мин; концентрация H_2SO_4 - 90-93% и отношение Ж:Т = 1:1, при этом степень извлечения фтора достигает 97,6%

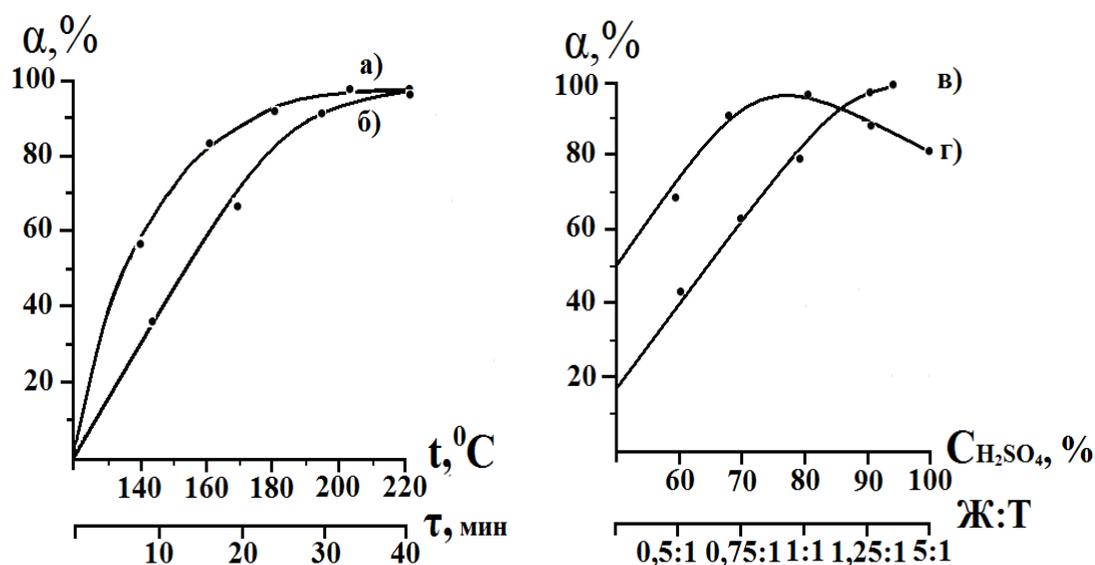


Рисунок 2 - Зависимость степени извлечения фтора от температуры (а), продолжительности процесса (б), концентрации кислоты (в) и соотношения Ж:Т кислотного разложения (г).

1.4. Кинетика процесса серноокислотного разложения твердых фторсодержащих отходов производства алюминия

Кинетика серноокислотного разложения твердых фторсодержащих отходов исследовалась в реакторе из нержавеющей стали с углеграфитовой фу-

теровкой при взаимодействии 92 мас.% серной кислоты, при соотношении Ж:Т = 1:1, в интервале температур 110-190°С (рис.3) в течение 5-30 мин. Степень извлечения фтора определялась исходя из массы фторида магния, который осаждался при пропускании выделяющегося фтористого водорода через раствор хлорида магния.

Как видно из рис.3, кинетические кривые до 150°С имеют практически прямолинейный характер, а при 170-190°С вначале прямолинейный, затем параболический характер. Эти кинетические кривые хорошо описываются уравнением первого порядка:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(1 - \alpha) \quad (7)$$

где: α – степень извлечения фтора; τ – время, мин; k – константа скорости реакции, мин⁻¹.

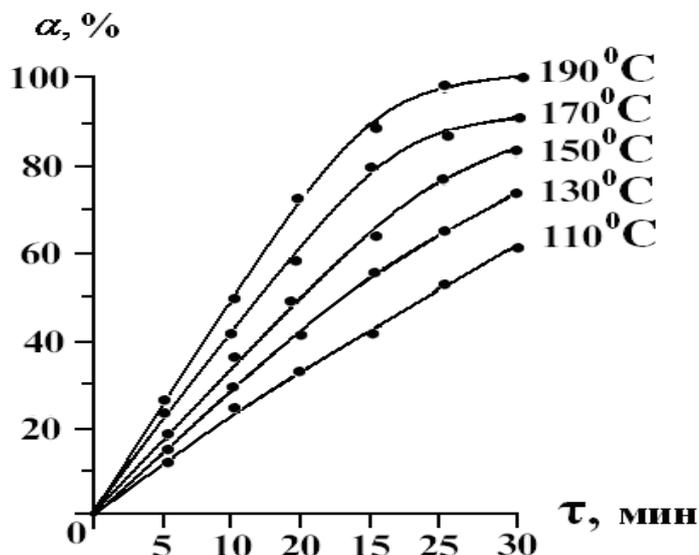


Рисунок 3 - Зависимость степени извлечения фтора от времени при различных температурах разложения.

После несложных математических преобразований уравнение (7) может быть представлено в виде:

$$\lg \frac{1}{1 - \alpha} = \frac{k\tau}{2,303}$$

На графике зависимости $\lg \frac{1}{1 - \alpha}$ от времени (рис.4а) полученные прямые имеют отрицательный наклон, равный $k/2.303$. На основе обработки этих кривых были рассчитаны значения констант скоростей в исследуемом интервале температур.

Зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{или:} \quad \lg k = \lg k_0 - \frac{E}{2,303RT}, \quad (8)$$

где: k – константа скорости реакции;
 k_0 – предэкспоненциальный множитель;
 E – кажущаяся энергия активации, кДж/моль;
 R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·град;
 T – абсолютная температура, К.

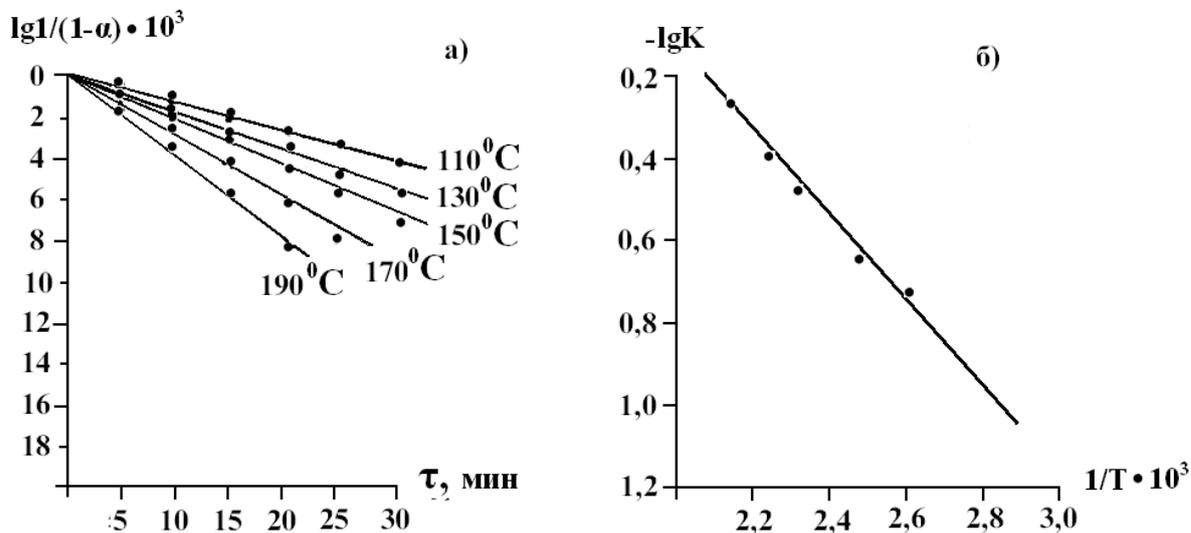


Рисунок 4 - Зависимости: а) $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени; б) $\lg k$ от обратной абсолютной температуры.

На графике зависимости $\lg k$ от $1/T$ (рис.4б) почти все экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую линию, по тангенсу угла наклона которой была определена кажущаяся энергия активации. Величина рассчитанной энергии активации (22.4 кДж/моль) свидетельствует о протекании процесса в смешанной (преимущественно диффузионной) области. Этот вывод подтверждается зависимостью скорости реакции от размера частиц, перемешивания и температуры.

Исходя из вычисленного значения энергии активации, по формуле

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

были рассчитаны величины предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса, которые вместе со значениями констант скоростей в исследуемом интервале температур представлены в таблице.

Таблица

Значения констант скоростей и предэкспоненциального множителя при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	383	403	423	443	463
$k \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	2.73	3.77	5.15	6.58	9.11
$k_0 \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	8.23	10.89	14.21	17.30	22.77

Значения кинетических характеристик раскрывают механизм протекания процесса сернокислотного разложения твёрдых фторсодержащих отходов производства алюминия и дают возможность выбора рационального режима его осуществления.

1.5. Рентгенофазовые исследования исходного сырья, продуктов его переработки и твердого остатка, образующегося после сернокислотного разложения

С целью изучения минералогического состава исходного сырья и конечных продуктов процесса, направления и механизма протекания реакций был проведен рентгенофазовый анализ некондиционного КГК, мелкой фракции свалки твердых отходов, продукта, полученного при осаждении фтора, и твердого остатка, образующегося в результате кислотного разложения исходного сырья (рис.5).

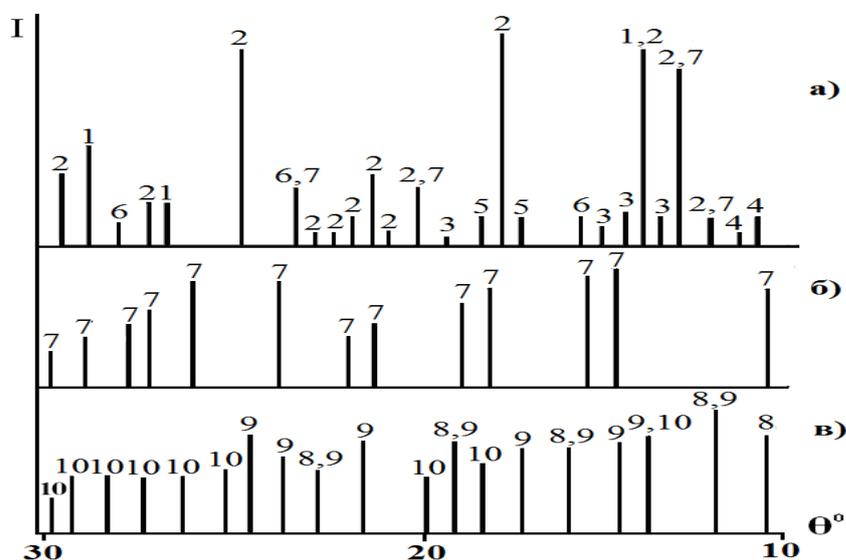


Рисунок 5 - Штрихрентгенограммы: а) некондиционного КГК; б) продукта, полученного при осаждении фтора и в) твердого остатка после кислотного разложения: 1– Al_2O_3 ; 2 – Na_3AlF_6 ; 3 – C; 4 – SiO_2 ; 5 – FeOOH ; 6 – CaF_2 ; 7 – MgF_2 ; 8 – квасцы натриеые ($\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$); 9 – алуноген ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$); 10 – гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Как видно из штрихрентгенограммы некондиционного КГК (рис.5а), основными компонентами его являются: криолит, глинозем и в меньших количествах в нем содержатся гётит (FeOOH), кварц (SiO_2), фторид магния (MgF_2) и фторид кальция (CaF_2).

На штрихрентгенограмме осадка, полученного при осаждении фтора (рис.5б), присутствуют только линии селлаита (MgF_2), что указывает на полноту разложения фторсодержащих компонентов с образованием фтористоводородной кислоты.

Штрихрентгенограмма твердого остатка после кислотного разложения (рис.5в) характеризуется отсутствием линий криолита, глинозема, флюорита, фтористого магния и появлением новых линий алюмонатриевых квасцов, алуногена и гипса, что также свидетельствует о полноте протекания процесса их разложения.

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДОГО ОСТАТКА ПОСЛЕ СЕРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОТХОДОВ И РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФТОР- И ГЛИНОЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

2.1. Получение глинозема водной обработкой твердого остатка после сернокислотного разложения

Исследовано получение глинозема водной обработкой твердого остатка после сернокислотного разложения. В твердом остатке, согласно протеканию химической реакции сернокислотного разложения, содержится (мас%): $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - 30.78; Al_2O_3 - 4.64; С - 10; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - 47.6; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - 4.16; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 1.5 и MgSO_4 - 1.01.

Как видно из химического состава твердого остатка, содержание сульфата алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) равно 30,78 мас%. Поэтому для установления оптимальных условий извлечения солей сульфата алюминия из проб этих отходов был проведен цикл исследований по изучению зависимости степени извлечения водорастворимых солей от различных факторов: температуры, продолжительности процесса и отношения твердой фазы к жидкой. По водорастворимому сульфату алюминия рассчитывалась степень извлечения глинозема.

Влияние температуры процесса выщелачивания на степень извлечения Al_2O_3 приведено на рис.6. Как видно из рис.6а, температура процесса обработки играет важную роль в извлечении Al_2O_3 из состава твердого остатка. При повышении температуры от 25 до 95°C степень извлечения глинозема возрастает с 18,5 до 79,6%.

С увеличением продолжительности водной обработки твердого остатка до 45 минут, степень извлечения Al_2O_3 возрастает до 79,3%, а затем остается неизменной (рис.6б).

Было также изучено влияние соотношения твердой фазы к жидкой в пульпе (Ж:Т) на степень извлечения Al_2O_3 (рис.6в). Результаты свидетельствуют, что степень извлечения Al_2O_3 в начале процесса возрастает до 78,6%, а затем практически не меняется.

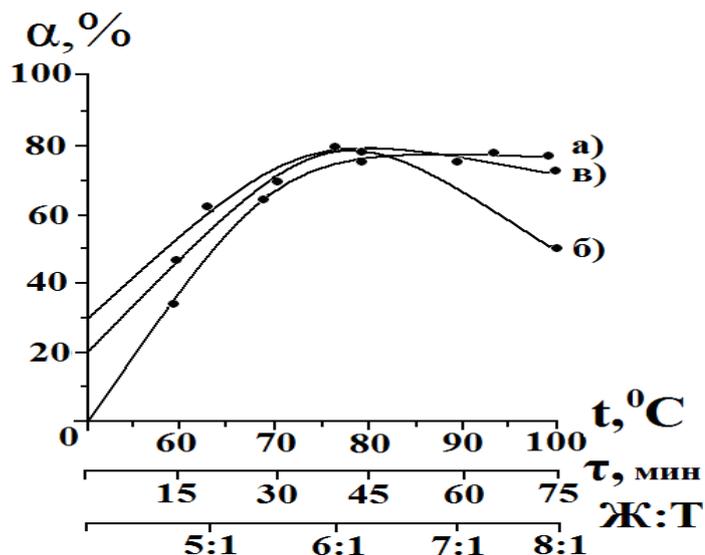
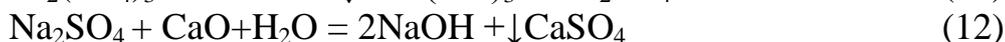
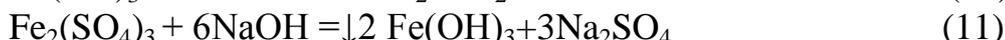
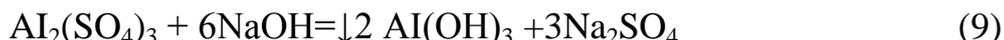


Рисунок 6 - Зависимость степени извлечения глинозема от температуры (а), продолжительности процесса (б) и соотношения Ж:Т водной обработки (в).

2.2. Известково-щелочная и содо-щелочная обработка полученного сульфат алюмосодержащего раствора образующегося, водной обработкой твердого остатка после сернокислотного разложения

Более глубоко нами исследованы отдельные стадии разработанной технологической схемы. Были изучены известково-щелочной и содо-щелочной способы обработки твердого остатка, образующегося в результате сернокислотного разложения фтор- и глиноземсодержащих отходов.

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



В результате протекания реакций (9-10) происходит переход сульфата алюминия в алюминат натрия, который остается в растворе, а в осадке, согласно реакций (11-12), остаются гидроксид железа и сульфат кальция. С целью установления оптимальных условий известково-щелочной обработки сульфатсодержащего раствора было изучено влияние следующих параметров: концентрации и объема добавляемого к сульфатсодержащему раствору гидроксида натрия, а также массы гашеной извести.

Как видно из рис.7а, при увеличении концентрации раствора гидроксида натрия (объем 20 мл), добавляемого к сульфатсодержащему раствору (объем 50 мл), степень извлечения Al_2O_3 из раствора в виде алюмината натрия плавно возрастает и достигает максимального значения (96,9%) при концентрации раствора NaOH – 100 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации раство-

ра NaOH существенно не влияет на степень извлечения Al_2O_3 и приводит к избыточному расходу NaOH.

Увеличение объема 10%-ного раствора NaOH (100г/л), добавляемого к сульфатсодержащему раствору (50мл), вначале приводит к повышению степени извлечения Al_2O_3 , а затем существенно не влияет на эффективность процесса (рис.7б).

Как видно из рис.7в, увеличение массы CaO, добавляемого к сульфатсодержащему раствору (50мл), вначале приводит к повышению степени десульфатизации раствора, затем изменяет ее незначительно, но снижает степень извлечения Al_2O_3 вследствие образования нерастворимых кальциевых алюмосиликатов.

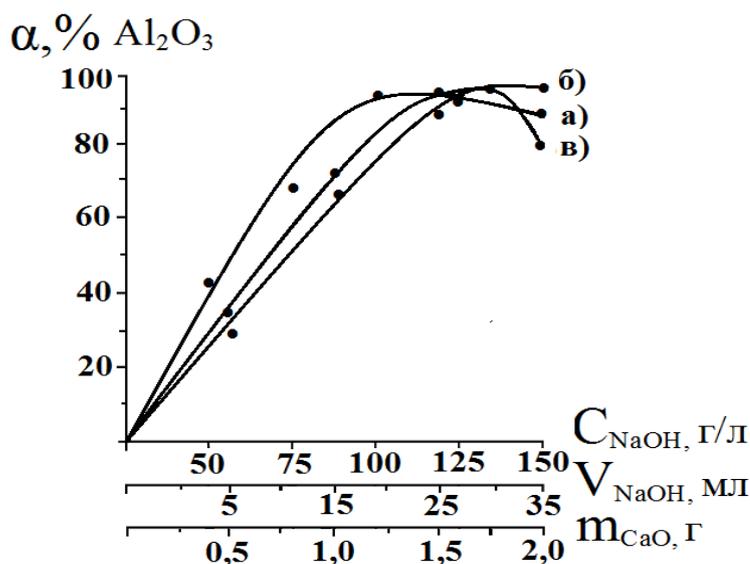


Рисунок 7 - Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от концентрации (а), объема раствора NaOH (б) и массы CaO (в), добавляемых к сульфатсодержащему раствору.

При содо-щелочной обработке сульфатсодержащего раствора, образующегося после водной обработки твердого остатка, возможно протекание следующих химических реакций:



Исследование влияния концентрации и расхода кальцинированной соды на степень осаждения $Al(OH)_3$ (рис.8 а, б.) и $Fe(OH)_3$ (рис.8 в, г.) показало, что при увеличении концентрации объема раствора кальцинированной соды, добавляемой к сульфатсодержащему раствору, степень осаждения $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ вначале плавно повышаются, а затем незначительно уменьшается (рис.8). Это, очевидно, связано с частичным растворением гидроксидов в щелочной среде.

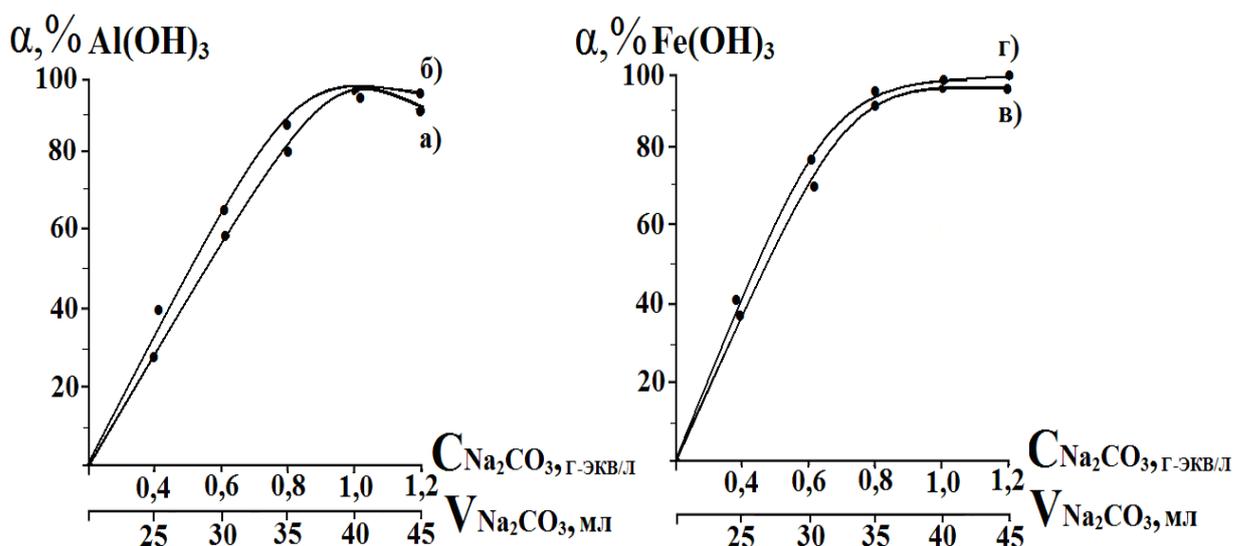


Рисунок 8 - Зависимость степени осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ от концентрации (а) и объема раствора Na_2CO_3 (б), добавляемого к сульфатсодержащему раствору.

С целью извлечения алюминия выпавший осадок смеси гидроксидов алюминия и железа подвергался выщелачиванию раствором гидроксида натрия различных концентраций и объемов (рис.9). Как видно из рис.9, при увеличении концентрации и объема раствора NaOH степень извлечения Al_2O_3 из осадка вначале резко возрастает, а затем изменяется незначительно, что свидетельствует о достижении оптимального режима выщелачивания.

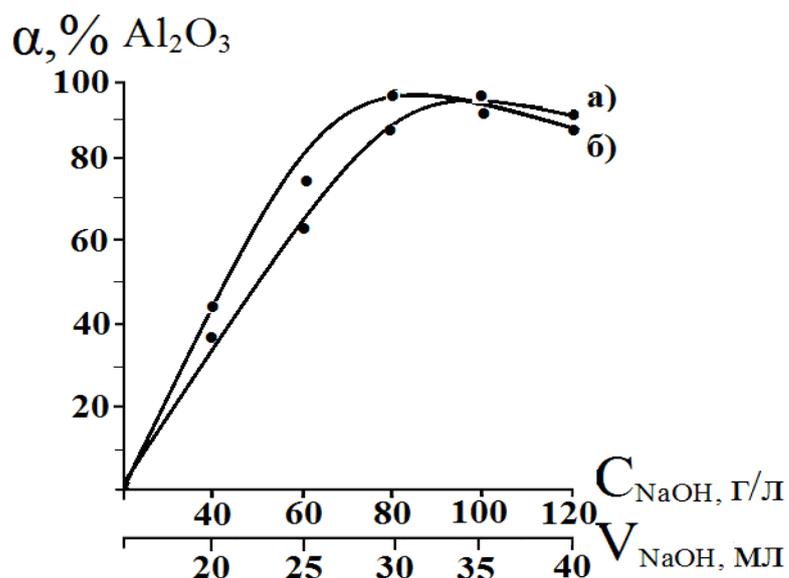


Рисунок 9 - Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от концентрации (а) и объема (б) раствора NaOH , добавляемого к осадку.

Следовательно, оптимальными условиями извлечения Al_2O_3 из смеси осадков, выпавших из 50 мл сульфатсодержащего раствора, являются: кон-

центрация раствора NaOH – 100 г/л, объем раствора NaOH – 30 мл. При этом степень извлечения Al_2O_3 из осадка достигает 95,86%.

2.3. Карбонизация алюминатного раствора и кальцинация гидроксида алюминия

Для нахождения оптимального режима осуществления процесса карбонизации было проведено исследование влияния температуры, продолжительности процесса и расхода CO_2 на степень извлечения гидраргиллита (рис.10).

Было установлено, что наиболее благоприятными условиями проведения процесса являются температура 20-30°C и длительность 7-8 минут, при этом степень извлечения гидроксида алюминия достигает 99,2%. При дальнейшем повышении температуры степень осаждения гидроксида алюминия остается постоянной (рис.10а).

Максимальная степень извлечения (99,4%) достигнута при этих условиях в течение 8 минут (рис.10б), затем степень осаждения гидроксида алюминия снижается, что объясняется растворением гидроксида алюминия в щелочном растворе.

При исследовании расхода газа на степень извлечения гидроксида алюминия выяснилось, что максимальная степень извлечения достигнута (рис.10в) при расходе газа 15 л/мин, а затем изменяется незначительно.

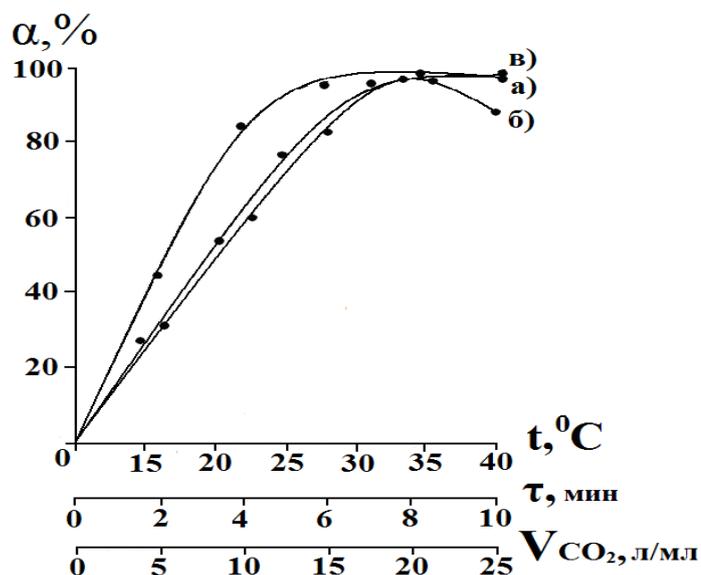


Рисунок 10 - Зависимость степени извлечения гидроксида алюминия от температуры а), продолжительности процесса б) и расхода CO_2 в).

Результаты проведенных исследований показали, что путем карбонизации полученного алюминатного раствора можно выделить гидроксид алюминия.

Для изучения процесса кальцинация полученного гидраргиллитового осадка, в политермических условиях был проведен дериватографический

анализ этой смеси после сушки при температуре 110°C в течение 120 минут (рис.11).

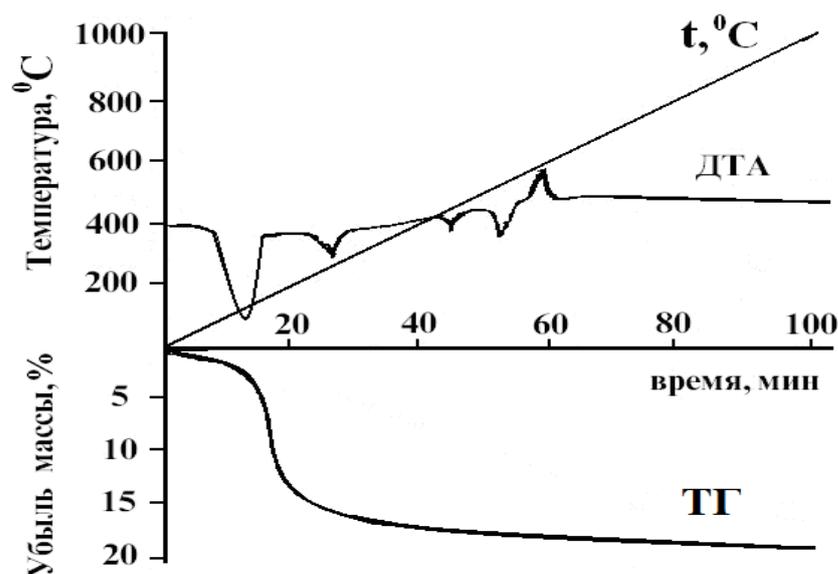


Рисунок 11 - Дериватограмма гидраргиллитового осадка.

На линии ДТА вышеуказанной смеси четко выделяются 3 эндозффекта: при 110, 240, 510°C и один экзозффект при 570°C. Эндотермический эфффект с минимумом при 110°C обусловлен удалением гигроскопической влаги, этим же обусловлено резкое уменьшение массы по линии ТГ. Эндотермические эфффекты с минимумами при 240°C и 510°C связаны с удалением из состава гидраргиллита в начале процесса двух молекул воды с образованием бемита, а затем третьей молекулы воды и превращением бемита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.5. Разработка принципиальной технологической схемы получения криолита, фторида алюминия и глинозема из фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия

На основании проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема получения криолита, фторида алюминия и глинозема из фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия (рис.12). Пробы фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия измельчали, просеивали и фракцию менее 0.1 мм смешивали с концентрированной серной кислотой (92 мас%).

Для поглощения выделяющегося фтористого водорода продуктивный газ пропускали через воду. Затем осаждением фтора хлоридом магния рассчитывалась степень извлечения фтора из фторсолей.

Наиболее рациональными условиями разложения для некондиционного КГК являются: $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 92 \text{ мас}\%$; Ж :Т = 4÷1; $t = 300^\circ\text{C}$; $\tau = 30 \text{ мин}$. При этом степень извлечения фтора достигает 92 мас%.

Оптимальными условиями кислотного разложения свалки твердых отходов являются: температура - 210°C; длительность процесса - 30 минут;

концентрация H_2SO_4 - 90-93% и отношение Ж:Т = 1:1, при этом степень извлечения фтора достигает 97,6 мас%.

Технологическая схема комплексной переработки фтор-, глиноземсодержащих отходов, которая предусматривает и известково-щелочную обработку (вариант А), и содо-щелочную обработку (вариант В) раствора сульфатов, образующихся при водной обработке твердого остатка сернокислотного разложения фтор- и глиноземсодержащих отходов, представлена на рис. 12.

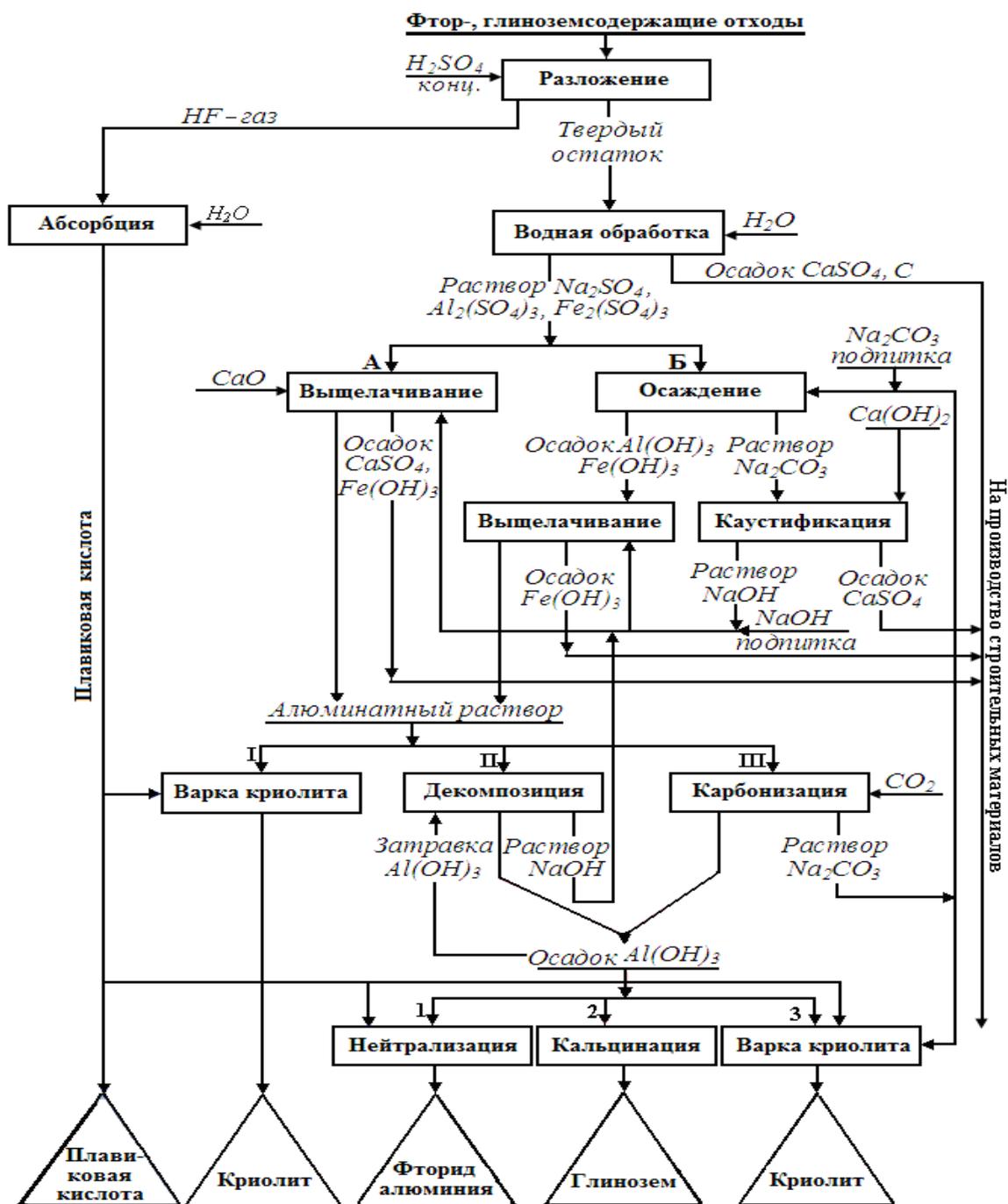


Рисунок 12 - Принципиальная технологическая схема комплексной переработки фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия

В соответствии с вариантом А, сульфатсодержащий раствор обрабатывается раствором NaOH и гашеной известью. Затем пульпа фильтруется, осадок CaSO_4 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ направляется на производство строительных материалов, а раствор, в зависимости от целей и возможностей производства, направляется или на варку криолита (I) или на получение $\text{Al}(\text{OH})_3$ декомпозицией (II), либо карбонизацией (III) алюминатного раствора. Полученный осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ может быть использован при производстве фторида алюминия (1), глинозема (2) или криолита (3).

При осуществлении процесса по варианту Б добавкой раствора Na_2CO_3 к раствору сульфатов осаждают гидроксиды алюминия и железа, которые затем обрабатываются раствором NaOH. При этом алюминий переходит в раствор в виде алюмината натрия, который используется аналогично алюминатному раствору, полученному по варианту А.

Раствор Na_2SO_4 , образующийся при взаимодействии раствора Na_2CO_3 с сульфатсодержащим раствором, каустифицируют, образующийся раствор NaOH направляют на выщелачивание, а осадок CaSO_4 и осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, остающиеся после выщелачивания, направляют на производство строительных материалов.

Алюминатный раствор направляют на процесс карбонизации.

Карбонизация алюминатных растворов осуществляется барботированием через раствор смеси газов, содержащих CO_2 . После выпадения в осадок гидроксида алюминия его можно использовать в производстве фторсолей, а также путём кальцинации гидроксида алюминия при температуре 1100-1200°C получают глинозем. Содовый раствор каустифицируют, обрабатывая гашеной известью и возвращают в процесс выщелачивания. Полученный глиноземный концентрат с помощью электролиза можно использовать в производстве алюминия.

ВЫВОДЫ

1. Физико-химическими методами анализа установлены химический и минералогический составы фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия. Выявлено, что основными полезными компонентами являются криолит, фториды натрия, кальция и магния.

2. Проведенный термодинамический анализ возможности протекания реакций показал, что все исследуемые реакции, протекающие при кислотном разложении фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия могут быть осуществлены со значительным энергетическим эффектом при температурах выше 460 К (160°C).

3. Изучена кинетика процесса сернокислотного разложения твердых фторсодержащих отходов производства алюминия. Найдена кажущаяся энергия активации, которая составляет 22,4 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в смешанной (преимущественно диффузионной) области.

4. Изучен процесс сернокислотного разложения твердых фторсодержащих отходов производства алюминия и найдены следующие параметры рационального режима: температура - 210°C; длительность процесса - 30 минут; концентрация H₂SO₄ - 90-93% и отношение Ж:Т = 1:1, при этом степень извлечения фтора достигает 97,6%

5. Установлены оптимальные параметры процессов водной, содо-щелочной обработки твердого остатка после сернокислотного разложения, карбонизации алюминатного раствора и кальцинации гидраргиллита.

6. Разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки с получением криолита, фторида алюминия и глинозема из фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации.

1. Сафиев, Х.С. Технология получения криолита и фторида алюминия из глинозем-, фторсодержащих отходов производства алюминия [Текст] / Х.Сафиев, Ш.О.Кабилов, Б.С.Азизов, Х.А. Мирпочаев, Д.Р. Рузиев, Х.Э. Бобоев, **Ш.Х. Раджабов** // ДАН РТ. Т.54.- 2011.- №10.- С.845-850.

2. **Раджабов, Ш.Х.** Термодинамический анализ процесса сернокислотного разложения фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия [Текст] / **Ш.Х. Раджабов**, Дж.Р. Рузиев, Х.Э. Бобоев, Б.С.Азизов, Х.Сафиев // Вестник национального университета. Серия естественных наук. - Душанбе, 2012, №1/2(81), с.131-134.

3. **Раджабов, Ш.Х.** Кинетика процесса сернокислотного разложения твердых фторсодержащих отходов производства алюминия [Текст] / **Ш.Х. Раджабов**, Дж.Р.Рузиев, Х.Э.Бобоев, Б.С.Азизов, Х.Сафиев// ДАН РТ. Т.56.- 2013.- №1.- С.44-47.

4. **Раджабов, Ш.Х.** Комплексная переработка фтор-, глиноземсодержащих отходов производства алюминия [Текст] / **Ш.Х. Раджабов**, И.С. Шоев, Н.П. Мухамедиев., Д.Р. Рузиев., А.Х. Сафиев., Х.Э.Бобоев., Х.А. Мирпочаев., Х. Сафиев // ДАН РТ. Т.57.- 2014.- №1.- С.51-56.

Публикации в материалах конференций и патенты на изобретение

1. Сафиев, Х.С. Кислотное разложение твердых фтор- и углеродсодержащих отходов производства алюминия [Текст] / Х.Сафиев, Б.С.Азизов, Ю.Я.Валиев, Х.Э.Бобоев, М.У.Бердиев, **Ш.Х. Раджабов**, А.Х.Сафиев // Материалы V-й международной научно-практической конференции «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». - Таджикский технический университет им. ак. М.С.Осими. – Душанбе, 2011,- С.336-338.

2. Азизов, Б.С. Утилизация твердых фторсодержащих отходов - фактор снижения экологического риска на ГУП «Таджикская Алюминиевая Компания» [Текст] / Б.С. Азизов, А.Х. Сафиев, Н.П. Мухамедиев, **Ш.Х. Раджабов**, П.Т. Салимова // Материалы научно-технической конференции, посвящённой 20-летию Государственной независимости Республики Таджикистан, 50-летию образованию «Механико-технологического факультета» и 20-летию кафедры «Безопасности, жизнедеятельности и экологии». - Таджикский технический университет им. ак. М.С. Осими. - Душанбе, 2011, С.181-184.

3. Сафиев, А.Х. Исследование и разработка технологии комплексной переработки твердых углерод-, фторсодержащих отходов производства алюминия [Текст] / А.Х.Сафиев, Ю.Я. Валиев, Х.Э. Бобоев, **Ш.Х. Раджабов** // Материалы республиканской научно-практической конференции «Инновационные технологии, глобализация и диалог цивилизаций» - Технологический университет Таджикистана. Душанбе, 2011, С.93 – 98.

4. **Раджабов, Ш.Х.** Физико-химические и технологические основы кислотного разложения твердых глинозем- и фторсодержащих отходов производства алюминия [Текст] / **Ш.Х. Раджабов**, Д.Р. Рузиев // Материалы республиканской конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана».- Таджикский национальный университет, кафедра прикладной химии, 28-29 октября Душанбе-2013, С.16-22.

5. **Раджабов, Ш.Х.** Исследование кислотного разложения твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия/ **Ш.Х. Раджабов**, И.С. Шоев, А.Х. Сафиев, М.А. Дододжанов, Д.Р. Рузиев, Б.С. Азизов [Текст] / Материалы республиканской научно-практической конференции «Комплексная переработка местного сырья и промышленных отходов».- Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета, 6 -7 декабря Душанбе-2013, С.73-76.

6. Шоев, И.С. Водная обработка твердого остатка, полученного после сернокислотного разложения фтор- и глиноземсодержащих отходов [Текст] / И.С. Шоев, **Ш.Х. Раджабов**, М.А. Дододжанов, Д.Р.Рузиев, // Материалы республиканской научно-практической конференции «Комплексная переработка местного сырья и промышленных отходов».- Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета, 6-7 декабря Душанбе-2013, С.76-80.

7. Шоев, И.С. Известково-щелочная обработка промежуточного раствора сульфата алюминия [Текст] / И.С. Шоев, **Ш.Х. Раджабов**, А.Х. Сафиев, Д.Р.Рузиев, Б.С. Азизов // Материалы республиканской научно-практической конференции «Комплексная переработка местного сырья и промышленных отходов»- Научно-исследовательский институт, Таджикского национального университета, 6 -7 декабря Душанбе-2013, С.81-84.

8. Сафиев, А.Х. Утилизация отходов производства алюминия [Текст] / А.Х. Сафиев, **Ш.Х. Раджабов**, Х.Э. Бобоев, Н.П.Мухамедиев, Дж.Р.Рузиев // Материалы научной конференции «Современные проблемы естественных и социально гуманитарных наук».-посвященная 10-летию Научно-

исследовательского института, Таджикского национального университета, 28-29 ноября Душанбе-2014, С. 140- 141

9. Шоев, И.С. Сернокислотное разложение шлама газоочистки производства алюминия [Текст] / И.С. Шоев, **Ш.Х. Раджабов**, А.Х.Сафиев, Х.Э. Бобоев, Дж.Р.Рузиев // Конференции «Современные проблемы естественных и социальногуманитарных наук»- посвященная 10-летию Научно-исследовательского института Таджикского национального университета, 28-29 ноября Душанбе-2014, С.134-135

10. Кабиров, Ш.О.Способ комплексной переработки твердых фторсодержащих отходов производства алюминия [Текст] / Ш.О. Кабиров, Х.С. Сафиев, Н.М. Сирочов, Б.С.Азизов, Х.А. Мирпочаев, Д.Р. Рузиев, Н.П. Мухамедиев, Х.Э.Бобоев, **Ш.Х. Раджабов** // Малый патент на изобретение №515 РТ. – Душанбе, 2012.

11. Кабиров, Ш.О. Способ получения флюса «НИИМ» для рафинирования алюминия-сырца [Текст] / Ш.О. Кабиров, Х.С. Сафиев, Н.М. Сирочов, А.Х. Джураев, Б.С.Азизов, Х.А. Мирпочаев, Д.Р. Рузиев, Н.П. Мухамедиев, С.С.Тураев, Р.М. Бахретдинов, **Ш.Х. Раджабов**, З.Т. Шукурова// Малый патент на изобретение №516 РТ. – Душанбе, 2012.

Сдано в печать 19.03.2015г. Разрешено в печать 18.03.2015г.
Формат 60x84 1/16. Гарнитура литературная. Объем 1,0 усл. п.л.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 100 экз.
Заказ №08/15

Издательство ООО «Промэкспорт».
734042, Таджикистан, г.Душанбе, ул. Айни, 13в.
Тел. 227-63-73. E-mail: promexpro_tj@mail.ru