НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
АГЕНТСТВО ПО ХИМИЧЕСКОЙ, БИОЛОГИЧЕСКОЙ, РАДИАЦИОННОЙ И ЯДЕРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ»
ОАО «ТАДЖИКСКАЯ АЛЮМИНИЕВАЯ КОМПАНИЯ»

УДК: 661.487.2

ББК: 35.20

С - 21

На правах рукописи

САТТОРЗОДА Субхонали Абдугафор

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА ПРОИЗВОДСТВА ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩИХ РУД ТАДЖИКИСТАНА

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание учёной степени

доктора философии (PhD) доктора

по специальности 6D072000 – Химическая технология

(6D072001– Технология неорганических веществ)

Душанбе – 2025

Диссертация выполнена в лаборатории экологических исследований и переработки промышленных отходов Государственного учреждения «Научно-исследовательский институт металлургии» Открытого акционерного общества «Таджикская Алюминиевая Компания» и Агентстве по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности Национальной академии наук Таджикистана

Научные руководители:	**Мирсаидов Улмас Мирсаидович** – доктор химических наук, профессор, академик НАН Таджикистан, главный научный сотрудник Агентства по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности Национальной академии наук Таджикистана;
	Наимов Носир Абдурахмонович – кандидат технических наук, директор ГУ «Научно-исследовательский институт металлургии» ОАО «Таджикская Алюминиевая Компания»
Официальные оппоненты:	**Разыков Зафар Абдукахорович** – доктор технических наук, профессор кафедры «Экология» Горно – металлургического института Таджикистана.
	Раджабов Шухрат Холмуродович – кандидата технических наук, доцент, заместитель декана по науке и международной связи, химического факультета ТНУ
Ведущая организация:	Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни

Защита состоится «04» июня 2025 года в 09-00 часов на заседании объединеного диссертационного совета 6D.KOA-042 при диссертационного совета Институте химии им. В.И. Никитина НАНТ и Агентства по ХБРЯ безопасности НАНТ по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни 299/2, E-mail: f.khamidov@cbrn.tj

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Института химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистан, www.chemistry.tj.

Автореферат разослан «_____» _____ 2025 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук Хамидов Ф.А.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В современных условиях предприятия, производящие составные минеральные удобрения, перерабатывающие природное минеральные сырье относят к числу наносящих особо крупное негативное воздействие на окружающую среду. Опасность представляют большие объемы земляных работ и значительная техногенная нагрузка на водный и воздушный бассейны.

Потребителями большого объема фтористых соединений неорганического происхождения являются алюминиевая промышленность, черная и цветная металлургия, стекольная промышленность, производство ядохимикатов, фармацевтика, сельское хозяйство и многие другие направления индустрии.

Использование материалов, содержащих фтор из года в год возрастает, соответственно и возрастает интерес к углублённому изучению химии фтора и фторсодержащих химикатов. Введение фтора в химические соединения модифицирует известные материалы, придавая им новые необычные свойства, и повышает качественный уровень их использования.

Природных минералов, содержащих фтор, встречается мало. Основным источником для получения фтористого водорода является флюоритовый концентрат. В современных условиях используется флюоритовый концентрат, полученный путём флотации.

Известно, что простым и распространенным способом получения фтористого водорода является использование концентрированной серной кислоты и флюоритовый флотационного концентрата, или образующихся газообразных отходов при переработке руд, содержащих $Ca_5(PO_4)_3F$, различных месторождений. Однако при переработке этих видов сырья образуется небольшое количество кремнефтористоводродной кислоты (КФВК), как побочный продукт, который необходимо утилизировать, так как она накапливается в процессе производства, требует переработки и имеет определённую опасность для окружающей среды.

В настоящее время в Таджикистане функционирует предприятие ООО «ТАЛКО Кемикал» по производству плавиковой кислоты, фторида алюминия и криолита, которое использует как основное сырье обогащённый плавиковый шпат (флюоритовый концентрат). Полученный флюоритовый концентрат путем процесса флотации содержит небольшое количество кремния в виде диоксида (SiO_2), (кварц) или связанного (слюда). Особое внимание следует уделять на то, что присутствие SiO_2 при разложения флюоритового концентрата негативно влияет на процесс и приводит к образованию КФВК.

Поэтому изучение возможности производства фтористых солей из образующейся на ООО «ТАЛКО Кемикал» смеси, состоящей из кремнефтористоводородной и плавиковой кислот, которая считается побочным продуктом, является актуальной задачей. Необходимость работ обусловлена выработкой метода получения AlF_3, NaF, Na_3AlF_6 и аморфного SiO_2 из смеси H_2SiF_6 и HF с применением отечественных алюминий содержащих руд и NaOH.

Связь работы с научными программами (проектами) и темами. Данное диссертационное исследование выполнено в рамках научной деятельности ГУ «Научно-исследовательский институт металлургии» ОАО «Таджикская Алюминиевая Компания» и Агентства по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности НАН Таджикистана.

Цель работы. Разработка физико-химических методов и технологий утилизации смеси H_2SiF_6 и HF с применением отечественных алюминий содержащих руд и NaOH с получением AlF_3, NaF, Na_3AlF_6 и аморфного SiO_2.

Объектом исследования является смесь H_2SiF_6 и HF, которую необходима утилизировать с использованием алюминий содержащих руд месторождений «Курговад» (сланцы) и «Чашма-Санг» (каолиновые глины).

Предмет исследования. Обработка смесью кремнефтористоводородной и плавиковой кислотами местного глинозёмсодержащего сырья и гидроксида натрия для получения фторида алюминия, криолита, фторида натрия, жидкого стекла и аморфного кремнезёма.

Задачи исследования:

1. **Исследование сырьевой базы:** Провести химический и минералогический анализ сланцев месторождения «Курговад» и глины месторождения «Чашма-Санг» для оценки их пригодности в технологических процессах.
2. **Термодинамика и кинетика процессов:** Изучить термодинамику и кинетические закономерности разложения мусковит-ставролитовых сланцев, каолиновых глин и гидроксида алюминия в смеси КФВК и плавиковой кислот, определить основные параметры реакций.
3. **Синтез и оптимизация продуктов переработки:** Разработать и оптимизировать условия получения фторида натрия, аморфного кремнезёма, фторида алюминия и криолита с учётом выхода продуктов, их чистоты и экономической целесообразности.
4. **Переработка и утилизация смеси КФВК и плавиковой кислот:** Разработать эффективные технологические схемы переработки смеси кислот с применением гидроксида натрия и глинозёмсодержащих руд, минимизировать образование отходов и повысить степень извлечения ценных компонентов.
5. **Технологические параметры и аппаратурное оформление процесса:** Определить ключевые технологические параметры синтеза жидкого стекла из аморфного кремнезёма и разработать оптимальную аппаратурно-технологическую схему производства целевых продуктов.
6. **Технико-экономическая оценка процесса:** Оценить эффективность предложенной технологии, рассчитать технико-экономические показатели, определить перспективность её внедрения в промышленное производство.

Методы исследования. Физико-химические исследования глинозёмсодержащих руд и смеси КФВК и плавиковой кислот, а также промежуточных и конечных продуктов с применением современных методов и оборудования.

Отрасль исследования относится к задачам исследования технологии получения фторида алюминия (AlF_3), фторида натрия (NaF) и криолита (Na_3AlF_6), а также аморфного кремнезёма (SiO_2), из побочного продукта производства плавиковой кислоты – смеси КФВК и плавиковой кислот с использованием гидроксида натрия и местных глинозёмсодержащих руд Таджикистана.

Этапы исследования. Анализ научной литературы по путям образования КФВК и её комплексной переработки, технологии комплексного извлечения полезных соединений из побочного продукта предприятия «ТАЛКО Кемикал» – смеси КФВК и плавиковой кислоты и ее технико-экономических показателей, а также переработки глиноземсодержащей руды Таджикистана смесью кислот с целью получения полезных компонентов.

Основная информационная и экспериментальная база включала поиск информации из научных журналов с использованием международных информационных систем. Исследования проводились в ГУ «Научно-исследовательском институте металлургии» ОАО «ТАЛКО» и Агентства по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности НАНТ, где физико-химическими методами анализа изучались свойства местного глинозёмсодержащего сырья, определялся состав смеси КФВК и плавиковой кислот, а также необходимые анализы с применением приборов для РФА.

Достоверность диссертационных результатов. На основе результатов экспериментов и химических анализов, а также физико-химического метода исследования доказывается идентичность побочного и конечного результата.

Научная новизна работы:

1. Установлены основные физико-химические параметры утилизации смеси КФВК и плавиковой кислот при использовании гидроксида натрия с целью получением фторида натрия, аморфного кремнезёма и жидкого стекла.

2. Определены физико-химические и технологические методы и параметры утилизации смеси КФВК и плавиковой кислот с применением местного глинозёмсодержащего сырья и гидроксида алюминия.

Теоретическая ценность исследования заключатся в определение механизма переработки смеси КФВК и плавиковой кислот с применением местного глинозёмсодержащего сырья и гидроксида натрия, проведении термодинамических и кинетических расчетов протекающих процессов при кислотном разложении.

Практическая значимость работы охватывает выработку необходимых способов утилизации смеси H_2SiF_6 и HF с применением местного глинозёмсодержащего сырья и гидроксида алюминия, при котором возможно получение фторсодержащих солей для производства алюминия.

Основные положения, выносимые на защиту:

- установленные физико-химические параметры реакционной способности смеси H_2SiF_6 и HF с местными образцами глинозёмсодержащего сырья и гидроксида алюминия, при которых возможно получение фторсодержащих солей для производства алюминия.

- выполненные термодинамические и кинетические расчёты химизма взаимодействия смеси КФВК и плавиковой кислот с глинозёмистыми рудами, гидроксидом алюминия и гидроксидом натрия.

- разработанные методы утилизации смеси КФВК и плавиковой кислот с применением едкого натра, гидроксида алюминия и глинозёмистых руд при изменении физико-химических параметров.

- разработанные принципиальные технологические схемы комплексной переработки смеси КФВК и плавиковой кислот с гидроксидом натрия, гидроксидом алюминия и глинозёмсодержащими рудами с получением ряда ценных компонентов.

- предложенная схема технологии переработки смеси H_2SiF_6 и HF с NaOH и подобранные специальные машины и аппараты химического назначения (аппаратурно-технологическая схема) с целью производства NaF и аморфного SiO_2.

- проведённая технико-экономическая оценка разработанной технологии переработки смеси H_2SiF_6 и HF с NaOH, подтверждающая их промышленную эффективность.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту научной специальности 6D072001 – Технология неорганических веществ по следующим параметрам:

1. Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты. В подглавах 3.2, 3.3, 3.6, 3.8, 4.2 и 4.4 подробно описаны процессы получения фторида натрия, жидкого стекла, фторида алюминия и криолита из смеси КФВК и плавиковой кислот.

2. Явления переноса тепла в веществах в связи с химическими превращениями в технологических процессах. Кинетика и термодинамика химических и межфазных превращений. В подглавах 3.1, 3.7, 4.1 и 4.5 проведены детальные термодинамические и кинетические расчеты, описывающие химизм взаимодействия смеси КФВК и плавиковой кислот с гидроксидом натрия, глинозёмистыми рудами и гидроксидом алюминия, а также их последующие превращения.

4. Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты. В подглавах 3.2, 3.3, 3.6, 3.8, 4.2 и 4.4 представлено детальное описание методов, а также последовательности выполнения технологических операций и процессов, связанных с переработкой исходного сырья. Эти процессы направлены на производство фторида натрия, жидкого стекла, фторида алюминия и криолита с использованием смеси КФВК и плавиковой кислот.

5. Экологические проблемы создания неорганических материалов и изделий на их основе. Способы и последовательность технологических операций и процессов защиты окружающей среды от выбросов неорганических веществ. Смесь КФВК и плавиковой кислот является побочным продуктом, образующимся на предприятии ООО «ТАЛКО Кемикал». Этот продукт требует утилизации, поскольку в процессе производства кислоты

накапливаются, представляют определённую угрозу для окружающей среды и нуждаются в переработке. В подглавах 3.2, 3.3, 3.6, 3.8, 4.2 и 4.4 подробно изложены методы и последовательность технологических процессов, связанных с переработкой и утилизацией данной смеси кислот.

9. Разработка оптимальных структур и конструкций, а также инновационных технологий изготовления материалов с заданными потребительскими и технико-экономическими показателями для обеспечения снижения затрат на организацию их производства и повышение качества продукции. В подглавах 3.3 и 3.4 изложены принципиальная технологическая схема и технико-экономическая оценка разработанной технологии переработки смеси кислот с использованием гидроксида натрия (NaOH). Кроме того, в подглаве 4.6 представлена принципиальная технологическая схема комплексной переработки смеси КФВК и плавиковой кислот с применением глинозёмсодержащих руд.

Личный вклад соискателя заключается в самостоятельном планировании научной работы, выработке выводов, на основе экспериментальных работ и статистики полученных результатов с применением информации из подробно изученной доступной научной литературы, а также определение и постановка задач исследований.

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов.

Результаты диссертационной работы обсуждены в: Материалах международной научно-методической конференции на тему: «Прогресс наука химия, технология и экология», посвященной 20-летию образования кафедры «Химической технологии и экологии» и «Двадцатилетию изучения и развития естественно-математических и точных дисциплин в области науки и образования» (12-13 мая 2023 г.) г Душанбе; Материалах Международной научно-практической конференции, посвященной памяти академика НАН Таджикистан, доктора химических наук, профессора Сафиева Хайдара на тему: «Развитие новых направлений в химии и химической технологии» (26 октября 2023г.); Сборнике материалов Международной научно-практической конференции «Химическая, биологическая, радиационная и ядерная безопасность: достижения, проблемы и будущие перспективы», Душанбе, 2023; Международной научно-практической конференции на тему: «Роль химии и химической промышленности в быстрой индустриализации страны», посвященной провозглашению четвертой национальной цели – быстрой индустриализации страны и двадцатилетнему изучению и освоению природных науки, точность и математика в области науки и образования. 24-25 мая 2024 г., г. Душанбе.

Публикации по теме диссертации. По результатам исследований опубликовано 14 работ, в том числе 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК РТ, и 8 тезисов докладов в материалах международных и республиканских научно-практических конференций; получены 2 малых патента Республики Таджикистан, 1 акт о выпуске и испытании опытной партии жидкого стекла, а также справка по технико-экономической оценке технологии.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, четыре главы, изложена на 147 страницах компьютерного набора, иллюстрирована 32 рисунками и 31 таблицами, содержит обсуждение результатов, выводы и список использованной литературы, включающий 149 наименований, а также 4 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение раскрывает актуальность, цель, задачи, а также научную и практическую значимость исследования.

В первой главе рассматриваются данные о кремнефтористоводородной кислоте, методах её переработки и переработке высококремнистых руд, на основе которых определены направления дальнейших исследований.

Во второй главе приведены данные о физико-химических свойствах смеси кислот, каолиновых глин и сланцев Таджикистана, а также описана методика их химического анализа.

В третьей главе изучена технология комплексной переработки смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот с целью получения фторида натрия, кремнегеля, жидкого стекла, фторида алюминия, криолита и др.

В четвертой главе изложена методика переработки смеси КФВК и плавиковой кислот с использованием каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг».

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КФВК, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАОЛИНОВЫХ ГЛИН И МУСКОВИТ-СТАВРОЛИТОВЫХ СЛАНЦЕВ ТАДЖИКИСТАНА. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ

Технология образования смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот на предприятии ООО «ТАЛКО Кемикал»

В Таджикистане функционирует предприятие ОАО «ТАЛКО Кемикал» по производству плавиковой кислоты, фторида алюминия и криолита, где используется плавиковый шпат (флюоритовый концентрат) в качестве основного сырья.

Наиболее эффективно получение фторида водорода в промышленности при сернокислотном разложении флюоритового концентрата, что имеет огромное значение.

Важно отметить, что при сернокислотном разложении флюорита в реакционной печи из-за присутствия небольшого количества диоксида кремния (SiO_2) образуется тетрафторид кремния в результате абсорбции, образуя КФВК и гель кремниевой кислоты. В свою очередь при взаимодействии геля кремниевой кислоты с избытком плавиковой кислоты образуется КФВК, тем самым предотвращается процесс осаждения кремнегеля на стенках оборудования и в трубопроводах.

Таким образом, образовавшаяся смесь состоит из 25% кремнефтористоводородной и 14% плавиковой кислоты и является побочным продуктом ОАО «ТАЛКО Кемикал», который необходимо переработать.

Геологическая характеристика мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад»

Месторождение расположено на южном склоне Дарвазского хребта, на правом борту реки Пяндж, между ее правыми притоками р. Висхарви на северо-западе и р. Пошхарв на юго-востоке. В административном отношении месторождение относится к территории Дарвазского района ГБАО.

В составе руды довольно часто встречаются ставролит ($Fe...Al_4(SiO_4)_2O_2(OH)_2$) – гранат – биотитовые ($K(Mg,Fe),(Si_3AlO_{10})(OH,F)_2$) минералы, реже андалузит ($Al_4(SiO_2)O$) – гранат ($(Fe,Al,(SiO_4)_3$ – биотитовые и редко гнейсы с кианитом ($Al_2(SiO_4)O$). По данным химанализа бороздовых проб без разделения их по разновидностям, т.е. в пробу могли попасть как ставролит-гранат-биотитовые, так и кварц-двуслюдяные, либо кварц-мусковитовые и другие разности кристаллических сланцев, минимальное содержание Al_2O_3 – 14,35%, максимальное – 21,63%, среднее содержание находится в пределах 16-18%, K_2O – 3,06%, SiO_2 – 62,43%, Fe_2O_3 – 6,7%.

В целом по пяти проявлениям Курговадского месторождения прогнозные ресурсы

составляют: $P_{руда\ общая}$ = 8 003 382 075 тонн; $P_{ставролит}$ = 1 557 928 тонн, Al_2O_3 – 782 858 т; $P_{мусковит}$ = 4 580 732 910 тонн, Al_2O_3 – 1 557 449 189 т; $P_{ставролит+мусковит}$ = 1 557 928 + 4 580 732 910 = 4 582 290 838 т; $P_{Al2O3\ всего}$ = 1 557 449 189 + 782 858 = 1 558 232 047 т.

Описание каолинитсодержащего сырья месторождения «Чашма-Санг»

Месторождение расположено на южном склоне Гиссарского хребта на водоразделе междуречья Хонака – Суффа и охватывает площадь 0,2 км^2.

На месторождении выделены три участка: Западный, Центральный и Восточный, из которых два участка (Центральный и Восточный) изучены на стадии предварительной разведки. По гранулометрическому составу каолиновые глины относятся к низко- и среднедисперсным. Их гранулометрический состав следующий: фракция – 0,5-0,1 мм - 9,7%, 0,1-0,05 мм - 7,38%, менее 0,01 - 45,63%. Основную фракцию в каолиновых глинах составляет каолинит ($Al_4(Si_4O_{l0})(OH)_8$). В виде примесей отмечаются гидрослюда ($Na,Al(AlSi_3O_{10}(OH)_2$) – до 5-10% и хлорит $(Mg,Fe)_3(OH)_2(Al_3O_{10})$, $(Mg,Fe)_3(OH)_6$, также тонкодисперсный свободный кварц (SiO_2). Среднее содержание полезных компонентов в прокаленной каолиновой глине составляет (в %): SiO_2 – 67,78, Al_2O_3 – 23,5, Fe_2O_3 – 2,24.

Общие геологические запасы каолиновых глин по категориям C_1+C_2 составляют 1958892 тонн, в том числе по категории C_1 - 478190 тонн (23,5%) и C_2 - 1 480 702 тонн (76,5%). Запасы каолиновых глин в ГКЗ не утверждены.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ СМЕСИ КИСЛОТ

Термодинамика процесса получения фторида натрия из смеси КФВК и плавиковой кислот с применением гидроксида натрия

В процессе производства плавиковой кислоты образуются газы, такие как: H_2O; SO_2; SiF_4; CO_2, также смесь, состоящая на 25% из кремнефтористоводородной (КФВК) и 14% плавиковой кислот, как побочный продукт, так как она накапливается и требует больших объемов для хранения. Однако долговременное хранение имеет определённую опасность для окружающей среды, поэтому с целью увеличения экологических, социальных и экономических показателей необходима её утилизация.

В работе рассматриваются пути решения этих проблем. Нейтрализации смеси КФВК и плавиковой кислоты растворами гидроксида натрия протекает в две стадии. На первой стадии образуются фторид натрия и метасиликат натрия:

$$H_2SiF_6 + 8NaOH = 6NaF\downarrow + Na_2SiO_3 + 5H_2O, \quad (1)$$

$$HF + NaOH = NaF\downarrow + H_2O. \quad (2)$$

Путем термодинамических расчетов были определены значения изменений энтальпии (ΔH) и свободной энергии Гиббса при постоянном значении (ΔS) и температуры в пределах от 303 до 363 К.

Установлено, что при повышении температуры изменение значений ΔG протекающих реакций отрицательны. По полученным результатам термодинамических характеристик можно сделать вывод, что реакции 1 и 2 протекают самопроизвольно, и при повышении температур от 303 до 363 К значения изменений ΔG^0 для указанных реакций плавно уменьшаются.

Технология получения фторида натрия и аморфного кремнезема из смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот

При производстве алюминия методом электролиза растворенного глинозема в криолитовом расплаве используют различные фтористые соли, для уменьшения температуры плавления электролита и регулировки криолитового отношения.

Фтористый натрий используется как добавка в состав флюсов для очистки расплавленных металлов, в небольших количествах при производстве лекарств,

жаропрочных материалов и цементов, а также для регулирования криолитового отношения.

Существуют различные технологии переработки смеси КФВК и плавиковой кислоты, при которых образуются кремнефторида (КФН) и NaF, фторид алюминия или криолита.

Исследованиями гидрохимической технологии получения NaF и аморфного SiO_2 в лаборатории установлено, что получение фторида натрия из смеси кислот происходит в две стадии по следующим реакциям (реакция 3, 4):

$$H_2SiF_6 + 8NaOH = 6NaF\downarrow + Na_2SiO_3 + 5H_2O, \quad (3)$$

$$HF + NaOH = NaF\downarrow + H_2O. \quad (4)$$

На второй стадии метасиликат натрия гидролизуется, образуя аморфный оксид кремния и гидроксид натрия (реакция (5)):

$$Na_2SiO_3 + H_2O = SiO_2\downarrow + 2NaOH. \quad (5)$$

Исходя из этого, в лабораторных условиях был изучен процесс нейтрализации смеси H_2SiF_6 и HF с NaOH от температуры, концентрации и времени, результаты которого представлены в таблице 1.

Таблица 1. – Влияние технологических параметров на степень извлечения очищенного фторида натрия

Технологические параметры			Выход NaF, %	Содержание примесей, %	
t, °C	τ, мин	C_{NaOH}, %		SiO_2	Na_2SiF_6
25	15	25	88,9	-	9,7
65	15	25	86,5	3,5	5,2
75	15	25	82,2	5,6	4,3
85	15	25	78,3	10,7	-
25	5	25	86,9	-	12,8
25	10	25	88,1	-	8,3
25	20	25	87,3	3,4	5,2
25	25	25	86,8	5,6	3,5
25	30	25	86,1	7,8	0,5
25	15	5	15,2	10,9	72,2
25	15	10	35,6	8,9	53,3
25	15	15	67,3	5,4	25,4
25	15	25	88,7	0,5	10,5
25	15	35	90,1	-	-
25	15	45	93,4	-	-

Из табл. 1. видно, что при повышении температуры увеличивается гидролиз метасиликата натрия и снижается выход фторида натрия. При уменьшении времени нейтрализации происходит увеличение образования КФН, а при длительности процесса нейтрализации свыше 15 мин выпадает SiO_2 который загрязняет NaF.

При исследовании влияния концентрации гидроксида натрия установлено, что с увеличением концентрации гидроксида натрия разложение КФН возрастает до максимального уровня, а гидролиз метасиликата натрия снижается до минимального предела. При этом оптимальными параметрами получения фторида натрия являются: продолжительность процесса нейтрализации – 15 мин, температура – 25°С, концентрация гидроксида натрия – 450 г/л. В таких условиях степень выход фторида натрия составляет более 93%, а степень её чистоты составляет 98,5%, что отвечает требованию ГОСТ 4463-76.

Для определения минералогического состава полученного продукта была отобрана

проба фильтрованного осадка и проведен её рентгенофазовый анализ (РФА), результаты которого представлены на рисунке 1.

Согласно данным рентгенограммы (см. рис. 1), данный образец относится к минералу виллиомит (номер по картотеке PDF 36-1455), что подтверждает протекание реакций 3 и 4.

Полученный фторид натрия может быть непосредственно использован в электролизном производстве алюминия для регулирования криолитового отношения, в производстве криолита гидрохимическим методом, в производстве литейных флюсов, производстве различных материалов.

Кремнегель можно применять как сырьё для получения жидкого стекла, при производстве лекарственных препаратов, а также в качестве гидрогеля и др.

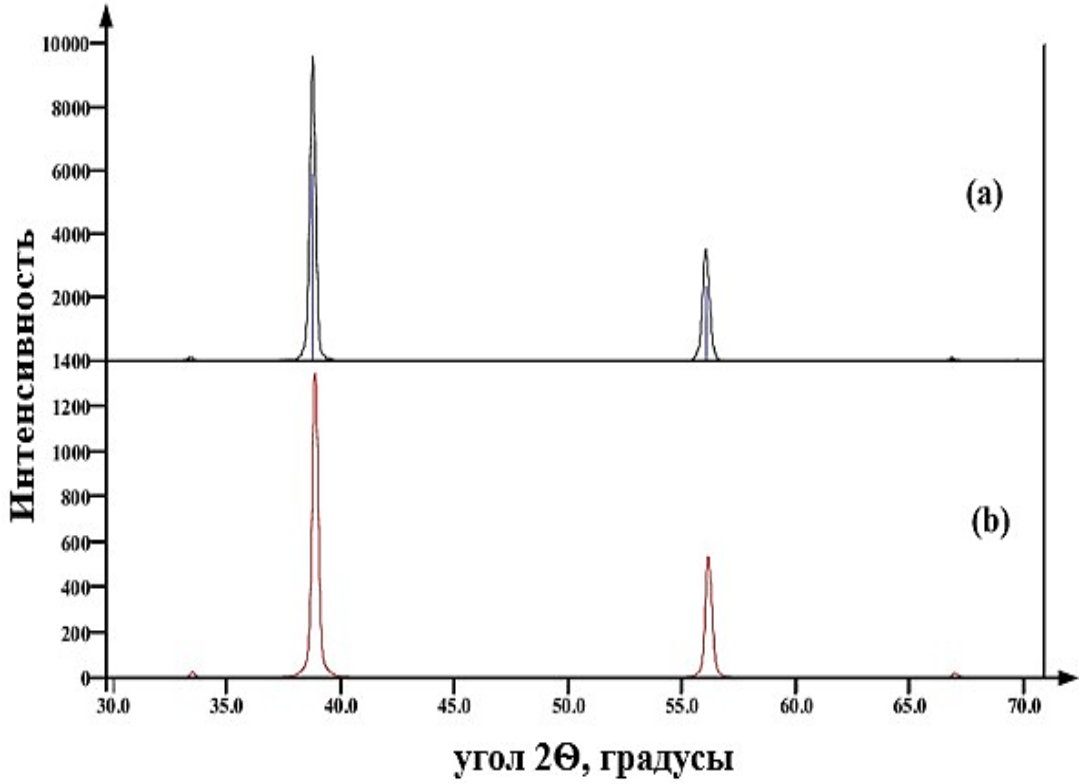


Рисунок 1. – РФА исследуемого образца (а) и стандартного эталона NaF (б)

Получение жидкого стекла из аморфного кремнезема, полученного из смеси КФВК и плавиковой кислот, с использованием гидроксида натрия

Жидкое стекло – это материал, обладающий особыми свойствами, поэтому находит широкое применение в различных сферах деятельности.

Исходя из этого, было проведено исследование по получению согласно соответствующему нормативу жидкого стекла из аморфного кремнезёма, который был получен при переработке смеси КФВК и плавиковой кислоты.

В лабораторных условиях был изучен процесс получения жидкого стекла из аморфного кремнезёма в зависимости от различных параметров, таких как: влияние концентрации гидроксида натрия, температуры и продолжительности процесса. Образование жидкого стекла протекает по следующей реакции 6.

$$nSiO_2 + 2NaOH = Na_2O \cdot nSiO_2 + H_2O. \quad (6)$$

Результаты исследований по растворению аморфного кремнезёма представлены в таблице 2.

Таблица 2. – Параметры, влияющие на степень растворения аморфного кремнезёма в гидроксиде натрия

Параметры			Степень растворения аморфного кремнезёма, %
t, °C	τ, мин	C_{NaOH}, %	
25	60	10	7,2
45	60	10	36,1
65	60	10	65,9
85	60	10	86,8
90	60	10	97,9
90	15	10	22,3
90	30	10	57,1
90	45	10	77,3
90	75	10	98,2
90	60	5	98,5
90	60	15	98,2
90	60	20	98,1
90	60	25	97,6

На основе полученных результатов было установлено, что при увеличении температуры от 25 до 90 °C, продолжительности процесса растворения от 15 до 60 минут и концентрации раствора гидроксида натрия от 5 до 25% растворимость аморфного диоксида кремния увеличивается. Однако для корректировки силикатного модуля жидкого стекла целесообразно использование гидроксида натрия концентрацией 10% при продолжительности процесса растворения 60 мин и температуре 90 °C.

В лаборатории ОАО «ТАЛКО» были изучены все технические параметры, а также проведен химической анализ для сравнения со стандартными показателями, результаты которого представлены в таблице 3.

Таблица 3. – Технические параметры полученного жидкого стекла по сравнению с показателями стандартного жидкого стекла

Наименование показателя	Требования для жидкого стекла марки			Жидкое стекло, полученное из аморфного кремнезёма
	А	Б	СНЖ1	
1. Массовая доля диоксида кремния, %	22.7-29.6	24.3-31.9	29.7-36.0	24,5
2. Массовая доля оксидов железа и алюминия, %, не более, в т.ч. оксида железа	0.25			0,15
3. Массовая доля оксида натрия, %	9.3-12.8	8.7-12.2	10.9-13,8	10,1
4. Силикатный модуль	2.3-2.6	2.6-3.0		2,3
5. Плотность, г/см^3	1.36-1.45		1.47-1.52	1,37

Как видно из результатов таблицы 3, жидкое стекло, полученное из аморфного кремнезёма, соответствует требованиям марки А жидкого стекла по ГОСТ 13078-81.

Таким образом, производство жидкого стекла из аморфного кремнезёма является целесообразным и не требует больших энергетических затрат, а также просто во внедрении,

его можно широко использовать в различных областях строительства, при капитальном ремонте ванн, производстве алюминия.

Разработка технологической схемы получения фторида натрия, кремнегеля и жидкого стекла при комплексной переработке смеси КФВК и плавиковой кислот

На основе полученных результатов нейтрализации смеси H_2SiF_6 и HF с применением раствора NaOH разработана трехстадийная технологическая схема получения фторида натрия, аморфного кремнезёма и жидкого стекала (рисунок 2).

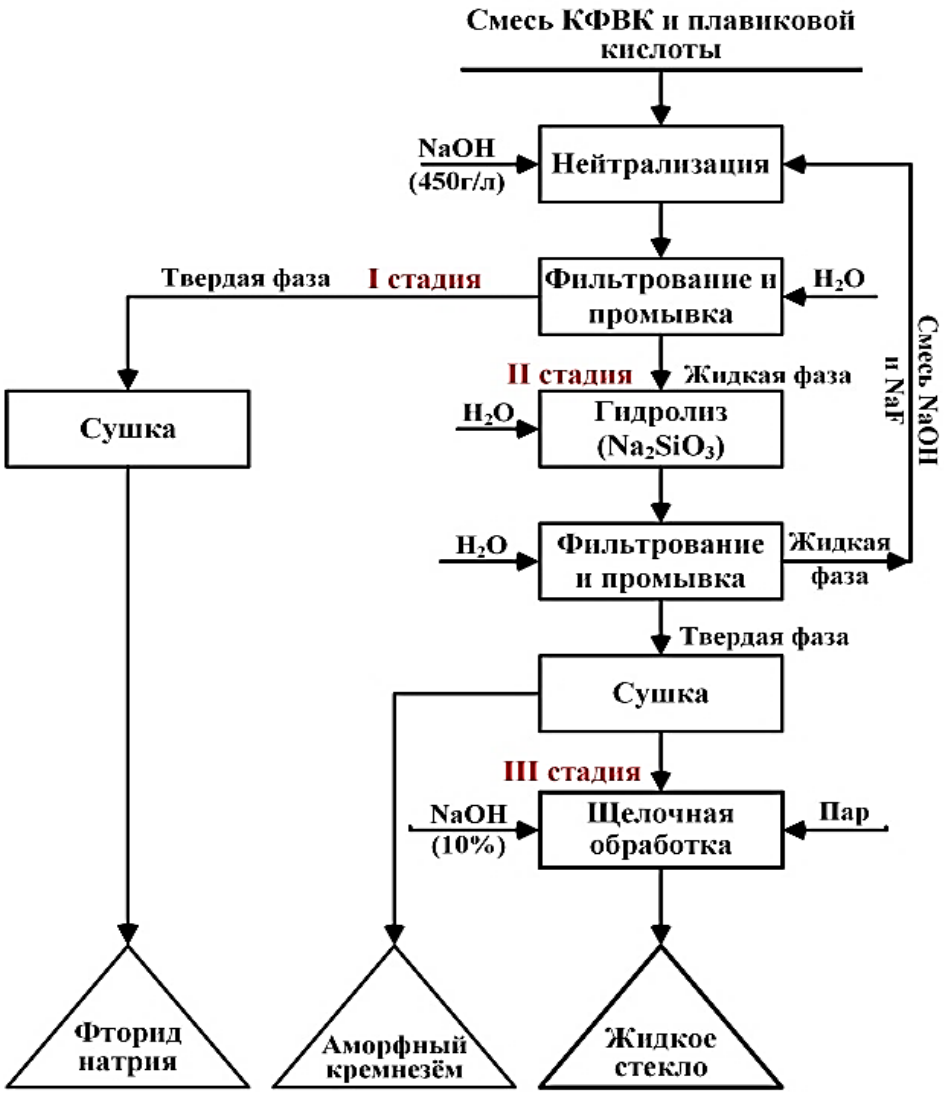


Рисунок 2. – Технологическая схема производства фторида натрия, аморфного кремнезёма и жидкого стекла из смеси кислот

Таким образом, технология получения фторида натрия, аморфного кремнезёма и жидкого стекла проста и не затратна, а внедрение её в производство для нейтрализации смеси КФВК и плавиковой кислоты экологически эффективно и экономически выгодно с получением востребованных продуктов.

Технико-экономические основы технологии производства фторида натрия и аморфного кремнезема из смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот

Данная технология полностью изучена в лабораторных условиях, исходя из чего степень извлечения фторида натрия составляет более 93% и аморфного оксида кремния – более 95%.

Для расчета технико-экономических показателей по полученным результатам и

реакциям 3-5 был рассчитан материальный баланс производства 1 т фторида натрия из смеси кислот с использованием гидроксида натрия.

Данная технология реализуется в Совместном Технопарке ООО «ТАЛКО Кемикал» и ГУ «Научно-исследовательский институт металлургии» ОАО «Таджикская Алюминиевая Компания». Поэтому аппаратурно-технологическая схема данной технологии была разработана на основе существующего оборудования Совместного Технопарка (рисунок 3).

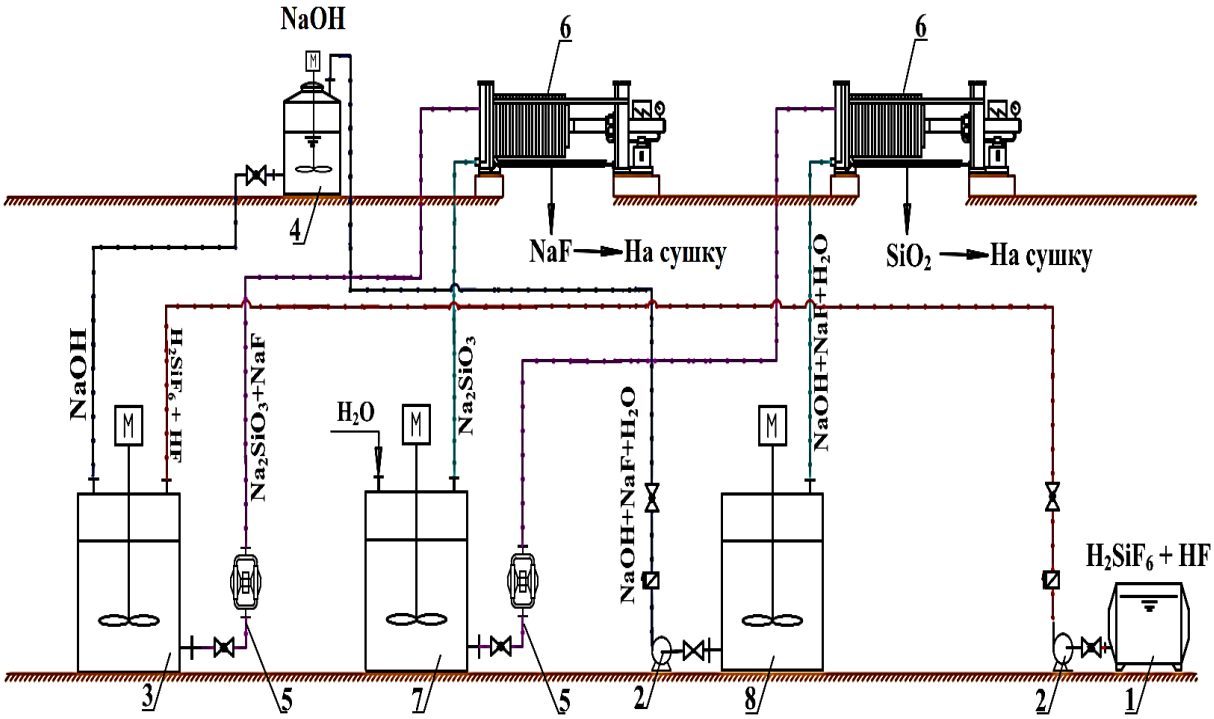


Рисунок 3. – Аппаратурно-технологическая схема производства фторида натрия (1 – бак хранения смеси КФВК и HF; 2 – насос для перекачки смеси кислот; 3 – реактор нейтрализации; 4 – бак приготовления NaOH; 5 – насос диафрагменный пневматический; 6 – рамный фильтр-пресс; 7 – реактор гидролиза метасиликата натрия; 8 – бак сбора фильтрата).

После расчета затрат была рассчитана себестоимость 1 т фторида натрия, результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. – Технико-экономические расчеты на производство 1 т фторида натрия

Наименование затрат	Ед. измер.	Расходы на 1 тонну продукции	Цена 1 т продукции	
			сомони	доллар
I. **Затраты на сырье**				
Смесь кислот	т	1,370	390,4	35.5
Гидроксид натрия	т	1,144	6864	298.5
II. **Затраты на воду, электроэнергию и газ**				
Вода	$м^3$	2,550	7,65	0.69
Природный газ	$м^3$	4,5	7,42	0,67
Электроэнергия	кВт/ч	Общ. 17,2	9,5	0,86
III. **Затраты на оплату труда**				
Зарплата	-	-	66,7	6,06
Налог на социальное обеспечение	-	25%	16,7	1.51
Накладные расходы	-	5%	3,33	0,30
Расходы на амортизацию	-	0,08%	24,7	2,24

Продолжение таблицы 4.

Другие расходы	-	5%	3,33	0,30
Себестоимость продукта	т	-	7393,7	672,1
Цена на мировом ринке	т	-	15 000	1363,6
Рентабельность на 1 т продукции	т	-	7606,3	691,4
IV. Побочный продукт				
При производстве 1 т фторида натрия в виде побочного продукта образуется 0,142 т аморфного кремнезёма, стоимость которого на мировом рынке составляет 5500 сомони (5500*0,142 = 781 сомони).				

Таким образом, технология производства фторида натрия и аморфного оксида кремния проста и незатратна, внедрение ее в производство дает возможность создать новые рабочие места, а нейтрализация смеси КФВК и плавиковой кислоты экологически эффективна и экономически выгодна.

Разложение мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад» и гидроксида алюминия смесью КФВК и плавиковой кислот

Для производства фтористых солей необходим гидроксид алюминия, который завозится из-за границы и увеличивает себестоимость продукции. Во исполнение четвертой национальной цели – ускоренной индустриализации страны, для сокращения ввоза компонентов, не производимых в Республике Таджикистан, таких как гидроксид алюминия и увеличения номенклатуры отечественной продукции, глубокая переработка бедных глинозёмсодержащих руд смесью КФВК и плавиковой кислоты для получения необходимых фтористых солей очень важна. Таким образом, в лабораторных условиях с использованием смеси H_2SiF_6 и HF был изучен процесс разложения мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад» с целью получения фторида алюминия, аморфного кремнезёма, а также криолита.

Прежде всего был изучен химический состав мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад», которой включает следующие компоненты (%): Al_2O_3 – 20,5; SiO_2 – 58,1; Fe_2O_3 – 8,4; K_2O – 4,6; Na_2O – 1,1; CaO – 1,5; п.п.п. – 5,5.

Рентгенофазовым анализом был определен минералогический состав мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад». РФА мусковит-ставролитовых сланцев показал наличие линий, характеризующих минералы кварц (номер по картотеке PDF 46-1045), мусковит (номер по картотеке PDF 46-1311), ставролит (номер по картотеке PDF 41-1484) и магнетит (номер по картотеке PDF 89-950).

При разложении мусковит-ставролитовых сланцев с плавиковой кислотой, содержащейся в КФВК, на первой стадии протекают следующие химические реакции (реакции 7-18).

$$6HF + Al_2O_3 = 2AlF_3 + 3H_2O, \quad (7)$$

$$4HF + SiO_2 = SiF_4 + 2H_2O, \quad (8)$$

$$3SiF_4 + 2H_2O = 2H_2SiF_6 + SiO_2, \quad (9)$$

$$8HF + Fe_3O_4 = 2FeF_3 + FeF_2 + 3H_2O, \quad (10)$$

$$2HF + K_2O = 2KF + H_2O, \quad (11)$$

$$2HF + CaO = CaF_2\downarrow + H_2O, \quad (12)$$

$$2HF + MgO = MgF_2\downarrow + H_2O, \quad (13)$$

$$2HF + Na_2O = 2NaF + H_2O, \quad (14)$$

$$H_2SiF_6 + K2O = K_2SiF_6\downarrow + H_2O, \quad (15)$$

$$H_2SiF_6 + Na2O = Na_2SiF_6\downarrow + H_2O, \quad (16)$$

$$H_2SiF_6 + CaO = CaSiF_6\downarrow + H_2O, \quad (17)$$

$$H_2SiF_6 + MgO = MgSiF_6\downarrow + H_2O. \quad (18)$$

Согласно результатам лабораторных исследований, скорость процесса разложения мусковит-ставролитовых сланцев, как правило, зависит от концентрации HF. Таким образом,

экспериментально показано, что увеличение концентрации плавиковой кислоты более 10% не приводит к увеличению выхода фторида алюминия. Следует отметить, что оптимальные параметры разложения мусковит-ставролитовых сланцев с плавиковой кислотой состава КФВК следующие: температура 85°С, концентрация плавиковой кислоты менее 10%, продолжительность процесса 30 минут. Таким образом, степень разложения оксид алюминия из состава мусковит-ставролитовых сланцев составляет более 70%.

После завершения процесса разложения на первой стадии, полученная пульпа была отфильтрована для разделения твердой части от жидкой и промыта водой до нейтральной среды. Твердый остаток после фильтрации подвергли химическому анализу и установили, что он состоит из 83,2% SiO_2, 4,5% Al_2O_3, 3,4% Fe_2O_3 и 8,4% других соединений.

Для подтверждения химических анализов и протекания вышеуказанных реакций твердая часть была подвергнута рентгенофазовому анализу, результаты которого представлены на рисунке 4.

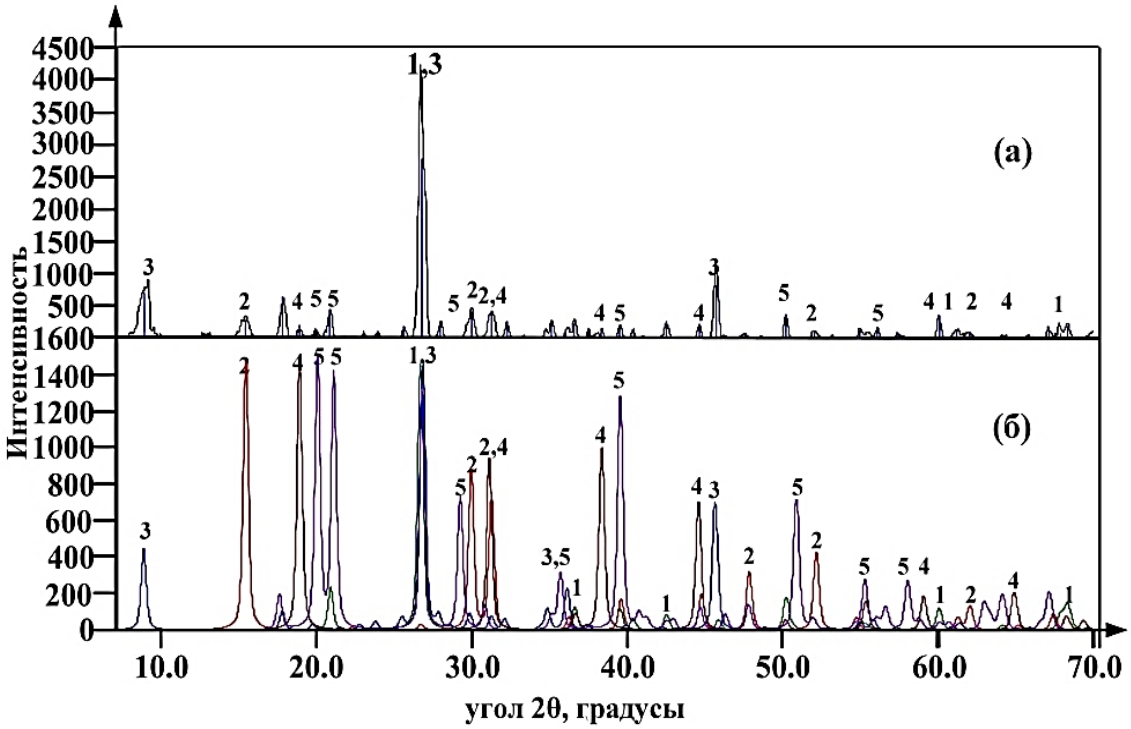


Рисунок 4. – Рентгенограмма твёрдой части после кислотного разложения мусковит-ставролитовых сланцев (а), и стандартных образцов (б): (1 – кварц (SiO_2), 2 – ралсонит ($NaMgAl(F,OH)_6H_2O$), 3 – мусковит ($H_2KAl_3(SiO_4)_3$), 4 – хиратит (K_2SiF_6), 5 – малладрит (Na_2SiF_6)

РФА твёрдой части после кислотного разложения мусковит-ставролитовых сланцев (рисунок 4а) показал наличие линий, характеризующих минералы, такие как: кварц (номер по картотеке PDF 46-1045), ралсонит (номер по картотеке PDF 45-1331), мусковит (номер по картотеке PDF 1-1098), хиратит (номер по картотеке PDF 7-217) и малладрит (номер по картотеке PDF 33-1280), которые соответствуют рентгенограммам стандартного эталона (рисунок 4б).

На втором этапе оставшийся раствор КФВК, который также содержит раствор фторида алюминия, был обработан гидроксидом алюминия, и получен раствор фторида алюминия и аморфного оксида кремния (реакция 19).

$$H_2SiF_6 + 2Al(OH)_3 = 2AlF_3 + SiO_2\downarrow + 4H_2O. \quad (19)$$

Изучено взаимодействие гидроксида алюминия и КФВК с целью получения раствора фторида алюминия и аморфного оксида кремния в зависимости от различных влияющих факторов, результаты которого представлены в таблице 5.

Таблица 5. – Условия нейтрализации остаточной КФВК с гидроксидом алюминия

Условия обработки		Выход SiO_2, %	$Al(OH)_3$ (остаточный), %	AlF_3 (в виде примеси) %
t, °C	τ, мин.			
25	15	1,1	92,8	-
35	15	5,6	88,8	-
45	15	17,3	76,8	-
55	15	38,2	56,1	-
65	15	72,4	21,9	-
75	15	85,6	8,8	-
85	15	94,5	0,1	-
95	15	91,2	-	3,3
85	5	82,8	11,6	-
85	10	93,8	0,6	-
85	20	93,1	-	1,4
85	25	91,8	-	2,7
85	30	90,8	-	3,6

По результатам экспериментов, приведённых в табл. 5 наблюдается что при росте температуры до 85 °C скорость реакции остаточной H_2SiF_6 с $Al(OH)_3$ растёт, дальнейший увеличение температуры и времени негативно влияет на выход и чистоту аморфного SiO_2.

Таким образом, согласно результатам лабораторных исследований, оптимальные условия получения чистого SiO_2 при нейтрализации остаточной КФВК с гидроксидом алюминия следующие: температура – 85°C, продолжительность процесса – 15 минут. В таких условиях степень извлечения аморфного оксида кремния составляет более 94%.

С целью определения чистоты продукта аморфный оксид кремния подвергли химическому анализу и установили, что он состоит из 96,54% SiO_2 и 0,12% Al_2O_3. Потери при его прокаливании составляют 3,12%.

Таким образом, после фильтрации аморфного кремнезёма в жидкой части остается смесь растворенных AlF_3 (реакции 7 и 19), FeF_3 и FeF_2 (реакция 10).

С целью получения фторида алюминия был изучен процесс кристаллизации смеси растворов фторидов алюминия и железа, результаты исследований приведены в таблице 6.

Таблица 6. – Результаты исследования процесса кристаллизации раствора AlF_3

Условия кристаллизации			Выход AlF_3, %
t, °C	τ, мин.	Дозировка затравки (AlF_3), %	
50	60	20	5,2
60	60	20	9,6
70	60	20	18,5
80	60	20	28,6
90	60	20	45,8
90	120	20	61,2
90	180	20	64,4
90	240	20	82,6
90	180	30	71,6
90	180	40	76,4
90	180	50	81,2
90	180	60	81,5

Из таблицы 6 видно, что при повышении температуры от 50 до 90°С, продолжительности процесса от 60 до 180 мин и дозировки затравки (порошка AlF_3) от 20 до 60% степень кристаллизации раствора фторида алюминия увеличивается, а его выход составляет более 81% по обеим ступеням исследований. Следует отметить, что фториды железа являются растворимыми, и после фильтрации и промывки кристаллов фторида алюминия переходят в раствор.

После кристаллизации раствора кристаллический фторид алюминия подвергли химическому анализу и установили, что он состоит из 97,63% AlF_3 и 0,23% Al_2O_3, а его потери при прокаливании составляют 1,41%. Данный продукт соответствует требованиям ГОСТ 19181-78 алюминий фтористый технический.

Для подтверждения результатов анализа и протекания реакций 7 и 19 был проведен РФА прокаленного при 500 °С образца, результат которого представлен на рис. 5.

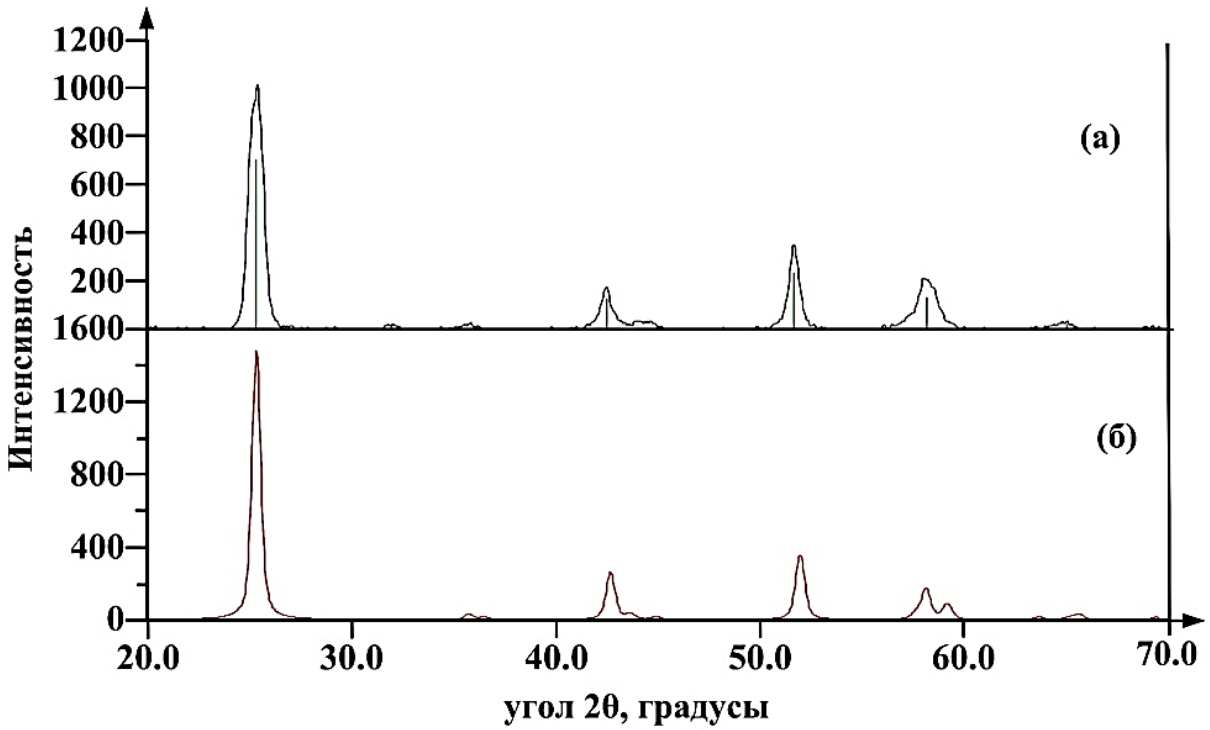


Рисунок 5. – Рентгенограмма кристаллического фторида алюминия (а) и стандартного эталона фторида алюминия (б)

Как видно из рисунка 5 РФА фторида алюминия (рис. 5а) показал наличие линий, характеризующих синтетический фторид алюминия (номер по картотеке PDF 80-1007), которые соответствуют рентгенограммам стандартного эталона (рис. 5б).

Таким образом, данная технология позволяет переработать плавиковую кислоту из состава смеси кислот с мусковит-ставролитовыми сланцами месторождения «Курговад», а также снизить определенное количество использования импортного гидроксида алюминия в технологии производства фторида алюминия. Данная технология экономически и экологически выгодна за счет использования смеси КФВК и местных глиноземсодержащих минералов.

Кинетика разложения мусковит-ставролитовых сланцев и гидроксида алюминия смесью КФВК и плавиковой кислот

В технологических процессах производства криолита и фтористого алюминия используется импортный гидроксид алюминия, который значительно увеличивает себестоимость производимых продуктов. Исходя из этого, для подъема эффективности производства фтористых солей целесообразно использовать местное минеральное сырьё,

переработка которого позволит частично заменить импортный гидроксид алюминия.

В этом разделе изучена кинетика разложения мусковит-ставролитовых сланцев Курговадского месторождения фтористым водородом из состава смеси кислот, нейтрализации H_2SiF_6 с $Al(OH)_3$ а также кристаллизации образовавшегося на обоих стадиях раствора AlF_3.

Сначала приведем кинетику протекания разложения мусковит-ставролитовых сланцев с HF из состава смеси и $Al(OH)_3$ с оставшейся КФВК с целью получения фторида алюминия в области температур от 30 до 90°С и времени разложения от 5 до 30 мин.

Согласно полученным результатам, отображенных на рисунок 6, можно определить, что выход AlF_3 постепенно повышается при повышении температуры и длительности контакта реагентов.

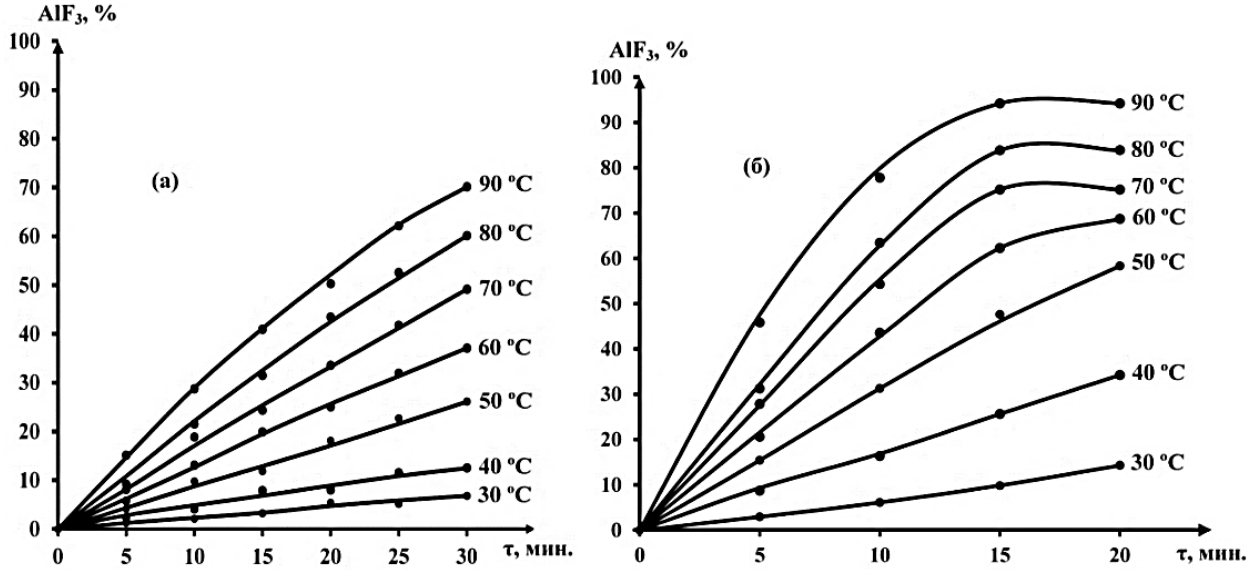


Рисунок 6. – Зависимость выход AlF_3 от температур и время: (а) – при разложении мусковит-ставролитовых сланцев плавиковой кислотой; (б) – при нейтрализации оставшейся КФВК с $Al(OH)_3$

Согласно рисунку 6а видно, что графики в интервале до 80°С длительности до 30 мин. линейны, но при 90°С наблюдается искривление. По рисунку 6б видно, что в интервале от 60 до 90°С и длительности до 15 мин возникает искривление графиков. Так как графики линейны то их можно выразить уравнением первого порядка:

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

В результате математического преобразования уравнение первого порядка можно представить так:

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

Энергия активации для разложения сланцев фтористым водородом составляет 39,73 кДж/моль, а для нейтрализации КФВК с $Al(OH)_3$ – 37,94 кДж/моль, что указывает на переходные процессы. Энергия активации кристаллизации фторида алюминия равна 45,86 кДж/моль, что подтверждает кинетическую область. Исследования показывают возможность получения фторида алюминия и аморфного кремнезёма при разложении сланцев и переработке $Al(OH)_3$ смесью H_2SiF_6 и HF, что важно для производства алюминия и жидкого стекла.

Технология получения криолита из раствора фторида алюминия и фторида натрия, полученных из КФВК и плавиковой кислот

В современных условиях криолит в основном получают искусственным путем. Благодаря низкой растворимости криолита наиболее широко распространен гидрохимический метод.

Процесс производства криолита осуществляется при взаимодействии раствора AlF_3 с раствором NaF я согласно следующей реакции.

$$AlF_3 + 3NaF = Na_3AlF_6 \downarrow. \quad (20)$$

Следует отметить, что в составе получаемого криолита остается определенное количество фторидов железа II и III, поэтому продукт необходимо промывать водой в соотношении Т:Ж=1:3.

При реализации данной технологии имеется возможность влияния температуры, продолжительности процесса и дозировки раствора фторида натрия, которое изучалось в лабораторных условиях (таблица 7).

Таблица 7. – Результаты экспериментов по получению криолита

Влияющие параметры			Степень извлечения криолита, %
t, °C	τ, мин	D_{NaF}, %	
25	15	100	96,71
45	15	100	96,37
65	15	100	95,84
85	15	100	95,65
65	5	100	96,15
65	20	100	95,81
65	30	100	95,23
65	15	80	78,56
65	15	90	86,62
65	15	110	96,93
65	15	120	97,21

Из таблицы 7 видно, что повышение температуры от 25 до 85 °С и продолжительности процесса от 5 до 30 минут существенно не меняет степень извлечения криолита, а его выход составляет более 95%. Следует отметить, что при повышении температуры образуются относительно крупные частицы, и тем самым увеличивается скорость процесса фильтрации. Оптимальные параметры данного процесса, следующие: температура 65-85 °С, продолжительность процесса 5-15 минут, дозировка раствора NaF 100% от стехиометрии. В таких условиях степень извлечения криолита составляет более 95%, а количества компонентов в нем (в %): F – 53,08; Al – 12,62; Na – 32,09.

Химический состав криолита, полученного из мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад», соответствует химическому составу стандартного криолита, а также требованиям ГОСТ 10561-80.

Данные рентгенофазового анализа подтверждают получение криолита по этой технологии (рисунок 7).

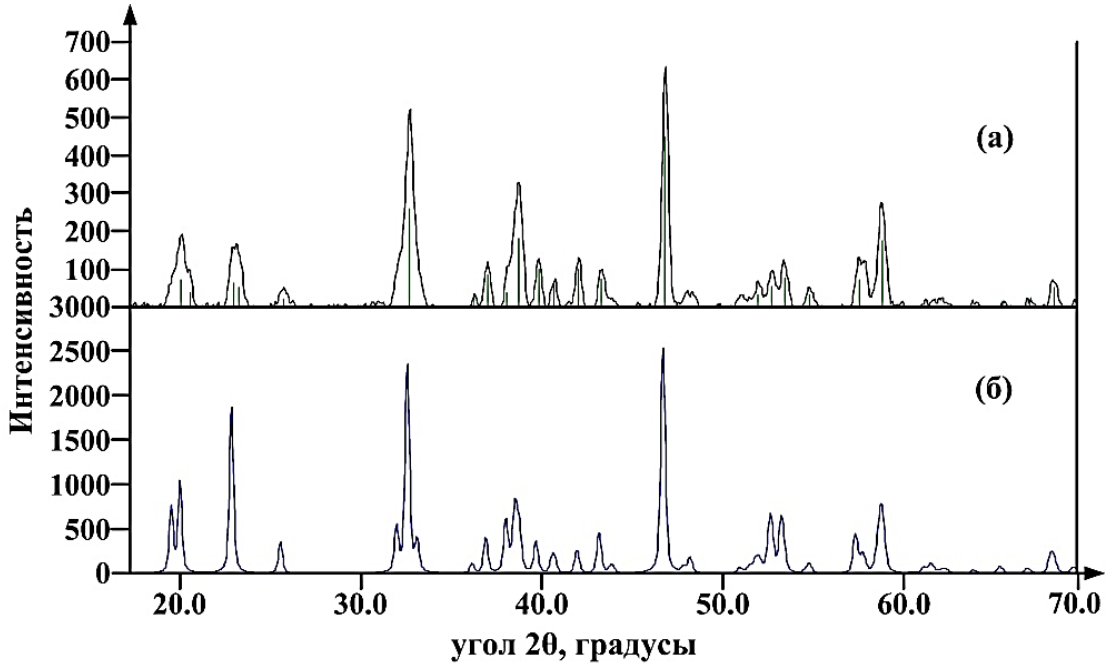


Рисунок 7. – Рентгенограмма полученного криолита (а) и стандартного эталона криолита (б)

Результаты рентгенограммы (рис. 7) показывают, что 14 из 15 обнаруженных пиков принадлежат минералу криолиту, что подтверждает получение криолита по данной технологии – из растворов фторида алюминия и фторида натрия.

Таким образом, получение криолита по этой технологии экологически эффективно, экономически выгодно и соответствует требованиям, а также может быть использовано в производстве алюминия.

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ СМЕСИ КРЕМНЕФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ И ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАОЛИНОВЫХ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЧАШМА-САНГ»

Термодинамика процесса переработки смеси КФВК и плавиковой кислот с применением каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» и гидроксида алюминия

С целью научного обоснования процесса разложения каолиновых глин и гидроксида алюминия смесью КФВК и плавиковой кислот с получением фтористых солей и аморфного кремнезема были проведены термодинамические расчеты протекающих реакций.

Процесс переработки смеси КФВК и плавиковой кислоты с применением каолиновых глин и гидроксида алюминия протекает в две стадии. Следует отметить, что на первой стадии оксид алюминия из состава каолиновых глин реагирует с плавиковой кислотой, образуя раствор фторида алюминия (реакция 21). Учитывая разнообразие состава каолиновых глин, могут произойти следующие взаимодействия (реакции 21-27):

$$6HF + Al_2O_3 = 2AlF_3 + 3H_2O, \quad (21)$$

$$6HF + Fe_3O_4 = 2FeF_3 + FeF_2 + 3H_2O, \quad (22)$$

$$2HF + CaO = CaF_2 + H_2O, \quad (23)$$

$$2HF + MgO = MgF_2 + H_2O, \quad (24)$$

$$2HF + Na_2O = 2NaF + H_2O, \quad (25)$$

$$2HF + K_2O = 2KF + H_2O, \quad (26)$$

$$4HF + SiO_2 = SiF_4 + 2H_2O. \quad (27)$$

После протекания вышеуказанных реакций фильтруем пульпу и промываем водой до нейтральной среды. На второй стадии оставшуюся КФВК нейтрализуем гидроксидом

алюминия при температуре 90 °С и продолжительности 15 мин, с получением раствора фторида алюминия и твердого чистого аморфного кремнезёма (реакция 28).

$$H_2SiF_6 + 2Al(OH)_3 = 2AlF_3 + SiO_2\downarrow + H_2O. \quad (28)$$

После окончания процесса образуется раствор, содержащий AlF_3, в осадок, выпадает аморфный кремнезём, который далее фильтруется для разделения твердой части от жидкой. Это даёт возможность получения криолита при добавлении раствора фторида натрия в раствор фторида алюминия, реакция протекает следующим образом:

$$3NaF + AlF_3 = Na_3AlF_6\downarrow. \quad (29)$$

Изучение термодинамики дает возможность определить самопроизвольность реакции, так как большинство химических реакций сопровождается одновременным изменением энтальпии (ΔH) и энтропии(ΔS). Термодинамический анализ по уравнению $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ был проведён для всех протекающих реакций в интервале температур от 303 до 363 К. Зависимость изменений ΔG^0 была определена при следующих температурах: 303, 313, 323, 333, 343, 353, 363 К для всех реакций 21-27 (рисунок 8).

Как видно из рисунка 8, значения изменений ΔG^0отрицательны для всех реакций 21-27, а также плавно уменьшаются при возрастании температуры.

По итогам термодинамического анализа можно сделать вывод, что вышеуказанные реакции 21-29 протекают самопроизвольно, и при увеличении температур от 303 до 363 К значения изменений ΔG^0 для указанных реакций плавно уменьшаются.

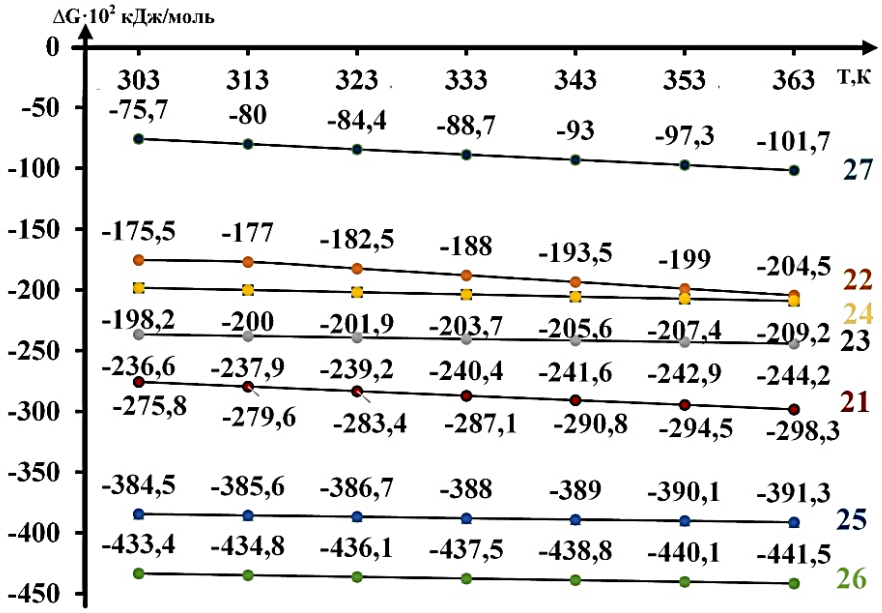


Рисунок 8. – Графики изменений свободной энергии Гиббса для реакций (21)-(27) в зависимости от температуры при разложении каолиновых глин

Получение фторида алюминия, криолита и аморфного кремнезема из смеси КФВК и плавиковой кислот с применением каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» и гидроксида алюминия

Переработка смеси КФВК и плавиковой кислоты с использованием каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» для получения фтористых соединений с точки зрения экономики и экологии является актуальной задачей.

Следует отметить, что на первой стадии оксид алюминия из состава каолиновых глин реагирует с плавиковой кислотой, образуя раствор фторида алюминия (реакция 21).

Исходя из этого, процесс разложения каолиновой глины проводили смесью КФВК и плавиковой кислот при температуре 85 °С, продолжительности 20-30 минут, при концентрации плавиковой кислоты 5-10 %. При этом степень разложения оксида алюминия из состава каолиновой глины достигла более 80%. Следует отметить, что в этом случае по

реакциям 8, 9 примерно 15-20% оксида кремния (минерала кварца) разлагается плавиковой кислотой и вновь образуется КФВК.

После протекания вышеупомянутых реакций (реакции 21-27) пульпа фильтруется, промывается водой до нейтральной среды. На второй стадии в оставшуюся КФВК добавляют гидроксид алюминия и получают раствор AlF_3, при этом SiO_2 выпадает в осадок.

Повышение температуры с 25 до 85 °С ускоряется реакция нейтрализации остаточной КФВК, степень выхода аморфного кремнезёма составляет 96%. При дальнейшем повышении температуры и продолжительности процесса происходит испарение воды и начинается процесс кристаллизации раствора фторида алюминия, при этом аморфный оксид кремния загрязняется фторидом алюминия.

Таким образом, оптимальные параметры реакции нейтрализации остаточной КФВК с гидроксидом алюминия, следующие: температура – 85°С, продолжительность процесса – 15 минут.

Влияние различных технологических параметров на процесс кристаллизации раствора фторида алюминия

В настоящее время большая часть фтористых соединений занимает одно из важнейших мест в современной химической промышленности. Помимо глинозема, который выступает основным сырьем в алюминиевой промышленности, также AlF_3 имеет особое значение в процессе электролиза, выполняя роль проводника тока, снижения температуры электролита, а также снижения себестоимости металла за счет сокращения расхода солей фтора. Наиболее простым и распространенным способом получения AlF_3 при переработке ии КФВК является кристаллизация раствора фтористого алюминия.

После окончания стадии разложения каолиновых глин с плавиковой кислотой состава смеси кислот и нейтрализации остаточной H_2SiF_6 с $Al(OH)_3$, полученный раствор, состоящий из смеси AlF_3, FeF_3 и FeF_2 переносился в реактор-кристаллизатор, снабженный пластиковой мешалкой и работающий в периодическом режиме (скорость мешалка 60-70 об/мин). Также вводили «затравку» кристаллов AlF_3 от расчетного количества.

Изучение влияния затравки имеет особое значение, так как при уменьшении количества затравки увеличивается время кристаллизации, а увеличение более 40% не приводит к увеличению выхода кристаллического фторида алюминия (86%), поэтому ввод «затравки» кристаллов AlF_3 до 40% от стехиометрического количества, продолжительности процесса до 180 мин, и температуры до 90 °С являются оптимальными. Из литературы известно, что изменение температуры влияет как на скорость образования зародышей, так и на скорость их роста, причем в большей степени это воздействие проявляется в процессе возникновения зародышей. Так, с повышением температуры кристаллизации увеличивается средний размер кристаллов, о чем и свидетельствуют полученные результаты. Также в ходе работ было выяснено, что чрезмерная активация раствора в кристаллизаторе, а также её сильное ослабление негативно влияют на процесс кристаллизации. Следует отметить, что фторид железа растворим, и после фильтрации и промывки кристаллов фторида алюминия фторид железа остаётся в растворе.

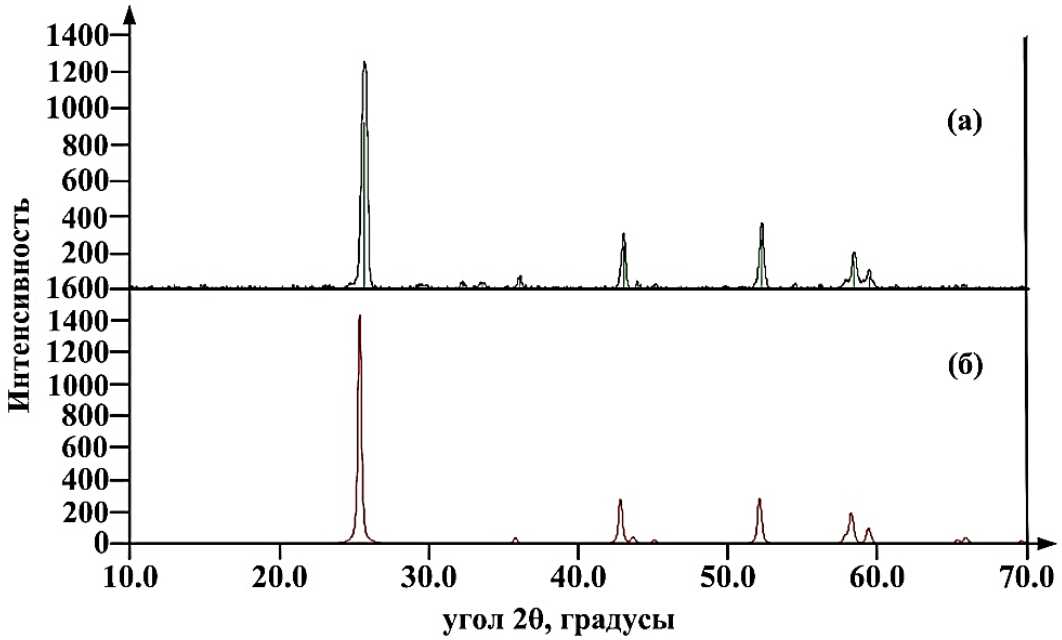


Рисунок 9. – Рентгенограмма фторида алюминия, полученного при двухстадийной обработке (а) и стандартного эталона AlF_3 (б)

Для получения чистого фторида алюминия необходима дегидратация при температуре от 500 до 550 °С, так как полученный фторид алюминия содержит до трёх молекул кристаллизационной воды ($AlF_3 \cdot 3H_2O$). При этом, чтобы не допустить гидролиза фторида алюминия при температуре 200-250 °С (реакция 30), полученная паста предварительно сушится при температуре 100-105 °С.

$$AlF_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3HF\uparrow. \quad (30)$$

С целью определения чистоты полученного продукта был проведен химический анализ, по результатам которого её степень чистоты составила более 98%, что соответствует требованию ГОСТ 19181-78 (алюминий фтористый технический). Для подтверждения данной технологии, а также химического анализа был проведен РФА прокаленного при 500 °С образца, результаты которого представлены на рисунке 9.

Согласно рентгенограмме (рис. 9), полученный продукт соответствует синтетическому AlF_3 (номер в картотеке PDF 80-1007), что подтверждается химическими анализами и протеканием описанных реакций. Также видно, что продукт соответствует требованиям ГОСТ 19181-78 и может быть использован при производстве алюминия.

Технология получения криолита из растворов фторида алюминия и натрия

Процесс производства криолита осуществляется при взаимодействии раствора AlF_3 который был получен при переработки смеси КФВК и плавиковой кислоты каолиновая глина и с раствором NaF, который был получен нейтрализацией смеси H_2SiF_6 и HF с применением NaOH, согласно следующей реакции:

$$3NaF + AlF_3 = Na_3AlF_6\downarrow. \quad (31)$$

Оптимальными параметрами данного процесса являются: t – 65-85 °С, τ – 5-15 мин., D_{NaF} – 100% по стехиометрическому расчету. В таких условиях степень извлечения криолита составляет более 92%. Следует отметить, что в составе получаемого криолита остается определенное количество фторидов железа II и III, поэтому продукт необходимо промывать водой в соотношении Т:Ж=1:3. После определения оптимальных параметров был проведен химический анализ полученного криолита (масс. %): Na – 31,6; Al – 12,1; F – 53,2.

Путем РФА определено, что проба соответствует минералу криолит (номер по картотеке PDF 25-772). Таким образом, полученный криолит, соответствует требованиям ГОСТ 10561-80 и может быть использован в производстве алюминия.

Кинетика разложения каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» и гидроксида алюминия смесью КФВК и плавиковой кислот

Было изучена кинетика разложения каолиновой глины фтористым водородом из состава смеси кислот, нейтрализации H_2SiF_6 с $Al(OH)_3$, а также кристаллизации образовавшегося на обоих стадиях раствора AlF_3.

В начале рассмотрим кинетику процесса обработки каолиновой глины HF из состава смеси кислот, затем кинетику процесса взаимодействия $Al(OH)_3$ с остаточной H_2SiF_6 в зависимости температуры и времени.

Соответственно полученным результатам, отображенных на рисунках 10а и 10б, можно определить, что выход AlF_3 постепенно повышается при повышении температуры и длительности контакта реагентов.

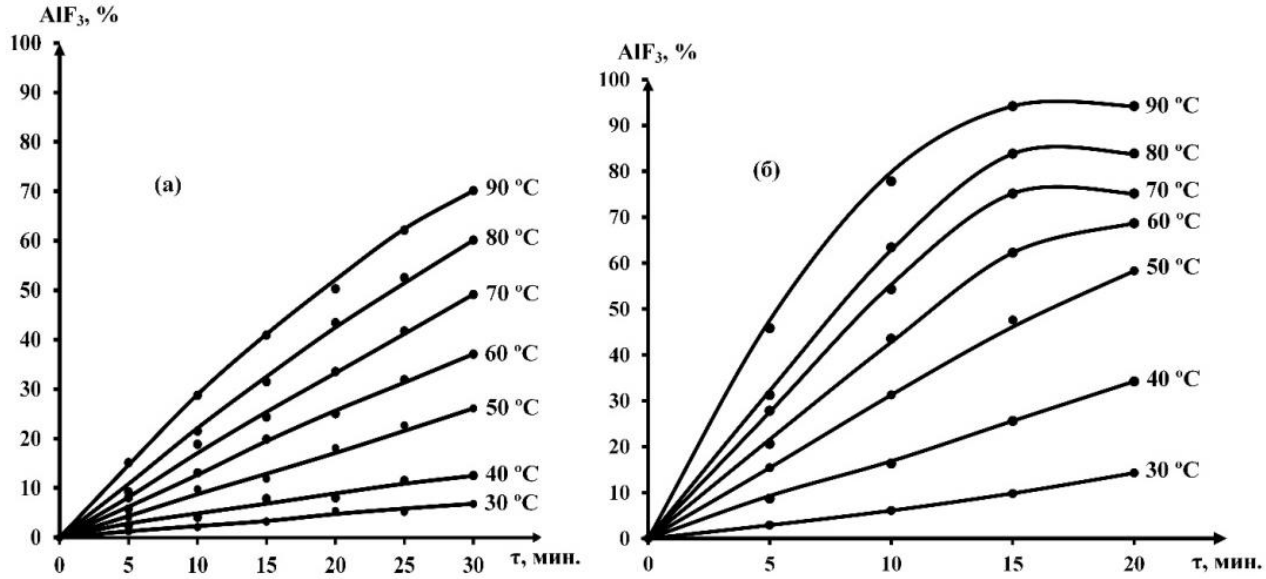


Рисунок 10. – Зависимость выход AlF_3 от температур и время: (а) – при разложении глин с HF; (б) – при нейтрализации H_2SiF_6 с $Al(OH)_3$

По рисунку 10а видно, что графики в интервале до 80°С длительности до 30 мин. линейны, но при 90°С наблюдается искривление. Из рисунку 10б видно, что в интервале от 60 до 90°С и длительности до 15 мин возникает искривление графиков. Так как графики линейны то их можно выразить уравнением первого порядка:

Исходя из проведенных кинетических расчетов, была найдена кажущаяся энергия активации, величина которой при разложении каолиновых глин с HF = 37,81 кДж/моль и при нейтрализации H_2SiF_6 с $Al(OH)_3$ = 38,7 кДж/моль и свидетельствуют о том, что процессы разложения каолиновых глин HF и нейтрализации H_2SiF_6 с $Al(OH)_3$ протекают в переходных областях.

Также выяснилось, что величина энергии активации процесса кристаллизации фторида алюминия составляет 44,42 кДж/моль, тем самым подтверждается протекание процесса в кинетической области, которая соответствует литературным данным.

Таким образом, значения кинетических характеристик раскрывают механизм протекания процесса разложения каолиновых глинах плавиковой кислотой, нейтрализации оставшейся КФВК с гидроксидом алюминия и кристаллизации полученного раствора фторида алюминия, что даёт возможность выбора оптимального режима осуществления данной технологии.

Разработка принципиальной технологической схемы комплексной переработки смеси КФВК и плавиковой кислот с применением глиноземсодержащих руд

По результатам проведенных экспериментов разработана принципиальная

технологическая схема получения фторида алюминия, криолита, аморфного оксида кремния и жидкого стекла при переработке смеси КФВК и плавиковой кислоты глиноземсодержащими рудами и гидроксидом алюминия (рисунок 11).

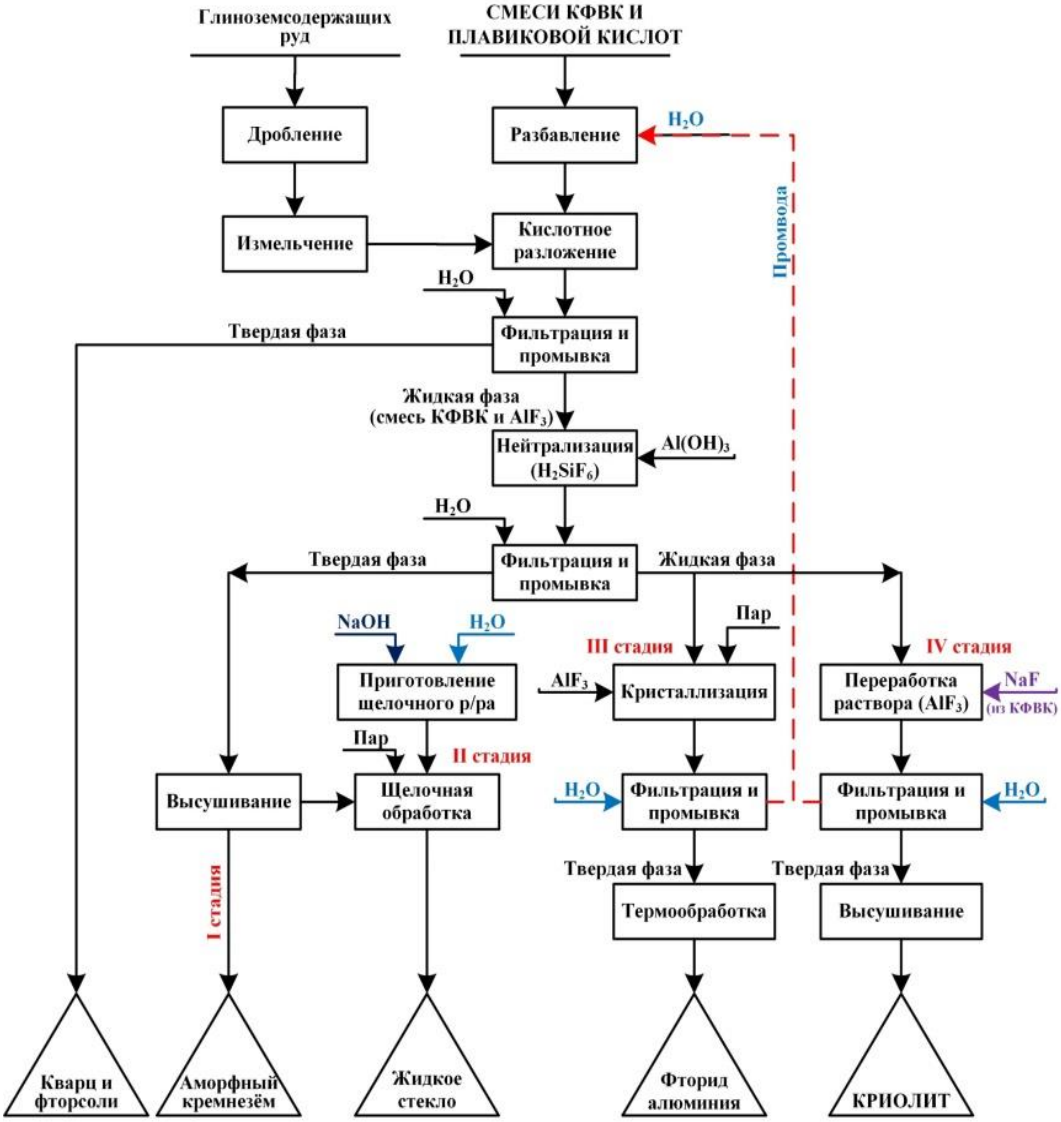


Рисунок 11. – Принципиальная технологическая схема комплексной переработки смеси КФВК и плавиковой кислоты с применением глиноземсодержащих руд

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что технология переработки смеси кислот глиноземсодержащими рудами и гидроксидом алюминия является экологически и экономически целесообразной за счет переработки побочного продукта местным минеральным сырьем с получением ряда ценных продуктов.

ВЫВОДЫ

1. Минералогический и химический состав сырья. Проведен физико-химический анализ алюмосодержащих руд (каолиновых глин и мусковит-ставролитовых сланцев), установлено, что основными минералами являются каолинит, кварц, мусковит, ставролит и магнетит. Установлен химический состав смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот, производимой ООО «ТАЛКО Кемикал», в которой суммарное содержание кислот составляет: H_2SiF_6 – 25,3% и HF – 14,1% [1-А, 3-А, 5-А, 6-А, 7-А, 12-А, 13-А, 16-А].

2. Термодинамика и кинетика процессов. Установлено, что реакции разложения алюмосодержащего сырья смесью кремнефтористоводородной и плавиковой кислот протекают самопроизвольно. Рассчитаны термодинамические параметры процессов переработки, а также определены энергии активации ключевых стадий [2-А, 4-А, 14-А]:

- Разложение мусковит-ставролитовых сланцев (39,73 кДж/моль) и каолиновых глин (37,85 кДж/моль) фтористым водородом.
- Взаимодействие $Al(OH)_3$ с H_2SiF_6 (37,94-38,71 кДж/моль).
- Кристаллизация раствора AlF_3 (44,42-45,86 кДж/моль).

3. Оптимизация параметров синтеза. Разработаны оптимальные условия получения фторида натрия, аморфного кремнезема и жидкого стекла [1-А, 9-А, 11-А, 15-А, 16-А]:

- Фторид натрия: 25°С, 15 мин, концентрация NaOH – 450 г/л, выход > 93%.
- Жидкое стекло: 90-95°С, 60 мин, концентрация NaOH – 10%, степень растворения SiO_2 > 95%.
- Проведен технико-экономический анализ технологии нейтрализации смеси кислот с гидроксидом натрия, показавший рентабельность производства фторида натрия и аморфного кремнезема с использованием существующего оборудования Совместного Технопарка.

4. Разложение мусковит-ставролитовых сланцев и каолиновых глин. Установлены технологические параметры переработки алюмосиликатного сырья [3-А, 6-А, 7-А, 13-А]:

- Разложение мусковит-ставролитовых сланцев**:** 80-85°С, 30 мин, HF – 6-7%.
- Разложение каолиновых глин**:** 80-85°С, 30 мин, HF – 6-7%.
- Взаимодействие H_2SiF_6 с $Al(OH)_3$**:** 80-85°С, 15 мин, выход аморфного кремнезема > 95%, химическая чистота SiO_2 > 97-98%.

5. Кристаллизация фторида алюминия. Оптимизирован процесс кристаллизации AlF_3: 90°С, 180 мин, дозировка затравочного порошка AlF_3 – 40-50% от массы, степень извлечения >81-86%. Полученный продукт после прокаливания (500-550°С) соответствует требованиям ГОСТ 19181-78 [2-А, 3-А, 4-А, 5-А, 13-А].

6. Получение криолита. Определены оптимальные параметры синтеза криолита из раствора NaF и AlF_3: 65-85°С, 10-15 мин, дозировка NaF – 100% от стехиометрии, степень извлечения> 90%. При промывке (Т:Ж = 1:3) удаляются фториды железа. Полученный продукт соответствует ГОСТ 10561-80 [3-А, 5-А, 6-А, 8-А, 12-А].

7. Разработка технологической схемы. Разработана и оптимизирована принципиальная технологическая схема комплексной переработки смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот с алюмосодержащими рудами, гидроксидами алюминия и натрия, обеспечивающая получение фторида натрия, аморфного кремнезема, жидкого стекла, фторида алюминия и криолита с высокой степенью извлечения [1-А, 3-А, 5-А, 6-А, 10-А, 15-А, 16-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов:

- Рекомендуется внедрить предложенные методы переработки смеси КФВК и плавиковой кислот на предприятиях, использующих местное глинозёмистое сырьё и гидроксид алюминия, для повышения эффективности получения целевых продуктов.
- Рекомендуется ООО «ТАЛКО Кемикал» для утилизации смеси кислот с гидроксидом натрия с целью получения фторида натрия, аморфного кремнезёма и жидкого стекла, улучшая экологическую обстановку.

- Результаты расчётов технико-экономических показателей переданы в ООО «ТАЛКО Кемикал», согласно которым себестоимость фторида натрия из смеси кислот более чем в два раза ниже стоимости импортного. Аморфный оксид кремния образуется как побочный продукт, цена которого на мировом рынке составляет около 5500 сомони (500 долларов США).
- Рекомендуется передать результаты исследований в ОАО «ТАЛКО», так как при переработке местного глинозёмистого сырья образуются фторсодержащие соли — основное сырьё для производства металлического алюминия.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан

[1-А]. Сатторов, С.А. Исследование и разработка технологии получения фторида натрия, аморфного кремнезёма и жидкого стекла из смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / Н.А. Наимов, С.А. Сатторов, У.М. Мирсаидов [и др.] // Вестник таджикского национального университета, Серия естественных наук, 2024, №1, С. 146-155. https://doi.org/10.62965/tnu.sns.2024.1.13

[2-А]. Сатторов, С.А. Кинетика разложения мусковит-ставролитовых сланцев и гидроксида алюминия смесью кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, У.М. Мирсаидов, К.Дж. Суяриён [и др.] // Вестник технологического университета. 2024. Т.27, №6, стр. 18-23. DOI10.55421/1998-7072_2024_27_6_18.

[3-А]. Сатторов, С.А. Технология комплексной переработки побочного продукта производства плавиковой кислоты с каолиновой глиной месторождения «Чашма-Санг» / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, А. Муродиён, Х. Сафиев, У.М. Мирсаидов // Доклады НАН Таджикистана, Том 67, №1-2, 2024, С.95-103.

[4-А]. Сатторов, С.А. Термодинамика процесса разложения каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» смесью кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, А. Муродиён, К.Дж. Суяриён, У.М. Мирсаидов // Доклады Национальной академии наук Таджикистана, 2024, том 67, №9-10, с. 469-476.

[5-А]. Раджабзода Н.Х. Технология комплексной переработки смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот – побочного продукта производства плавиковой кислоты / Н.Х. Раджабзода, С.М. Шокаримов, Н.А. Наимов, Р.С. Рафиев, **С.А. Сатторов** // Вестник технологического университета. 2024. Т.27, №8, стр. 87-94, DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_8_87.

[6-А]. Наимов Н.А. Физико-химические аспекты технологии получения криолита из каолиновых глин месторождении «Чашма-Санг» и его опытное испытание / Н.А. Наимов, Х. Сафиев, У. Мирсаидов, А. Муродиён, Г. Аминджони, **С.А. Сатторов** // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки, 2024, № 6 (117), С. 88-102. EDN: ACLYGP.

Публикации в материалах научных конференций:

[7-А]. Сатторов, С.А. Изучение процесса разложения каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» плавиковой кислотой состава КФВК / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов [и др.] // Материалы международная научно-методическая конференция на тему: «Прогресс наука химия, технология и экология» посвященной 20-летию образования кафедры «Химической технологии и экологии» и «Двадцатилетию изучения и развития естественно-математических и точных дисциплин в области науки и образования», - Душанбе, - С. 46-48.

[8-А]. Сатторов, С.А. Исследование процесса получения криолита из растворов фторидов натрия и алюминия / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, У. Мирсаидов [и др.] // Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Химическая, биологическая, радиационная и ядерная безопасность: достижения, проблемы и будущие перспективы» - Душанбе, 2023. - С.178-182.

[9-А]. Сатторов, С.А. Исследование технологии получения фторида натрия и кремнегеля из смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, У. Мирсаидов [и др.] // там же. - С. 182-186.

[10-А]. Сатторов, С.А. Разработка принципиальной технологической схемы производства фторида натрия, кремнегеля и жидкого стекла / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, С.М. Шокаримов, Х.А. Мирпочаев // там же. - С. 186-189.

[11-А]. Сатторов, С.А. Технология получения жидкого стекла из аморфного кремнезёма, полученного гидролизом раствора метасиликата натрия / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, Р.С. Рафиев, У. Мирсаидов [и др.] // Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной памяти академика НАНТ, доктора химических наук, профессора Сафиева Хайдара на тему: «Развитие новых направлений в химии и химической технологии», - Душанбе, (26 октября 2023г.). - С. 15-19.

[12-А]. Сатторов С.А. Исследование технологии получения криолита из раствора алюмокалиевых квасцов, полученных сульфатизацией мусковит-ставролитовых сланцев Курговадского месторождения / Аминджони Г., Наимов Н.А., Рафиев Р.С., Иброхимзода Ф.Д., Сатторов С.А., Сафиев Х. // там же. - С. 23-28.

[13-А]. Сатторов, С.А. Получение фторида алюминия из мусковит-ставролитовых сланцев при утилизации смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, Г. Аминджони, С.М. Шокаримов // Материалы международной научно-практической конференции на тему “Роль химии и химической промышленности в ускоренной индустриализации страны”, посвященная провозглашению 2020-2040 годов “Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования”, Душанбе, 24 мая 2024 г. - С. 121-125.

[14-А]. Сатторов, С.А. Кинетика разложения мусковит-ставролитовых сланцев и гидроксида алюминия смесью кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, А. Муродиён [и др.] // там же. - С. 106-111.

Патенты на изобретение:

[15-А]. Малый патент Республики Таджикистан №TJ 1482. Способ комплексной переработки смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / Раджабзода Н.Х. Мирсаидов У., Наимов Н.А., Муродиён А., **Сатторов С.А.** [и др.] // МПК C01D 3/02. C03C 3/4, №2301904; заявл. 01.12.2023; зарегистрировано 4.04.2024, Бюл.206, 2024. -4с.

[16-А]. Малый патент Республики Таджикистан №TJ 1531. Способ комплексной переработки побочного продукта производства плавиковой кислоты / Раджабзода Н.Х., Наимов Н.А., Мирпочаев Х.А., Шокаримов С.М., **Сатторов С.А.** [и др.] // МПК C01D 3/02. №22401946; заявл. 04.04.2024; зарегистрировано 04.09.2024, Бюл. 210, 2024, -5с.

АКАДЕМИЯИ МИЛЛИИ ИЛМҲОИ ТОҶИКИСТОН
АГЕНТИИ АМНИЯТИ ХИМИЯВӢ, БИОЛОГӢ, РАДИАТСИОНӢ ВА ЯДРОӢ
МУАССИСАИ ДАВЛАТИИ «ПАЖӮҲИШГОҲИ ИЛМИЮ ТАҲҚИҚОТИИ МЕТАЛЛУРГИЯ»-И ҶСК "ШИРКАТИ АЛЮМИНИЙИ ТОҶИК"

УДК: 661.487.2

ББК: 35.20

С - 21

Бо ҳуқуқи дастнавис

САТТОРЗОДА Субҳоналӣ Абдуғафор

ҶАНБАҲОИ ФИЗИКАВИЮ ХИМИЯВӢ ВА ТЕХНОЛОГИИ КОРКАРДИ МАҲСУЛОТИ ИЛОВАГИ ИСТЕҲСОЛИ КИСЛОТИ ФТОРИД БО ИСТИФОДАИ МАЪДАНҲОИ ГИЛХОКДОРИ ТОҶИКИСТОН.

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т И
диссертатсия барои дарёфти дараҷаи илмии
доктори фалсафа (PhD), доктор аз рӯи ихтисоси
6D072000 – Технологияи химиявӣ
(6D072001– Технологияи моддаҳои ғайриорганикӣ)

Душанбе – 2025

Диссертатсия дар озмоишгоҳӣ таҳқиқотҳои экологӣ ва коркарди партовҳои саноатии Муассисаи давлатии «Пажӯҳишгоҳи илмию таҳқиқотии металлургия»-и ҶСК “Ширкати Алюминийи Тоҷик” ва Агентии амнияти химиявӣ, биологӣ, радиатсионӣ ва ядроии Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон иҷро шудааст.

Роҳбарони илмӣ: **Мирсаидов Улмас Мирсаидович** – доктори илмҳои химия, профессор, академики АМИ Тоҷикистон, сарходими пешбари илмии Агентии амнияти химиявӣ, биологӣ, радиатсионӣ ва ядроии Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон;

Наимов Носир Абдураҳмонович – номзади илмҳои техникӣ, директори МД «Пажӯҳишгоҳи илмию таҳқиқотии металлургия»-и ҶСК “Ширкати Алюминийи Тоҷик”

Муқаризони расмӣ: **Разиқов Зафар Абдуқаххорович** – доктори илмҳои техникӣ, профессори кафедраи “Экология”-и Донишкадаи кӯҳӣ-металлургии Тоҷикистон.

Рачабов Шӯҳрат Холмуродович – номзади илмҳои техникӣ, дотсент, муовини декан оид ба илм ва робитаҳои байналмилалии факултети химияи ДМТ

Муассисаи пешбар: Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи С. Айни

Ҳимояи диссертатсия «04» июни соли 2025, соати 09-00 дар ҷаласаи Шӯрои диссертатсионии муштараки 6D.КОА-042 назди Институти химияи ба номи. В.И. Никитини АМИТ баргузор мегардад. Суроға: 734063, ш. Душанбе, куч. Айнӣ 299/2, E-mail: f.khamidov@cbrn.tj

Бо мӯҳтавои диссертатсия дар китобхонаи илмӣ ва сомонаи Институти химияи ба номи В.И. Никитини АМИТ www.chemistry.tj шинос шудан мумкин аст.

Автореферат «____» _____соли 2025 фиристода шуд.

Котиби илми
шурои диссертатсионӣ,
номзади илмҳои техникӣ Ҳамидов Ф.А

Муқаддима

Мубрамияти таҳқиқот. Дар шароити муосир, корхонаҳое ки ба истеҳсоли нӯриҳои маъдании мураккаб ва коркарди ашёи хоми табиӣ машғул мебошанд, ба манбаъҳои зараррасони муҳити зист мансуб меёбанд. Хавфро ҳаҷми зиёди корҳои заминӣ ва бори бузурги техногенӣ ба ҳавзаҳои обӣ ва ҳавоӣ ба вуҷуд меоранд.

Истеъмолкунандагони миқдори зиёди пайвастаҳои фтордори ғайриорганикӣ инҳоянд: саноати алюминий, металлургияи сиёҳ ва ранга, саноати шиша, истеҳсоли заҳрхимикатҳо, доруворӣ, хоҷагии қишлоқ ва бисёр дигар соҳаҳои саноат.

Истифодаи маводҳои фтордор сол то сол афзоиш ёфта, омӯзиши химияи фтор амиқтар ва аҳамияти махсуси пайвастаҳои фтордор зиёд шудаистодааст. Илова намудани фтор ба пайвастаҳои химиявӣ, ба дигаргуншавии маводҳои маъмул, пайдошавии хосиятҳои нави ғайриоддӣ ва баланд гаштани сифати онҳо оварда мерасонад.

Минералҳои табии дорои фтор дар табиат камтар вомехуранд. Манбаъи асосии ба даст овардани фториди гидроген, консентрати флюорит ба шумор рафта, онро бо роҳи ғанигардонии маъдани флюорит истеҳсол мекунанд.

Маълум аст, ки усули оддӣ ва паҳншудаи истеҳсоли фториди гидроген, ин истифодаи кислотаи консентронидаи сулфат ва консентрати флюорит ё партовҳои газӣ ҳангоми коркарди маъданҳои дорои $Ca_5(PO_4)_3F$ аз конҳои гуногун мебошад. Аммо ҳангоми коркарди ин навъҳои ашёи хом ҳамчун маҳсулоти иловагӣ миқдори ками кислотаи гидрогенсилитсийфторид (КГСФ) ҳосил мешавад, ки бояд коркард шавад, зеро дар раванди истеҳсолот захира шуда, зарурати коркарди онро ба миён меорад ва барои муҳити зист хавфи муайян дорад.

Айни замон дар Тоҷикистон корхонаи ҶДММ «ТАЛКО Кемикал» фаъолият мекунад, ки кислотаи фторид, фториди алюминий ва криолит истеҳсол карда, ба сифати ашёи хоми асосии худ, шпати саҳроӣ (консентрати флюорит)-ро истифода мебарад. Дар таркиби консентрати флюорит, ки бо усули ғанигардонӣ ба даст меояд, миқдори ками силитсий дар шакли дуоксид (SiO_2), (қум) ё пайваста (абрақ) мавҷуд мебошад. Диққати махсус ба он додан лозим аст, ки мавҷудияти SiO_2 ҳангоми таҷзияи консентрати флюорит ба раванд таъсири манфӣ расонада, ба ҳосилшавии КГСФ оварда мерасонад.

Бинобар ин, омӯзиши ҳосил намудани намакҳои фтордор аз омехтае ки аз кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторид иборат аст ва дар ҶДММ «ТАЛКО Кемикал» ҳамчун маҳсулоти иловагӣ ҳосил мешаванд, масъалаи мубрам ба ҳисоб меравад. Зарурати иҷрои таҳқиқот бо таҳия намудани усулҳои ҳосил намудани AlF_3, NaF, Na_3AlF_6 ва SiO_2-и аморфӣ зимни коркарди омехтаи H_2SiF_6 ва HF бо истифода аз маъданҳои гилхокдори маҳаллӣ ва NaOH асоснок карда шудааст.

Алоқамандии кор бо барномаҳои илмӣ (лоиҳаҳо) ва мавзӯҳо: Таҳқиқоти рисолаи мазкур дар доираи фаъолияти илмии Муассисаи давлатии “Пажӯҳишгоҳи илмию таҳқиқотии металлургия”-и Ҷамъияти саҳҳомии кушодаи “Ширкати Алюминийи Тоҷик” ва Агентии амнияти химиявӣ, биологӣ, радиатсионӣ ва ядроии Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон иҷро шудааст.

Мақсади кор. Таҳияи усулҳои физикавию химиявӣ ва технологии коркарди дуюмбораи омехтаи H_2SiF_6 ва HF бо истифода аз NaOH, маъданҳои гилхокдори маҳаллӣ ва гидроксиди алюминий, барои ба даст овардани AlF_3, NaF, Na_3AlF_6 ва SiO_2-и аморфӣ.

Объекти таҳқиқот, ин коркарди дуюмбораи омехтаи H_2SiF_6 ва HF бо истифода аз маъданҳои гилхокдори кони «Курговад» (варақсангҳо) ва «Чашма-Санг» (гили каолин), гидроксидҳои алюминий ва натрий ба ҳисоб меравад

Мавзӯи таҳқиқот. Коркарди омехтаи кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторид бо ашёи хоми маҳаллии гилхокдор ва гидроксидҳои алюминию натрий бо мақсади ҳосил намудани фториди алюминий, криолит, фториди натрий, оксиди силитсий аморфӣ ва шишаи моеъ.

Вазифаҳои таҳқиқот:

1. **Омӯзиши пойгоҳи ашёи хом:** Гузаронидани таҳлилҳои химиявию минералогии варақсангҳои кони **«Курговад»** ва гили кони **«Чашма-Санг»** барои арзёбии мувофиқи онҳо дар равандҳои технологии пешбинишуда.
2. **Термодинамика ва кинетикаи равандҳо:** Омӯзиши термодинамика ва қонуниятҳои кинетикии таҷзияи варақсангҳои мусковит-ставролит, гили каолин, гидроксиди алюминий ва гидроксиди натрий бо омехтаи кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторид, инчунин муайян кардани параметрҳои асосии реаксияҳо.
3. **Синтез ва оптимизатсияи маҳсулоти коркардшуда:** Таҳия ва оптимизатсияи шароитҳои ҳосил намудани фториди натрий, оксиди силитсий аморфӣ, фториди алюминий ва криолит бо дарназардошти баромади маҳсулот, тозагии маҳсулот ва самаранокии иқтисодии онҳо.
4. **Коркард ва безараргардонии кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторид:** Таҳияи нақшаҳои технологии самараноки коркарди омехтаи кислотаҳо бо истифода аз гидроксиди натрий ва маъданҳои гилхокдор, бо мақсади коҳиш додани партовҳо ва баланд бардоштани дараҷаи ҷудошавии маводҳои арзишнок**.**
5. **Параметрҳои технологӣ ва тарҳрезии таҷҳизотии раванд:** Муайян кардани параметрҳои асосии технологӣ барои ҳосил намудани шишаи моеъ аз оксиди силитсий аморфӣ ва таҳияи схемаи оптималии таҷҳизотию технологӣ барои истеҳсоли маҳсулотҳои арзишнок.
6. **Арзёбии техникию иқтисодии равандҳо**: Арзёбии самаранокии технологияҳои пешниҳодшуда, ҳисоб кардани нишондиҳандаҳои техникию иқтисодӣ, инчунин муайян кардани дурнамо барои амалӣ кардани он дар истеҳсоли саноатӣ.

Усулҳои таҳқиқот. Таҳқиқоти физикавию химиявии маъданҳои гилхокдор ва омехтаи кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторид, инчунин маҳсулоти миёна ва ниҳоӣ бо истифодаи усулҳои муосир ва таҷҳизоти пешрафта анҷом дода мешаван.

Самти таҳқиқот ба масъалаҳои таҳқиқи технологияи истеҳсоли фториди алюминий (AlF_3), фториди натрий (NaF) ва криолит (Na_3AlF_6), инчунин оксиди силитсий аморфӣ (SiO_2) аз маҳсулоти иловагии истеҳсоли кислотаи фторид – омехтаи КГСФ ва кислотаи фторид бо истифода аз гидроксид натрий ва маъданҳои гилхокдори маҳаллии Тоҷикистон вобаста мебошад.

Марҳалаҳои таҳқиқот: Таҳлили адабиётҳои илмӣ оид ба роҳҳои ҳосилшавии кислотаи гидрогенсилитсийфторид ва коркарди комплексии он, технологияҳои ҳосил намудани пайвастаҳои арзишманд аз маҳсулоти иловагии «ТАЛКО Кемикал» – омехтаи КГСФ ва кислотаи фторид ва нишондиҳандаҳои техникию иқтисодии онҳо, инчунин коркарди маъданҳои гилхокдори Тоҷикистон бо омехтаи кислотаҳо бо мақсади ба даст овардани маводҳои арзишнок ба ҳисоб мераванд.

Пойгоҳи маълумотҳои асосӣ ва эксперименталӣ ҷустуҷӯи маълумот аз маҷаллаҳои илмӣ бо истифодаи системаҳои иттилоотии байналмилалиро дар бар мегирад. Таҳқиқот дар МД «Пажӯҳишгоҳи илмию таҳқиқотии металлургия»-и ҶСК “ШАТ” ва Агентии амнияти химиявӣ, биологӣ, радиоактивӣ ва ядроии АМИТ анҷом дода шуданд, ки онҳо бо усулҳои физикавию химиявии таҳлил, хусусиятҳои ашёи хомии маҳаллии гилхокдор мавриди омӯзиш қарор гирифта, таркиби омехтаи кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторид муайян карда шуд, инчунин таҳлилҳои зарурӣ бо истифода аз дастгоҳҳои таҳлили рентгенофазавӣ гузаронида шуданд.

Эътимоднокии натиҷаҳои диссертатсия. Дар асоси натиҷаи таҷрибаҳо ва таҳлилҳои химиявӣ, инчунин бо усули таҳқиқотҳои физикавию химиявӣ, баробарии натиҷаҳои маҳсулоти иловагӣ ва ниҳоӣ исбот карда шудаанд.

Навгонии таҳқиқоти илмӣ:

1. Параметрҳои асосии физикавию химиявии раванди коркарди омехтаи кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторид бо истифода аз гидроксиди натрий бо мақсади ба даст

овардани фториди натрий, оксиди силитсий аморфӣ ва шишаи моеъ муқаррар карда шудаанд.
2. Усулҳо ва параметрҳои физикавию химиявӣ ва технологии коркарди омехтаи кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторид бо истифода аз ашёи хоми маҳаллии гилхокдор ва гидроксиди алюминий муайян карда шудаанд.

Аҳамияти назариявии тадқиқот ба муайян намудани механизми коркарди омехтаи кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторид бо истифода аз ашёи хоми маҳаллии гилхокдор ва гидроксидҳои алюминию натрий, гузаронидани ҳисобҳои термодинамикӣ ва кинетикии равандҳои ҷараёндошта ҳангоми таҷзияи кислотгӣ равона шудааст.

Арзишии амалии тадқиқот таҳияи усулҳои зарурии коркарди дуюмюораи омехтаи H_2SiF_6 ва HF-ро бо истифодаи ашёи хоми маҳаллии гилхокдор ва гидроксидҳои алюминию натрий, ки зимни он имконияти ба даст овардани намакҳои фтордор барои истеҳсоли алюминий имконпазир аст, дар бар мегирад.

Масъалаҳои асосие, ки барои ҳимоя пешниҳод мешаванд:

- параметрҳои физикавию химиявии қобилияти реаксионии омехтаи H_2SiF_6 ва HF бо намунаҳои ашёи гилхокдори маҳаллӣ ва гидроксиди алюминий, барои ба даст овардани намакҳои фтордори истеҳсоли алюминий, муқарраршуда.
- ҳисобҳои термодинамикӣ ва кинетикии раванди боҳамтаъсиркунии омехтаи кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторид бо маъданҳои гилхокдор, гидроксиди алюминий ва гидроксиди натрий, иҷрошуда.
- усулҳои коркарди омехтаи кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторид бо истифодаи ишқори натрий, маъданҳои гилхокдор ва гидроксиди алюминий, зери параметрҳои физикавию химиявии гунонгун, таҳияшуда.
- схемаҳои принсипиалию технологии коркарди комплексии омехтаи кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторид бо гидроксиди натрий, маъданҳои гилхокдор, гидроксиди алюминий барои ба даст овардани як қатор маводҳои мақсаднок, таҳияшуда.
- схемаи технологии барои коркарди омехтаи H_2SiF_6 ва HF бо NaOH ва интихоби дастгоҳои махсус ва таҷҳизоти химиявӣ (схемаҳои таҷҳизотию технологӣ) барои истеҳсоли NaF ва SiO_2-и аморфӣ, пешниҳодшуда.
- арзёбии техникию иқтисодии технологияи коркарди омехтаи H_2SiF_6 ва HF бо NaOH, бо тасдиқи самаранокии онҳо дар саноат, гузаронидашуда.

Мувофиқати рисола ба шиносномаи ихтисоси илмӣ. Рисола ба шиносномаи ихтисоси илмии 6D072001– Технологияи моддаҳои ғайриорганикӣ, аз рӯи нишондодҳои зерин мувофиқат мекунад:

1. Равандҳои технологии ҳосил намудани маҳсулоти ғайриорганикӣ: намкҳо, кислотаҳо ва ишқорҳо, нӯриҳои минерлӣ, изотопҳо ва маҳсулоти ғайриорганикии тозагияшон баланд, катализаторҳо, сорбентҳо, маводҳои ғайриорганикӣ. Дар зербобҳои 3.2, 3.3, 3.6, 3.8, 4.2 ва 4.4, тавсифи муфассали равандҳои ҳосил намудани фториди натрий, шишаи моеъ, фториди алюминий ва криолит аз омехтаи КГСФ ва кислотаи фторид оварда шудааст.
2. Ҳодисаҳои интиқоли гармӣ дар моддаҳо дар робита бо тағирёбии химиявӣ дар равандҳои технологӣ. Кинетика ва термодинамикаи табдилёбии химиявӣ ва байнифазавӣ. Дар зербобҳои 3.1, 3.7, 4.1 ва 4.5 ҳисобҳои муфассали термодинамикӣ ва кинетикӣ оварда шудаанд, ки химияи таъсири мутақобилаи омехтаи кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторидро бо гидроксиди натрий, маъданҳои гилхокдор ва гидроксиди алюминий, инчунин табдили онҳоро тавсиф мекунанд.
4. Усулҳо ва пайдарҳамии амалиётҳо ва равандҳои технологии коркарди ашёи хом, маҳсулоти мобайнӣ ва иловагӣ, захираҳои дуюмдараҷаи моддӣ (партовҳои истеҳсолӣ ва истеъмолӣ) ба маҳсулоти ғайриорганикӣ. Дар зербобҳои 3.2, 3.3, 3.6, 3.8, 4.2 ва 4.4 тавсифи муфассали усулҳо, инчунин пайдарҳамии амалиётҳои технологӣ ва равандҳои коркарди ашёи хом оварда шудаанд. Ин равандҳо ба истеҳсоли фториди натрий, шишаи моеъ, фториди алюминий ва криолит бо истифодаи омехтаи кислотаҳои КГСФ ва кислотаи фторид нигаронида шудаанд.

5. Масъалаҳои экологии ба вуҷуд овардани маводҳои ғайриорганикӣ ва маснуот дар асоси онҳо. Усулҳо ва пайдарҳамии амалиётҳо ва равандҳои технологии ҳифзи муҳити зист аз партовҳои моддаҳои ғайриорганикӣ. Омехтаи кислотаҳо ҳамчун маҳсулоти иловагӣ дар корхонаи ҶДММ "ТАЛКО Кемикал" ҳосил мешаванд. Ин маҳсулот раванди коркарди дуюмбораро талаб мекунад, зеро кислотаҳо дар ҷараёни истеҳсол ҷамъ шуда, ба муҳити зист хатари муайяне эҷод мекунанд. Бинобар ин дар зербобҳои 3.2, 3.3, 3.6, 3.8, 4.2 ва 4.4 тавсифи муфассали усулҳо ва пайдарҳамии равандҳои технологии коркард ва безарар кардани омехтаи ин кислотаҳо, оварда шудаанд.
9. Таҳияи сохторҳои мувофиқ ва конструксияҳо, инчунин технологияҳои инноватсионии истеҳсоли маводҳои дорои нишондиҳандаҳои истеъмолӣ ва техникию иқтисодӣ, барои кам кардани хароҷоти ташкили истеҳсоли онҳо ва беҳтар намудани сифати маҳсулот. Дар зербобҳои 3.3 ва 3.4 схемаи принсипиалию технологӣ ва арзёбии техникию иқтисодии технологияи коркарди омехтаи кислотаҳо бо истифода аз гидроксиди натрий оварда шудааст. Илова бар ин, дар зербоби 4.6 схемаи принсипиалию технологии раванди коркарди комплексии омехтаи КГСФ ва кислотаи фторид бо истифода аз маъданҳои гилхокдор оварда шудааст.

Саҳми шахсии довталаб ба мустақилона банақшагирии корҳои илмӣ, хулосабарорӣ дар асоси корҳои таҷрибавӣ ва омории натиҷаҳои ба дастомада, бо истифодаи маълумот аз адабиёти илмии дақиқ ва пурра омӯзишшуда, инчунин муайян ва гузоштани вазифаҳои таҳқиқот равона шудааст.

Нашр ва амалисозии маълумот дар бораи истифодаи натиҷаҳои рисола.

Натиҷаи асосии диссертатсия дар маводҳои зерин муҳокима карда шудаанд: Маводи конференсия илмӣ-назариявии байналмилали дар мавзӯи «Рушди илмҳои химия, технология ва экология» Бахшида ба 20-сологии таъсисёбии кафедраи «Технология ва экологияи химиявӣ» ва «Бистсолаи омӯзиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзи дар соҳаи илму маориф» (12-13 майи соли 2023) ш. Душанбе; Маводи конференсияи байналмилалии илмӣ-амалӣ дар мавзуи «Рушди самтҳои нав дар химия ва технологияи химиявӣ» бахшида ба гиромидошти хотираи академики АМИТ, доктори илмҳои химия, профессор Сафиев Ҳайдар (26-октябри соли 2023) ш. Душанбе, 2023; Маҷмуаи маводҳои конфронси байналмилалии илмӣ-амалии «Бехатарии химиявӣ, биологӣ, радиатсионӣ ва ядроӣ: дастовардҳо, мушкилиҳо ва дурнамо» ш. Душанбе, 2023; Маҷмуаи маводҳои конфронси байналмилалии илмӣ-амалии «Нақши химия ва саноати химиявӣ дар саноаткунонии босуръати кишвар» бахшида ба эълон гардидани ҳадафи чоруми миллӣ - саноатикунонии босуръати кишвар ва бистсолаи омӯзиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф. 24-25 майи соли 2024. ш. Душанбе;

Интишорот аз рӯи мавзӯи диссертатсия. Аз рӯи натиҷаҳои таҳқиқот 14 маводи илмӣ нашр гардида, аз ҷумла 6 мақола дар маҷаллаҳои тавсиянамудаи КОА-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон, 8 фишурдаи маърӯзаҳои илмӣ-амалии дар маводҳои конфронсҳои байналмилалӣ ва ҷумҳуриявӣ чопшуда, 2 нахустпатенти Ҷумҳурии Тоҷикистон, инчунин 1 санад дар бораи ҳосил намудан ва озмоиши миқдори таҷрибавии шишаи моеъ гирифта шудааст.

Сохтор ва ҳаҷми диссертатсия. Диссертатсия аз муқадимма, чаҳор боб, дорои 147 саҳифаи компютерӣ ҳуруфчинишуда, 32 расм, 31 ҷадвал, хулоса ва номгӯи 149 адабёт, инчунин 4 замима иборат аст.

МУҲТАВОИ АОСИИ ТАҲҚИҚОТ

Дар муқаддима аҳамият, мақсад, вазифаҳо, инчунин арзишҳои илмӣ ва амалии таҳқиқот ошкор карда шудааст.

Дар боби якум маълумотҳо оид ба кислотаи гидрогенсилитсийфторид, усулҳои коркарди он ва коркарди маъданҳои бисёрсилитсийдошта таҳлил мегарданд, ки дар асоси онҳо самтҳои таҳқиқоти минбаъда, муайян карда мешаванд.

Дар боби дуюм маълумот дар бораи хусусиятҳои физикавию химиявии омехтаи кислотаҳо, гили каолин ва варақсангҳои Тоҷикистон оварда шудааст, инчунин усули таҳлили химиявии онҳо тавсиф карда шудааст.

Дар боби сеюм технологияи коркарди комплексии омехтаи кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторид бо мақсади ба даст овардани фториди натрий, оксиди силитсий аморфӣ, шишаи моеъ, фториди алюминий, криолит ва ғайра омухта шудааст.

Дар боби чорум усули коркарди омехтаи кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторид бо гили каолинии кони «Чашма-Санг» оварда шудааст.

ШАРОИТИ ҲОСИЛШАВИИ КГСФ, ХУСУСИЯТҲОИ ФИЗИКАВИЮ ХИМИЯВИИ ГИЛҲОИ КАОЛИН ВА ВАРАҚСАНГҲОИ МУСКОВИТ-СТАВРОЛИТИ ТОҶИКИСТОН. УСУЛҲОИ ГУЗАРОНИДАНИ ТАҲЛИЛҲОИ ХИМИЯВӢ

Технологияи ҳосилшавии омехтаи кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторид дар корхонаи ҶДММ “ТАЛКО Кемикал”

Дар Тоҷикистон корхонаи ҶДММ «ТАЛКО Кемикал» барои истеҳсоли кислотаи фторид, фториди алюминий ва криолит фаъолият мекунад, ки дар он ҳамчун ашёи хоми асосӣ шпати саҳроӣ (консентрати флюорит) истифода мешавад.

Усули нисбатан самарабахши ба даст овардани кислотаи фторид дар саноат, таҷзияи консентрати флюорит бо кислотаи сулфат мебошад, ки аҳамияти калон дорад.

Қайд кардан муҳим аст, ки ҳангоми таҷзияи флюорит бо кислотаи сулфат дар хумдон, аз сабаби мавҷудияти миқдори ками оксиди силитсий (SiO_2), ҳосилшавии тетрафториди силитсий ба вуҷуд омада, зимни абсорбсияи он КГСФ ва силикогел ҳосил мешавад. Дар навбати худ, зимни таъсири силикагел бо миқдори барзиёди кислотаи фторид ба ҳосилшавии КГСФ оварда мерасонад, ҳамзамон ба ин васила раванди таҳшиншавии силикагел дар деворҳои таҷҳизот ва қубурҳо пешгирӣ карда мешавад.

Ҳамин тавр, омехтаи ҳосилшуда аз 25% кислотаи гидрогенсилитсийфторид ва 14% кислотаи фторид иборат буда, ҳамчун маҳсулоти иловагии ҶДММ «ТАЛКО Кемикал» маҳсуб меёбад ва коркарди дуюмбораи онро талаб мекунад.

Хусусиятҳои геологии варақсангҳои мусковит-ставролити кони «Курговад»

Кон дар нишебии ҷанубии силсилакӯҳҳои Дарвоз, дар соҳили рости дарёи Панҷ, дар байни шохобҳои рости дарёи Висхарв ва дар шимолу ғарби дарёи Пошхарв воқеъ аст. Аз нуқтаи назари маъмурӣ ин кон дар ҳудуди ноҳияи Дарвози ВМКБ ҷойгир аст.

Дар таркиби маъдан аксар вақт ставролит ($Fe...Al_4(SiO_4)_2O_2(OH)_2$) – гранат – биотит ($K(Mg,Fe),(Si_3AlO_{10})(OH,F)_2$), ба миқдори камтар андалузит ($Al_4(SiO_2)O$) – гранат ($Fe,Al,(SiO_4)_3$ – биотит ва як миқдори ками ҷинсҳои куҳӣ бо кианит ($Al_2(SiO_4)O$) вохурдан мумкин аст.

Мувофиқи таҳлили химиявии намунаҳо бе ҷудо кардани онҳо аз рӯи навъ, яъне намуна метавонад ҳам ставролит-гранат-биотит ва ҳам кварс-дуабрақа, ё кварс-мусковит ва дигар навъҳои варақсангҳои кристалиро дар бар гирад, миқдори ҳадди ақали $A1_2O_3$ – 14-35%, максималӣ – 19,63%, миқдори миёна дар ҳудуди 16-18%, K_2O – 3,06%, SiO_2 – 62,43%, Fe_2O_3 – 6,7%-ро ташкил медиҳад.

Дар умум, захираҳо барои панҷ зуҳуроти кони Курговад чунин пешбини шудааст: $P_{маъдани\ умум}$ = 8 003 382 075 тонн.; $P_{ставролит}$ = 1 557 928 тонн, $A1_2O_3$ – 782 858 т.; $P_{мусковит}$ = 4

580 732 910 тонн, $A1_2O_3$ – 1 557 449 189 т.; $P_{ставролит+мусковит}$ = 1 557 928 + 4 580 732 910 = 4 582 290 838 т.; $PA1_2O_{3дар\ умум}$ = 1 557 449 189 + 782 858 = 1 558 232 047 т.

Тавсифи ашёи хоми каолинитдоштаи кони «Чашма-Санг»

Кон дар нишебии ҷанубии қаторкӯҳҳои Ҳисор дар ҳавзаи дарёи Хонака-Суффа ҷойгир буда, масоҳати 0,2 км^2-ро ташкил медиҳад.

Дар кон се минтақа муайян карда шудааст: Ғарбӣ, Марказӣ ва Шарқӣ, ки ду минтақаи онҳо (Марказӣ ва Шарқӣ) дар марҳилаи пешакӣ омӯхта шудаанд. Аз рӯи таркиби гранулометрӣ, гилҳои каолинӣ ба дисперсия паст ва миёна тақсим карда мешаванд. Таркиби гранулометрии онҳо чунин аст: фраксия – 0,5-0,1 мм 9,7%, 0,1-0,05 мм – 7,38%, камтар аз 0,01-45,63%. Фраксияи асосии гили каолин дорои каолинит ($Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$) мебошад. Ба намуди ғаш гидроабрақсангҳо ($Na,Al(AlSi_3O_{10}(OH)_2$) – то 5-10% ва хлорит ($(Mg,Fe)_3(OH)_2(Al_3O_{10})$, $(Mg,Fe)_3(OH)_6$, инчунин кварси озоди дисперсия маҳин (SiO_2) вомехуранд. Миқдори миёнаи компонентҳои фоиданок дар гили каолини коркарди ҳароратишуда чунин мебошад (%масс.): SiO_2 – 67,78, Al_2O_3 – 23,5, Fe_2O_3 – 2,24.

Захираи умумии геологии гилҳои каолин дар категорияҳои C_1+C_2 1958892 тонна, аз ҷумла дар категорияҳои C_1 478190 тонна (23,5%) ва C_2 1480702 тонна (76,5%) мебошад. Захираи гили каолин аз ҷониби Кумитаи давлатии захираҳо тасдиқ нашудааст.

ҶАНБАҲОИ ФИЗИКАВИЮ ХИМИЯВӢ ВА ТЕХНОЛОГИИ КОРКАРДИ ОМЕХТА КИСЛОТҲО

Термодинамикаи раванди ҳосил намудани фториди натрий аз омехтаи КГСФ ва кислотаи фторид бо истифода аз гидроксиди натрий

Дар раванди истеҳсоли кислотаи фторид чунин газҳо ҳосил мешаванд: H_2O; SO_2; SiF_4; CO_2, инчунин омехтае ки аз 25% кислотаи гидрогенсилитсийфторид (КГСФ) ва 14% кислотаи фторид иборат аст ва ҳамчун маҳсулоти иловагӣ ҳисобида мешавад. Омехтаи мазкур ҷамъ шуда, барои нигоҳдорӣ заврфҳо ва ҳаҷми зиёдро талаб мекунад. Аммо нигоҳдории дарозмуддат барои муҳити зист хатари муайян дорад, аз ин рӯ, барои баланд бардоштани нишондодҳои экологӣ, иҷтимоӣ ва иқтисодӣ коркард намудани он зарур аст.

Дар кори мазкур роҳҳои ҳалли ин мушкилот баррасӣ мешавад. Раванди безарар гардондани омехтаи кислотаҳои КГСФ ва фторид бо маҳлули гидроксиди натрий дар ду марҳила мегузарад. Дар марҳилаи аввал фториди натрий ва метасиликати натрий ҳосил мешавад:

$$H_2SiF_6 + 8NaOH = 6NaF\downarrow + Na_2SiO_3 + 5H_2O, \quad (1)$$

$$HF + NaOH = NaF\downarrow + H_2O. \quad (2)$$

Тавассути ҳисобҳои термодинамикӣ, қиматҳои тағирёбии бузургии энталпия (ΔH), энергияи озоди Гиббс зимни доимӣ будани (ΔS) ва дар ҳудуди ҳарорати аз 303 то 363К муайян карда шуданд.

Муқаррар карда шудааст, ки бо баланд шудани ҳарорат, бузургии ΔG-и реаксияҳо бо қиматҳои манфӣ тағйир меёбанд. Дар асоси натиҷаҳои бадастомадаи хусусиятҳои термодинамикӣ ба хулосае омадан мумкин аст, ки реаксияҳои 1 ва 2 худ ба худ мегузарад ва бо баланд шудани ҳарорат аз 303 то 363 К қиматҳои ΔG^0 барои реаксияҳои нишондодашуда тадриҷан кам мешаванд.

Технологияи ҳосил намудани фториди натрий ва оксиди силитсий аморфӣ аз омехтаи кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторид

Дар истеҳсоли алюминий бо усули электролизи гилхоки дар гудохтаи криолит ҳалшуда, барои паст кардани ҳарорати гудозиши электролит ва танзими таносуби криолит намакҳои гуногуни фтордор истифода мешаванд.

Фториди натрий ҳамчун илова дар флюсҳо барои тоза кардани металлҳои гудохта, ба миқдори кам дар истеҳсоли доруворӣ, масолеҳи ба гармӣ тобовар ва семент, инчунин барои

танзими таносуби криолит истифода мешавад.

Технологияҳои гуногуни коркарди омехтаи КГСФ ва кислотаи фторид мавҷуданд, ки дар натиҷа силитсийфторид (СФН) ва фториди натрий, фториди алюминий ё криолит истеҳсол мекунанд.

Таҳқиқоти гидрохимиявии технологияи ҳосил намудани NaF ва SiO_2-и аморфӣ дар озмоишгоҳ гузаронида шуд ва муқарар гардид, ки ҳосил намудани фториди натрий аз омехтаи кислотаҳо дар ду марҳила аз рӯи реаксияҳои зерин сурат мегирад (реаксияи 3, 4):

$$H_2SiF_6 + 8NaOH = 6NaF\downarrow + Na_2SiO_3 + 5H_2O, \quad (3)$$

$$HF + NaOH = NaF\downarrow + H_2O. \quad (4)$$

Дар марҳилаи дуюм, метасиликати натрий гидролиз шуда, оксиди силитсий аморфӣ ва гидроксиди натрий ҳосил мешавад (реаксияи 5):

$$Na_2SiO_3 + H_2O = SiO_2\downarrow + 2NaOH. \quad (5)$$

Дар ин асос раванди коркарди омехтаи H_2SiF_6 ва HF бо NaOH вобаста аз ҳарорат, давомнокии раванд ва консентратсияи гидроксиди натрий дар шароити лабораторӣ омӯхта шуд, ки натиҷаҳои он дар ҷадвали 1 оварда шудаанд.

Ҷадвал 1. – Таъсири нишондодҳои технологӣ ба дараҷаи ҷудошавии фториди натрийи тоза

Нишондодҳои технологӣ			Баромади NaF, %	Миқдори ғаш, %	
t, °C	τ, дақиқа	C_{NaOH}, %		SiO_2	Na_2SiF_6
25	15	25	88,9	-	9,7
65	15	25	86,5	3,5	5,2
75	15	25	82,2	5,6	4,3
85	15	25	78,3	10,7	-
25	5	25	86,9	-	12,8
25	10	25	88,1	-	8,3
25	20	25	87,3	3,4	5,2
25	25	25	86,8	5,6	3,5
25	30	25	86,1	7,8	0,5
25	15	5	15,2	10,9	72,2
25	15	10	35,6	8,9	53,3
25	15	15	67,3	5,4	25,4
25	15	25	88,7	0,5	10,5
25	15	35	90,1	-	-
25	15	45	93,4	-	-

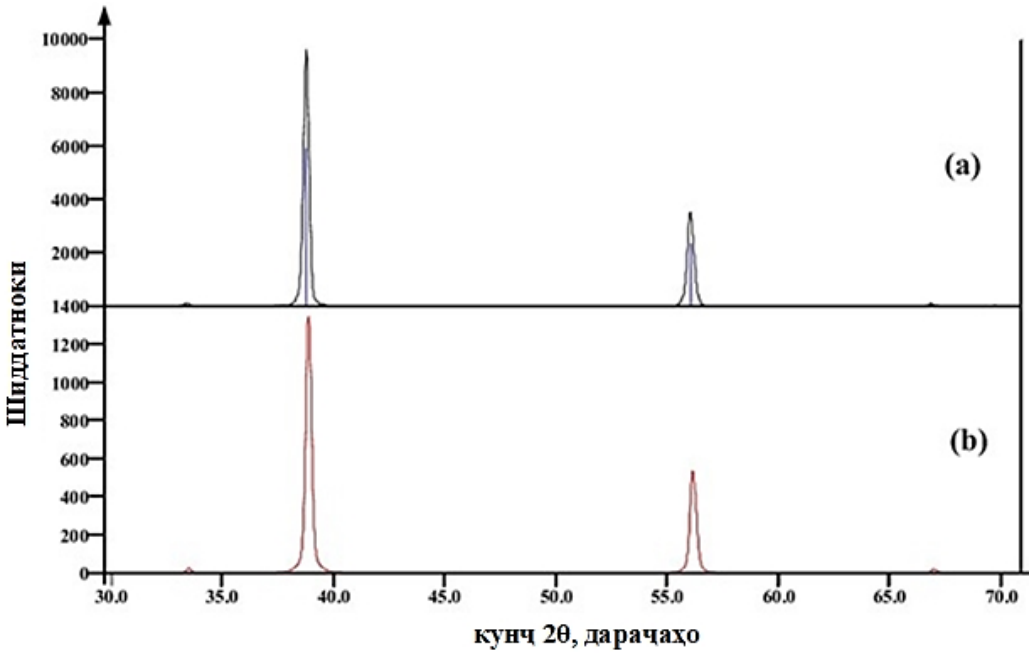
Аз ҷадвали 1 дида мешавад, ки бо баланд шудани ҳарорат гидролизи метасиликати натрий зиёд шуда, баромади фториди натрий коҳиш меёбад. Ҳангоми кам шудани давомнокии раванди коркард ҳосилшавии СФН зиёд шуда, зимни аз 15 дақиқа зиёд кардани вақт SiO_2 такшон шуда, NaF-ро ифлос мекунад.

Ҳангоми омӯхтани таъсири консентратсияи гидроксиди натрий маълум шуд, ки зиёд кардани консентратсияи гидроксиди натрий, тағзияи СФН то ҳадди аксар меафзояд ва гидролизи метасиликати натрий то ҳадди ақал кам мешавад. Параметрҳои оптималии ҳосил намудани фториди натрий инҳоянд: давомнокии раванд – 15 дақиқа, ҳарорат – 25°C, консентратсияи гидроксиди натрий – 450 г/л. Дар чунин шароит баромади фториди натрий зиёда аз 93% ва тозагии он 98,5%-ро ташкил медиҳад, ки ин ба талаботи ГОСТ 4463-76 мувофиқ аст.

Барои муайян намудани таркиби минералогии маҳсулоти ҳосилшуда аз таҳшини полоишшуда намуна гирифта, аз таҳлили рентгенофазавӣ гузаронидем, ки натиҷаи он дар расми 1 оварда шудааст.

Мувофиқи маълумоти таҳлили рентгенофазавӣ (ниг. ба расми 1) намунаи мазкур ба минерали вилломит тааллуқ дорад (рақами он дар картотекаи PDF 36-1455) ва гузариши реаксияҳои 3 ва 4-ро тасдиқ мекунад.

Фториди натрий ба даст омадаро дар электролизи алюминий барои танзими таносуби криолит, дар истеҳсоли криолит бо усули гидрохимиявӣ, дар истеҳсоли флюсҳои рехтагарӣ ва истеҳсоли маводҳои гуногун истифода бурдан мумкин аст. Оксиди силитсийи аморфӣ хамчун ашёи хом барои истеҳсоли шишаи моеъ, дар истехсоли доруворӣ, инчунин хамчун гидрогел ва ғайра истифода бурдан мумкин аст.



Расми 1. – Рентгенограммаи намунаи санҷишӣ (а) ва эталони стандартии NaF (б).

Ҳосил кардани шишаи моеъ аз оксиди силитсийи аморфии аз омехтаи КГСФ ва кислотаи фторид бо истифода аз гидроксиди натрий ҳосилшуда

Шишаи моеъ – ин маводест, ки хосиятҳои махсус дорад, бинобар ин он дар соҳаҳои гуногуни фаъолият васеъ истифода мешавад.

Дар ин асос, барои ба даст овардани шишаи моеъи ба стандарт мувофиқ аз оксиди силитсийи аморфӣ таҳқиқот гузаронда шуд, ки он дар натиҷаи коркарди омехтаи КГСФ ва кислотаи фторид ба даст оварда шудааст.

Дар шароити лабораторӣ раванди ҳосил кардани шишаи моеъ аз оксиди силитсийи аморфӣ вобаста ба нишондодҳои гуногун, ба монанди таъсири консентратсияи гидроксиди натрий, ҳарорат ва давомнокии раванд омӯхта шуд. Ҳосилшавии шишаи моеъ аз рӯи реаксияи зерин амали мешавад.

$$nSiO_2 + 2NaOH = Na_2O \cdot nSiO_2 + H_2O. \quad (6)$$

Натиҷаҳои таҳқиқот оид ба ҳалшавии оксиди силитсийи аморфӣ дар ҷадвали 2 оварда шудаанд.

Ҷадвали 2. – Нишондодҳое ки ба дараҷаи ҳалшавии оксиди силитсийи аморфӣ дар гидроксиди натрий таъсир мерасонанд

Нишондодҳои технологӣ			Дараҷаи ҳалшавии оксиди силитсийи аморфӣ, %
t, °C	τ, дақиқа	C_{NaOH}, %	
25	60	10	7,2

Давоми ҷадвали 2.

45	60	10	36,1
65	60	10	65,9
85	60	10	86,8
90	60	10	97,9
90	15	10	22,3
90	30	10	57,1
90	45	10	77,3
90	75	10	98,2
90	60	5	98,5
90	60	15	98,2
90	60	20	98,1
90	60	25	97,6

Дар асоси натиҷаҳои ба даст овардашуда маълум гардид, ки ҳангоми аз 25 то 90 °С баланд шудани ҳарорат, давомнокии раванд аз 15 то 60 дақиқа ва консентратсияи маҳлули гидроксиди натрий аз 5 то 25%, ҳалшавандагии оксиди силитсийи аморфӣ зиёд мешавад. Аммо барои танзими модули силикатии шишаи моеъ, истифодаи консентратсияи 10% гидроксиди натрий, давомнокии раванди ҳалшави 60 дақиқа ва ҳарорати 90 °С мувофиқи мақсад аст.

Дар лабораторияи ҶСК «ШАТ» таҳлили химиявӣ гузаронида шуда, тамоми нишондодҳои техникии шишаи моеъ муайян гардид ва ҳамзамон барои муқоиса бо нишондиҳандаҳои шишаи моеъи стандартӣ натиҷаи таҳлил дар ҷадвали 3 оварда шудааст.

Ҷадвали 3. – Нишондодҳои техникии шишаи моеъи ҳосилшуда дар муқоиса бо нишондиҳандаҳои шишаи моеъи стандартӣ

Номгӯйи нишондиҳандаҳо	Талабот барои навъи шишаи моеъ			Шишаи моеъ, ки аз оксиди силитсийи аморфӣ ҳосил шудааст
	А	Б	ШНМ1	
1. Ҳиссаи массаи оксиди силитсий, %	22.7-29.6	24.3-31.9	29.7-36.0	24,5
2. Ҳиссаи массаи оксиди оҳан ва алюминий на зиёда, %	0.25			0,15
3. Ҳиссаи массаи оксиди натрий, %	9.3-12.8	8.7-12.2	10.9-13,8	10,1
4. Модули силикатӣ	2.3-2.6	2.6-3.0		2,3
5. Зичӣ, г/см^3	1.36-1.45		1.47-1.52	1,37

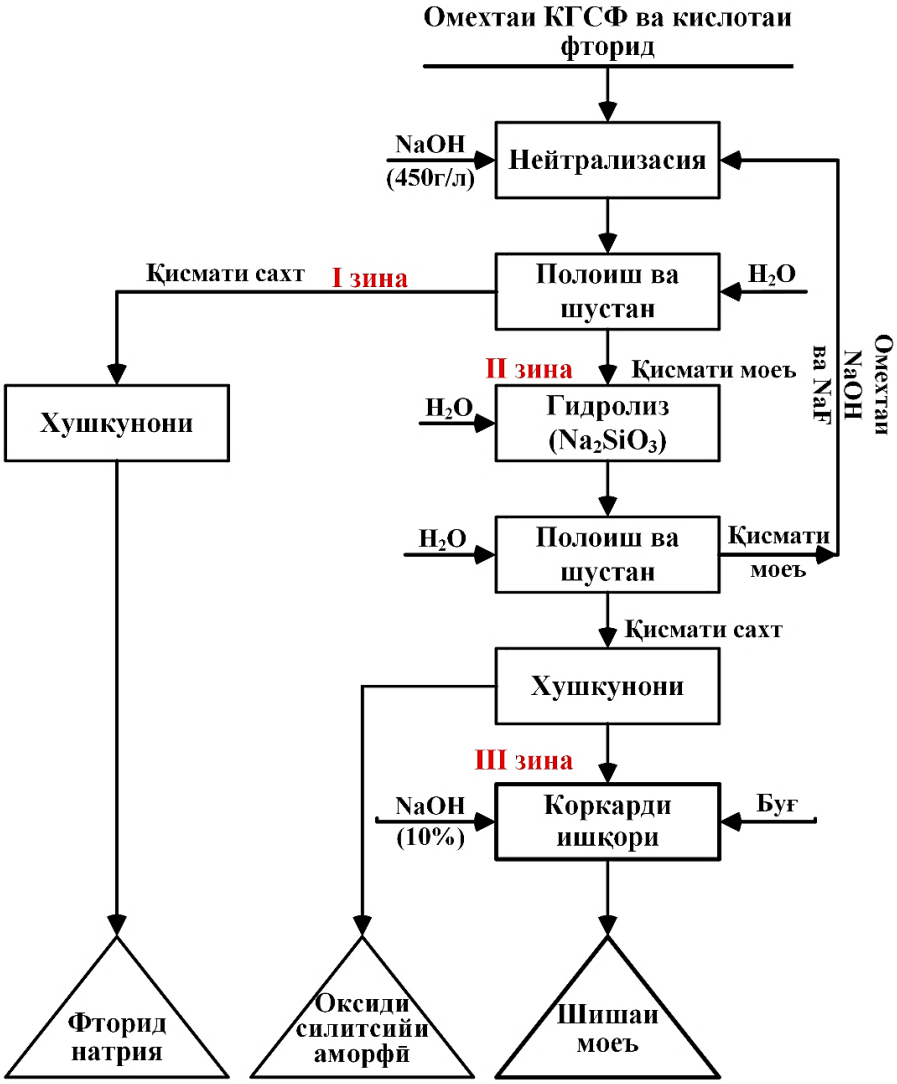
Чуноне ки аз натиҷаҳои дар ҷадвали 3 овардашуда дида мешавад, шишаи моеъ, ки аз оксиди силитсийи аморфӣ ҳосил шудааст, ба талаботи шишаи моеъи дараҷаи А мувофиқи ГОСТ 13078-81 мутобиқат мекунад.

Ҳамин тариқ, истеҳсоли шишаи моеъ аз оксиди силитсийи аморфӣ мувофиқи мақсад буда, харочоти бузурги энергетикиро талаб намекунад ва инчунин ҷори намудани он истеҳсолот осон аст, онро дар соҳаҳои гуногуни сохтмон, барои таъмири мукаммали ваннаҳои истеҳсоли алюминий васеъ истифода бурдан мумкин аст;

Таҳияи схемаи технологии ҳосил кардани фториди натрий, оксиди силитсийи аморфӣ ва шишаи моеъ, зимни коркарди комплексии омехтаи КГСФ ва кислотаи фторид

Дар асоси натиҷаҳои бадастомада схемаи техкнологии истеҳсоли фториди натрий, оксиди силитсий аморфӣ ва шишаи моеъ, ки зимни коркарди омехтаи H_2SiF_6 ва HF бо истифода аз маҳлули NaOH дар се марҳила мегузарад, тартиб дода шуд (ниг. ба расми 2).

Ҳамин тариқ, технологияи истеҳсоли фториди натрий, оксиди силитсий аморфӣ ва шишаи моеъ содда ва арзон буда, татбиқи он дар истеҳсолот барои коркарди омехтаи КГСФ ва кислотаи фторид аз ҷиҳати экологӣ самаранок ва аз ҷиҳати иқтисодӣ фоиданок буда, маҳсулоти мавриди ниёз истеҳсол карда мешаванд.



Расми 2. – Схемаи технологии ҳосил намудани фториди натрий, оксиди силитсийи аморфӣ ва шишаи моеъ аз омехтаи кислотаҳо.

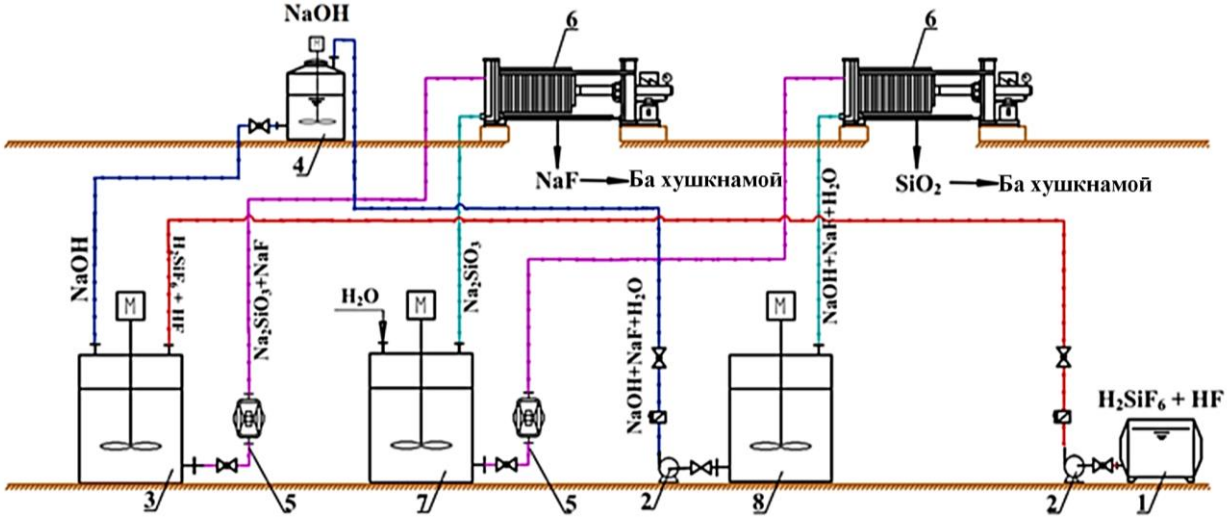
Асосҳои техникию иқтисодии технологияи истеҳсоли фториди натрий ва оксиди силитсийи аморфӣ аз омехтаи кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторид

Ин технология пурра дар шароити лабораторӣ омӯхта шуда, дар асоси он дараҷаи ҷудошавии фториди натрий бештар аз 93% ва оксиди силитсийи аморфӣ – беш аз 95% аст.

Барои ҳисоб кардани нишондиҳандаҳои техникию иқтисодӣ, мувофиқи реаксияҳои 3-5, ҳисоби баланси материалии истеҳсоли 1 т фториди натрий аз омехтаи кислотаҳо бо истифода аз гидроксиди натрий ҳисоб карда шуд.

Технологияи мазкур дар Технопарки муштараки ҶДММ «ТАЛКО Кемикал» ва МД «Пажӯҳишгоҳи илмию таҳқиқотии металлургия»-и ҶСК «Ширкати Алюминийи Тоҷик»

амалӣ карда мешавад. Аз ин рӯ, схемаи таҷҳизотию технологии ин технология дар асоси таҷҳизоти мавҷудаи Технопарки муштарак таҳия шудааст (расми 3).



Расми 3. – Схемаи таҷҳизотии технологияи истеҳсоли фториди натрий (1 – зарфи нигоҳдорӣ барои омехтаи КГСФ ва HF; 2 – насос барои интиқоли омехтаи кислотаҳо; 3 – реактори безараргардонӣ; 4 – зарфи тайёркунии NaOH; 5 – насоси пневматикии диафрагмавӣ; 6 – пресс-филтри чаҳорчӯба; 7 – реактори гидролизи метасиликати натрий; 8 – зарфи ҷамъоварии филтрат)

Пас аз ҳисоб кардани хароҷот арзиши аслии 1 тонна фториди натрий муайян карда шуда, натиҷаи он дар ҷадвали 4 оварда шудааст.

Ҷадвали 4. – Ҳисобҳои техникию иқтисодии истеҳсоли 1 тонна фториди натрий

Номи хароҷот	Воҳиди ченак	Хароҷот барои 1 т маҳсулот	Арзиши 1 т маҳсулот	
			сомонӣ	доллар
I. **Хароҷоти ашёи хом**				
Омехтаи кислотаҳо	т	1,370	390,4	35.5
Гидроксиди натрий	т	1,144	6864	298.5
II. **Хароҷоти об, нерӯи барқ ва газ**				
Об	$м^3$	2,550	7,65	0.69
Газ табиӣ	$м^3$	4,5	7,42	0,67
Нерӯи барқ	кВт/соат	Умумӣ 17,2	9,5	0,86
III. **Хароҷоти меҳнат**				
Маош	-	-	66,7	6,06
Суғуртаи иҷтимоӣ	-	25%	16,7	1.51
Хароҷоти изофӣ	-	5%	3,33	0,30
Хароҷоти истеҳлок	-	0,08%	24,7	2,24
Дигар ҳароҷот	-	5%	3,33	0,30
Арзиши аслӣ	**т**	-	**7393,7**	**672,1**
Арзиш дар бозори ҷаҳонӣ	т	-	15 000	1363,6
Даромад аз 1 т маҳсулот	т	-	7606,3	691,4
IV. **Маҳсулоти иловагӣ**				
Зимни истеҳсоли 1 т фториди натрий, ҳамчун маҳсулоти иловагӣ 0,142 т оксиди силитсий аморфӣ ҳосил мешавад, ки арзиши он дар бозори ҷаҳонӣ 5500 сомонӣ мебошад (5500 × 0,142 = 781 сомонӣ).				

Ҳамин тариқ, технологияи истеҳсоли фториди натрий ва оксиди силитсий аморфӣ содда ва арзон буда, дар истеҳсолот татбиқи он имкон медиҳад, ки ҷойҳои нави корӣ таъсис дода шаванд ва кокарди омехтаи КГСФ ва кислотаи фторид аз ҷиҳати экологӣ самаранок ва аз ҷиҳати иқтисодӣ фоиданок гардад.

Таҳзияи варақсангҳои мусковит – ставролити кони «Курговад» ва гидроксиди алюминий бо омехтаи КГСФ ва кислотаи фторид

Барои истеҳсоли намакҳои фтордор гидроксиди алюминий лозим аст, ки аз хориҷа оварда мешавад ва арзиши аслии маҳсулотро зиёд мекунад. Бо мақсади иҷрои ҳадафи чоруми миллӣ – саноатикунонии босуръати кишвар ва коҳиш додани воридоти ашёи лозимае ки дар Ҷумҳурии Тоҷикистон истеҳсол намешаванд, аз қабили гидроксиди алюминий, инчунин зиёд намудани номгӯи маҳсулоти ватанӣ, коркарди амиқи маъданҳои гилхокдори сифаташон паст бо омехтаи КГСФ ва кислотаи фторид барои ҳосил намудани намакҳои фтордори лозима аҳамияти калон дорад. Ҳамин тариқ, дар шароити лабораторӣ бо истифода аз омехтаи H_2SiF_6 ва HF раванди таҳзияи варақсангҳои мусковит-ставролити кони «Курговад» барои ба даст овардани фториди алюминий, оксиди силитсий аморфӣ ва криолит мавриди омӯзиш қарор дода шуд.

Пеш аз ҳама таркиби химиявии варақсангҳои мусковит-ставролити кони «Курговад» омӯхта шуд, ки он аз пайвастаҳои зерин иборат аст: (%масс.): $\mathbf{Al_2O_3}$ – 20,5, $\mathbf{SiO_2}$ – 58,1, $\mathbf{Fe_2O_3}$ – 8,4, $\mathbf{K_2O}$ – 4,6, $\mathbf{Na_2O}$ – 1,1, $\mathbf{CaO}$ – 1,5, Т.З.Т. – 5,5.

Таҳлили рентгенофазавии варақсангҳои мусковит-ставролити кони «Курговад» мавҷудияти минералҳои кварс (рақами он дар картотекаи PDF 46-1045), мусковит (рақами он дар картотекаи PDF 46-1311), ставролит (рақами он дар картотекаи PDF 41-1484) ва магнетит (рақами он дар картотекаи PDF 89-950)-ро тавсиф мекунанд.

Ҳангоми таҳзияи варақсангҳои мусковит-ставролит бо кислотаи фториди таркиби КГСФ дар марҳилаи якум эҳтимолияти гузариши реаксияҳои химиявии зерин вуҷуд дорад (реаксияҳои 7-18).

$$6HF + Al_2O_3 = 2AlF_3 + 3H_2O, \quad (7)$$

$$4HF + SiO_2 = SiF_4 + 2H_2O, \quad (8)$$

$$3SiF_4 + 2H_2O = 2H_2SiF_6 + SiO_2, \quad (9)$$

$$8HF + Fe_3O_4 = 2FeF_3 + FeF_2 + 3H_2O, \quad (10)$$

$$2HF + K_2O = 2KF + H_2O, \quad (11)$$

$$2HF + CaO = CaF_2\downarrow + H_2O, \quad (12)$$

$$2HF + MgO = MgF_2\downarrow + H_2O, \quad (13)$$

$$2HF + Na_2O = 2NaF + H_2O, \quad (14)$$

$$H_2SiF_6 + K2O = K_2SiF_6\downarrow + H_2O, \quad (15)$$

$$H_2SiF_6 + Na2O = Na_2SiF_6\downarrow + H_2O, \quad (16)$$

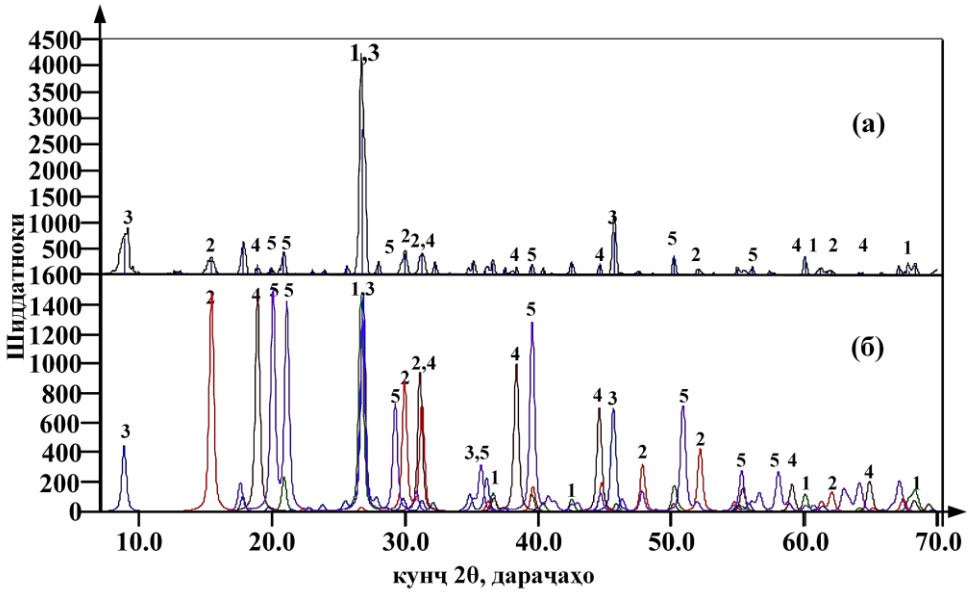
$$H_2SiF_6 + CaO = CaSiF_6\downarrow + H_2O, \quad (17)$$

$$H_2SiF_6 + MgO = MgSiF_6\downarrow + H_2O. \quad (18)$$

Вобаста ба натиҷаҳои таҳқиқоти лабораторӣ суръати таҳзияшавии варақсангҳои мусковит-ставролит, чун қоида, аз консентратсияи **HF** вобаста аст. Ҳамин тавр, бо роҳи таҷрибавӣ исбот карда шудааст, ки зимни баланд шудан консентратсияи кислотаи фторид зиёд 10% ба коҳишёбии баромади фториди алюминий оварда мерасонад. Бояд қайд кард, ки нишондодҳои оптималии таҳзияи варақсангҳои мусковит-ставролит бо кислотаи фториди таркиби КГСФ чунин аст: ҳарорат 85°C, консентратсияи кислотаи фторид каматар аз 10%, давомнокии раванд 30 дақиқа. Ҳамин тавр, дараҷаи таҳзияшавии оксиди алюминийи таркиби варақсангҳои мусковит-ставролит бештар аз 70%-ро ташкил медиҳад.

Пас аз ба итмом расидани раванди таҳзия дар марҳилаи аввал, лойобаи ба даст омадаро бо мақсади ҷудо кардани қисми сахт аз моеъ полоиш карда то муҳити нейтрал бо об мешӯянд. Боқимондаи сахти пас аз полоиш мавриди таҳлили химиявӣ қарор гирифта, муайян карда шуд, ки он аз 83,2% SiO_2, 4,5% Al_2O_3, 3,4% Fe_2O_3 ва 8,4% дигар пайвастаҳо иборат аст.

Барои тасдиқи таҳлилҳои химиявӣ ва реаксияҳои дар боло зикршуда, қисми сахт аз таҳлили рентгенофазавӣ гузаронид шуда, натиҷаҳои он дар расми 3 оварда шудаанд.



Расми 4. – Рентгенограммаи қисмати сахт пас аз таҷзия кислотаги варақсангҳои мусковит-ставролит (а) ва намунаҳои стандартӣ (б): 1-кварс (SiO_2),2-ралсонит ($NaMgAl(F,OH)_6*H_2O$), 3-мусковит ($H_2KAl_3(SiO_4)_3$), 4-хиратит (K_2SiF_6) 5-малладрит (Na_2SiF_6)

Рентгенограммаи қисми сахт пас аз таҷзияи кислотагии варақсангҳои мусковит-ставролит (расми 4а) мавҷудияти раҳҳои хоси минералҳоро нишон дод, ба монанди: кварс (рақами он дар картотекаи PDF 46-1045), ралсонит (рақами он дар картотекаи PDF 45-1331), мусковит (рақами он дар картотекаи PDF 1-1098), хиратит (рақами он дар картотекаи PDF 7-217) ва малладрит (рақами он дар картотекаи PDF 33-1280), ки ба Рентгенограммаҳои стандартӣ мувофиқанд мекунанд (расми 4б).

Дар марҳилаи дуюм маҳлули боқимондаи КГСФ, ки ҳамзамон маҳлули фториди алюминий низ дорад, бо гидроксиди алюминий коркард намуда, фториди алюминий ва оксиди силитсий аморфӣ (реаксияи 19) ба даст оварда мешавад.

$$H_2SiF_6 + 2Al(OH)_3 = 2AlF_3 + SiO_2 \downarrow + 4H_2O. \qquad (19)$$

Боҳамтаъсиркунии гидроксиди алюминий ва КГСФ бо мақсади ба даст овардани маҳлули фториди алюминий ва оксиди силитсий аморфӣ вобаста ба омилҳои гуногуни таъсиркунанда омӯхта шуд, ки натиҷаҳои онҳо дар ҷадвали 5 оварда шудаанд.

Ҷадвали 5. – Омилҳои безараргардонии боқимонда КГСФ бо гидроксиди алюминий

Омилҳои коркард		Баромади SiO_2, %	$Al(OH)_{3(боқимонда)}$, %	$AlF_{3(дар намуди ғаш)}$, %
t, °C	τ, дақиқа			
25	15	1,1	92,8	-
35	15	5,6	88,8	-
45	15	17,3	76,8	-
55	15	38,2	56,1	-
65	15	72,4	21,9	-
75	15	85,6	8,8	-
85	15	94,5	0,1	-
95	15	91,2	-	3,3
85	5	82,8	11,6	-
85	10	93,8	0,6	-
85	20	93,1	-	1,4
85	25	91,8	-	2,7
85	30	90,8	-	3,6

Аз рӯи натиҷаҳои таҷрибавӣ, ки дар ҷадвали 5 оварда шудаанд, маълум мешавад, ки бо баланд шудани ҳарорат то 85 °С суръати реаксияи H_2SiF_6 бо $Al(OH)_3$ меафзояд, дар зинаи баъдина баланд бардоштани ҳарорат ва давомнокии раванд ба баромад ва тозагии оксиди силитсий аморфӣ таъсири манфӣ мерасонад.

Ҳамин тавр, тибқи натиҷаҳои таҳқиқоти лабораторӣ, шароити оптималии ба даст овардани SiO_2-и тоза, зимни безараргардонии боқимондаи КГСФ бо гидроксиди алюминий чунин аст: ҳарорат – 85 °С, давомнокии раванд – 15 дақиқа. Дар чунин шароит дараҷаи ҷудошавии оксиди силитсий аморфӣ бештар аз 94%-ро ташкил медиҳад.

Барои муайян кардани тозагии маҳсулот оксиди силитсий аморфӣ аз таҳлили химиявӣ гузаронида шуд ва маълум гардид, ки он аз 96,54% SiO_2 ва 0,12% Al_2O_3 иборат аст. Талафот зимни тафсонидан 3,12%-ро ташкил медиҳад.

Ҳамин тавр, пас полоиш SiO_2 аморфӣ дар қисми моеъ омехтаи AlF_3 (реаксияҳои 7 ва 19), FeF_3 ва FeF_2 (реаксияи 10) боқӣ мемонанд.

Бо мақсади ба даст овардани фториди алюминий, раванди кристаллизатсияи омехтаи маҳлулҳои фториди алюминий ва фторидҳои оҳан омӯхта шуданд, ки натиҷаи таҳқиқот дар ҷадвали 6 оварда шудааст;

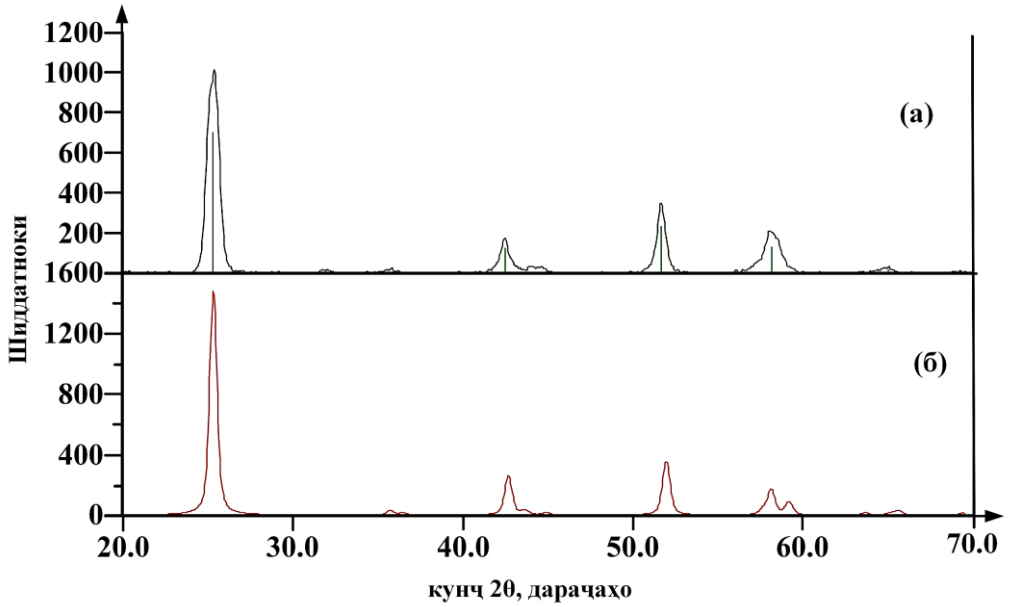
Ҷадвали 6. – Натиҷаҳои омӯзиши раванди кристаллизатсияи маҳлули фториди алюминий

Шароити кристаллизатсия			Баромади AlF_3, %
t, °С	τ, дақиқа	Вояи маркази кристаллизатсия (AlF_3), %	
50	60	20	5,2
60	60	20	9,6
70	60	20	18,5
80	60	20	28,6
90	60	20	45,8
90	120	20	61,2
90	180	20	64,4
90	240	20	82,6
90	180	30	71,6
90	180	40	76,4
90	180	50	81,2
90	180	60	81,5

Аз ҷадвали 6 дида мешавад, ки бо баланд шудани ҳарорат аз 50 то 90 °С, давомнокии раванд аз 60 то 180 дақиқа ва вояи маркази кристаллизатсия (хокаи AlF_3) аз 10 то 60%, дараҷаи ҷудошавии кристаллҳои фториди алюминий зиёд шуда, баромади он бештар аз 81%-ро ташкил медиҳад. Бояд қайд кард, ки фторидҳои оҳан ҳалшаванда буда, баъди полоиш ва шустан ба маҳлул мегузаранд.

Пас аз кристаллизатсияи маҳлул, фториди алюминий мавриди таҳлили химиявӣ қарор гирифта, маълум шуд, ки он аз 97,63% AlF_3 ва 0,23% Al_2O_3 иборат мебошад, талафот зимни тафсонидан 1,41% аст. Маҳсулот ба талаботи ГОСТ 19181-78 (фториди алюминий техникӣ) ҷавобгӯ мебошад.

Барои тасдиқи таҳлили химиявӣ ва гузариши реаксияҳои 7-19, таҳлили рентгенофазавии намунае ки дар 500 °С коркарди ҳароратӣ шудааст, гузаронида шуд ва натиҷаи он дар расми 5 оварда шудааст.



Расми 5. – Рентгенограммаи кристаллҳои фториди алюминий (а) ва эталони стандартии фториди алюминий (б).

Тавре ки аз расми 5 дида мешавад, таҳлили рентгенофазавии намуна (расми 5а) мавҷудияти раҳҳоеро нишон дод, ки ба фториди алюминийи сунъӣ (рақами он дар картотекаи PDF 80-1007) тааллуқ доранд.

Ҳамин тавр, технология мазкур имконият медиҳад, ки варақсангҳои мусковит-ставролити кони «Курговад» бо кислотаи фториди таркиби омехтаи кислотаҳо коркард шавад, ҳамзамон як миқдори муайяни гидроксиди алюминийи воридшавандаро кам намояд. Ин технология аз ҷиҳати иқтисодӣ ва экологӣ аз ҳисоби истифодаи омехтаи КГСФ ва маъданҳои маҳаллии гилхокдор муфид мебошад.

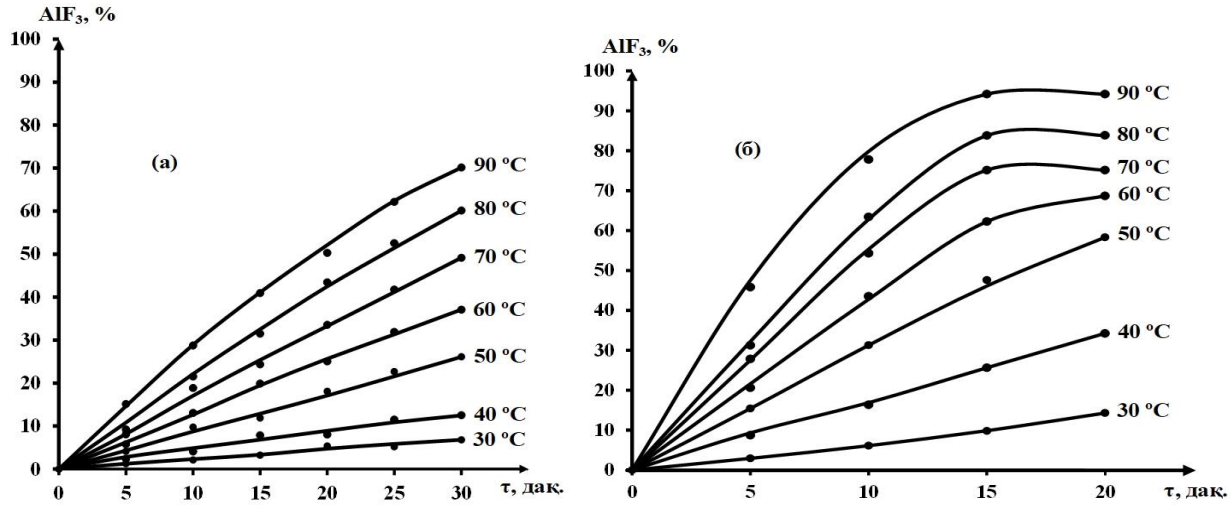
Кинетикаи тачзияи варақсангҳои мусковит-ставролит ва гидроксиди алюминий бо омехтаи кислотаи гидрогенсилитсийфторид ва кислотаи фторид

Дар равандҳои технологӣ, истеҳсоли криолит ва фториди алюминий аз гидроксиди алюминийи воридотӣ амалӣ мешавад, ки ин арзиши аслии маҳсулотро баланд мегардонад. Дар асоси ин, барои баланд бардоштани самаранокии истеҳсоли намакҳои фтордор, истифода бурдани ашёи хоми минералии маҳаллӣ, ки коркарди он қисман имконият медиҳа, гидроксиди алюминийи воридотӣ иваз карда шавад, мувофиқи мақсад мебошад.

Дар ин бахш кинетикаи тачзияи варақсангҳои мусковит-ставролити кони Курговад бо кислотаи фторид аз омехтаи кислотаҳо, коркарди H_2SiF_6 бо $Al(OH)_3$ ва кристаллизатсияи маҳлули AlF_3, ки дар ҳарду марҳила ҳосил мешавад, омӯхта мешаванд.

Саравал, кинетикаи тачзияи варақсангҳои мусковит-ставролит бо HF-и таркиби омехтаи кислотаҳо ва коркарди боқимонда КГСФ бо $Al(OH)_3$ бо мақсади ҳосил намудани фториди алюминий дар ҳудуди ҳарорати аз 30 то 90 °C ва давомнокии раванд аз 5 то 30 дақиқа омӯхта шуд.

Аз рӯи натиҷаҳои бадастомада, ки дар расмҳои 6а ва 6б оварда шудаанд, муайян кардан мумкин аст, ки баромади AlF_3 бо зиёд шудани ҳарорат ва давомнокии таъсири мутақобилаи реагентҳо тадриҷан меафзояд.



Расми 6. – Вобастагии дараҷаи ҷудошавии AlF_3 дар фосилаҳои гуногуни ҳарорат ва вақти таҷзия:
(а) – ҳангоми таҷзияи варақсангҳои мусковит-ставролит бо кислотаи фторид, (б) – ҳангоми коркард намудани боқимондаи КГСФ бо Al(OH)₃.

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

Мувофиқи расми 6а, графикҳо дар ҳудуди то 80 °С давомнокии 30 дақиқа ростхата буда, вале дар 90 °С каҷхата мушоҳида мешаванд. Аз расми 6б мушоҳида мешавад, ки дар ҳудуди аз 60 то 90 °С ва давомнокии то 15 дақиқа графикҳо каҷхата мешаванд. Азбаски графикҳо хатӣ мебошанд, онҳоро бо муодилаи дараҷаи якум ифода кардан мумкин аст:

Дар натиҷаи табдилдиҳии математикӣ муодилаи тартиби якум (1)-ро ба таври зерин ифода кардан мумкин аст:

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

Энергияи фаъолнокӣ барои таҷзияи варақсангҳо бо кислотаи фторид 39,73 кҶ/мол ва барои коркарди КГСФ бо $Al(OH)_3$ 37,94 кҶ/мол аст, ки ин аз гузариши равандҳо дар ҳудудҳои интиқолӣ шаҳодат медиҳад. Энергияи фаъолнокии кристаллизатсияи фториди алюминий ба 45,86 кҶ/мол баробар аст, ки гузариши равандро дар ҳудуди кинетикӣ тасдиқ мекунад. Таҳқиқот нишон медиҳанд, ки имкони ҳосил намудани фториди алюминий ва оксиди силитсий аморфӣ зимни таҷзияи варақсангҳо ва коркарди $Al(OH)_3$ бо омехтаи H_2SiF_6 ва HF вуҷқд дошта, барои истеҳсоли алюминий ва шишаи моеъ муҳим мебошад.

Технологияи ҳосил намудани криолит аз маҳлули фториди алюминий ва фториди натрийи аз КГСФ ва кислотаи фторид ҳосилшуда

Дар замони муосир криолит асосан ба таври сунъӣ истеҳсол мешавад. Аз сабаби ҳалшавандагии паст доштани криолит, усули гидрохимиявӣ бештар истифода мешавад.

Раванди ҳосил намудани криолит бо роҳи боҳамтаъсиркунии маҳлули AlF_3 бо маҳлули NaF аз рӯи реаксияи зерин сурат мегирад.

$$AlF_3 + 3NaF = Na_3AlF_6 \downarrow. \tag{20}$$

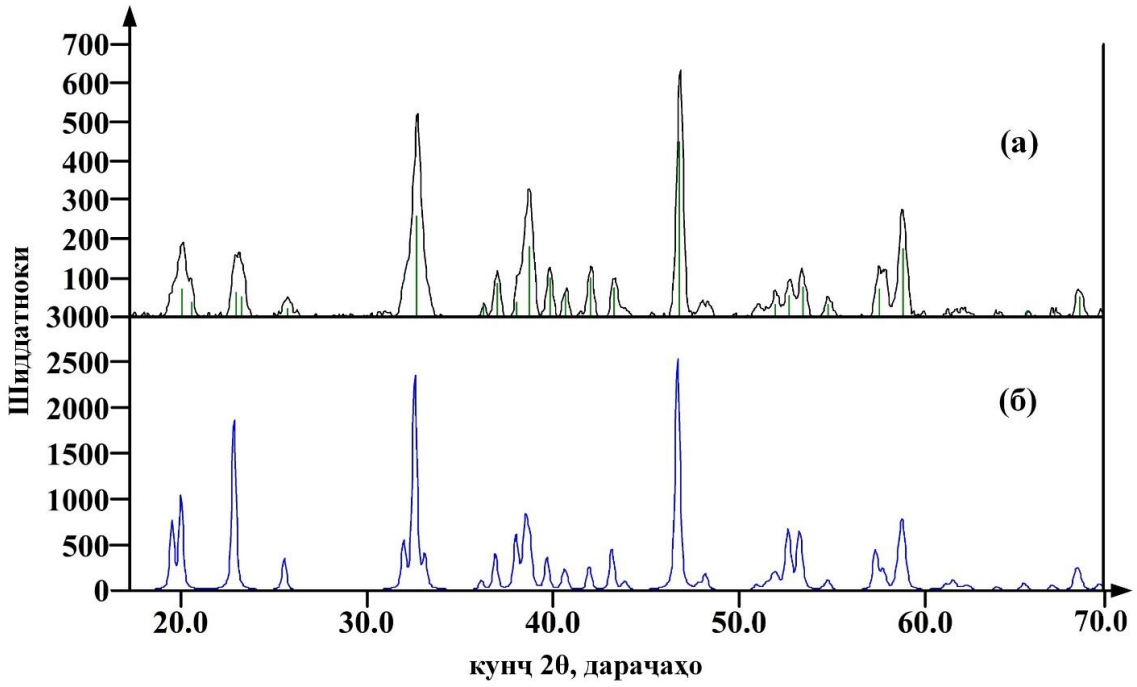
Қайд кардан зарур аст, ки дар криолити ҳосилшуда миқдори муайяни фторидҳои оҳани II ва III боқӣ мемонад, бинобар ин маҳсулот бояд дар таносуби С:М = 1:3 бо об шуста шавад.

Ҳангоми татбиқи технологияи мазкур имкони таъсири ҳарорат, давомнокии раванд ва миқдори вояи маҳлули фториди натрий вуҷуд дорад, ки дар шароити лабораторӣ омӯхта шудааст (ҷадвали 7).

Ҷадвали 7. – Натиҷаи таҷрибаҳо оид ба ҳосил намудани криолит

Параметрҳои таъсиркунанда			Дараҷаи ҷудошавии криолит, %
t, °C	τ, дақиқа	D_{NaF}, %	
25	15	100	96,71
45	15	100	96,37
65	15	100	95,84
85	15	100	95,65
65	5	100	96,15
65	20	100	95,81
65	30	100	95,23
65	15	80	78,56
65	15	90	86,62
65	15	110	96,93
65	15	120	97,21

Аз ҷадвали 7 дида мешавад, ки зимни зиёд кардани ҳарорат аз 25 то 85 °C ва давомнокии раванд аз 5 то 30 дақиқа, дараҷаи ҷудошавии криолит чандон тағйир намеёбад ва баромади он зиёда аз 95%-ро ташкил медиҳад. Бояд гуфт, ки бо баланд шудани ҳарорат заррачаҳои нисбатан калон ба вуҷуд меоянд ва суръати раванди полоиш меафзояд. Параметрҳои оптималии ин раванд чунин мебошанд: ҳарорат 65-85 °C, давомнокии раванд 5-15 дақиқа, вояи маҳлули фториди натрий 100% бо назардошти ҳисоби стехиометрӣ. Дар чунин шароит, баромади криолит зиёда аз 95%-ро ташкил дода, аз компонентҳои зерин иборат мебошад (%масс.): F – 53,08, Al – 12,62, Na – 32,09. Натиҷаи таҳлили рентгенофазавии намунаи дар расми 7 оварда шудааст.



Расми 7. – Рентгенограммаи намунаи санҷишӣ (а) ва криолити стандартӣ (б)

Натиҷаи таҳлили рентгенофазавӣ (расми 7) нишон медиҳанд, ки аз 15 рахи ошкоршуда 14-тоаш ба минерали криолит тааллуқ дорад ва технологияи мазкурро тасдиқ менамояд.

Таркиби химиявии криолити аз варақсангҳои мусковит-ставролити кони “Курговад” гирифташуда ба таркиби химиявии криолити стандартӣ мувофиқ буда, инчунин ба талаботи ГОСТ 10561-80 ҷавобгӯй мебошад.

Ҳамин тариқ, истеҳсоли криолит бо истифода аз ин технология аз ҷиҳати экологӣ самаранок, камхарҷ ва мутобиқ буда, дар истеҳсоли алюминий низ истифода мешавад.

ТЕХНОЛОГИЯИ КОРКАРДИ ОМЕХТАИ КИСЛОТАҲОИ ГИДРОГЕНСИЛИТСИЙФТОРИД ВА ФТОРИД БО ИСТИФОДАИ ГИЛҲОИ КАОЛИНИИ КОНИ “ЧАШМА-САНГ”

Термодинамикаи раванди коркарди омехтаи КГСФ ва кислотаи фторид бо истифода аз гили каолини кони “Чашма-Санг” ва гидроксиди алюминий

Бо мақсади аз ҷиҳати илмӣ асоснок кардани раванди таҷзияи гили каолин ва гидроксиди алюминий бо омехтаи кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторид барои ба даст овардани намакхои фтордор ва оксиди силитсий аморфӣ, ҳисоби термодинамикии раванди мазкур гузаронда шуд.

Раванди коркарди омехтаи КГСФ ва кислотаи фторид бо истифода аз гили каолин ва гидроксиди алюминий дар ду марҳила сурат мегирад. Бояд гуфт, ки дар марҳилаи аввал оксиди алюминий аз таркиби гилҳои каолин бо кислотаи фторид ба реаксия дохил шуда, маҳлули фториди алюминийро ҳосил мекунад (реаксия 21). Бо назардошти гуногунии таркиби гили каолин, табодулоти зерин метавонад гузарад (реаксияҳо 21-27):

$$6HF + Al_2O_3 = 2AlF_3 + 3H_2O, \quad (21)$$

$$6HF + Fe_3O_4 = 2FeF_3 + FeF_2 + 3H_2O, \quad (22)$$

$$2HF + CaO = CaF_2 + H_2O, \quad (23)$$

$$2HF + MgO = MgF_2 + H_2O, \quad (24)$$

$$2HF + Na_2O = 2NaF + H_2O, \quad (25)$$

$$2HF + K_2O = 2KF + H_2O, \quad (26)$$

$$4HF + SiO_2 = SiF_4 + 2H_2O. \quad (27)$$

Пас аз гузариши реаксияҳои дар боло зикршуда, лойобаро полоиш намуда, қисмати сахтро аз моеъ ҷудо менамоем ва то муҳити нейтрал онро бо об мешӯем. Дар марҳилаи дуюм КГСФ-и боқимонда бо гидроксиди алюминий дар ҳарорати 90 °С ва дар давоми 15 дақиқа безарар гардонида мешавад, ки дар натиҷа маҳлули фториди алюминий ва оксиди силитсийи аморфии тоза дар қисмати сахт ҳосил мешавад (реаксияи 28).

$$H_2SiF_6 + 2Al(OH)_3 = 2AlF_3 + SiO_2\downarrow + H_2O. \quad (28)$$

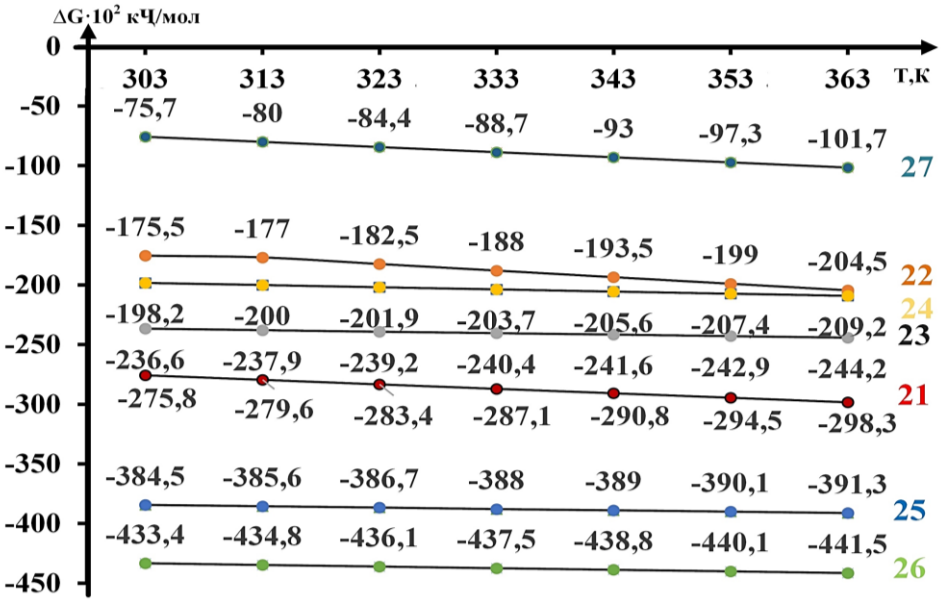
Пас аз анҷоми раванд маҳлул ҳосилшуда дорои AlF_3 ва оксиди силитсийи аморфӣ дар намуди такшон ҳосил мешавад, ки дар зинаи баъдина қисми сахт аз моеъ полиш карда мешавад. Ин имкон медиҳад, ки бо роҳи илова кардани маҳлули фториди натрий ба маҳлули фториди алюминий криолит ҳосил шавад, реаксия чунин сурат мегирад:

$$3NaF + AlF_3 = Na_3AlF_6\downarrow. \quad (29)$$

Омӯзиши термодинамика имкон медиҳад, ки худ аз худ гузарии реаксия муайян карда шавад, зеро аксари реаксияҳои химиявӣ дар як вақт бо тағирёбии энталпия (ΔH) ва энтропия (ΔS) мегузаранд. Таҳлили термодинамикӣ бо истифода аз муодилаи $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ барои ҳама реаксияҳое ки дар фосилаи ҳарорат аз 303 то 363 К ба амал меоянд, гузаронида шуд. Вобастагии тағйироти ΔG^0 дар ҳарорати зерин муайян карда шуд: 303, 313, 323, 333, 343, 353, 363 К барои реаксияҳои 21-27 (ниг. ба расми 8).

Тавре ки аз расми 8 дида мешавад, тағйирёбии қиматҳои ΔG^0 барои реаксияҳо 21-27 манфӣ буда, инчунин бо афзоиши ҳарорат мунтаззам кам мешаванд.

Дар асоси натиҷаҳои таҳлили термодинамикӣ ба хулосае омадан мумкин аст, ки реаксияҳои дар боло зикршуда (реаксияҳои 21-29) ба таври худ аз худ гузаранда буда, бо баланд шудани ҳарорат аз 303 то 363 К тағйирёбии қиматҳои ΔG^0 барои реаксияҳои нишондодашуда тадриҷан кам мешаванд.



Расми 8. – Графики тағйирёбии энергияи озоди Гиббс барои реаксияҳои 21-27 вобаста аз ҳарорат зимни таҷзияи гили каолин

Ҳосил намудани фториди алюминий, криолит ва оксиди силитсийи аморфӣ бо истифода аз гили каолини кони “Чашма-Санг” ва гидроксиди алюминий аз омехтаи КГСФ ва кислотаи фторид

Коркарди омехтаи КГСФ ва кислотаи фторид бо истифода аз гили каолинии кони «Чашма-Санг» барои ба даст овардани пайвастагиҳои фтордор аз нуқтаи назари иқтисодӣ ва экологӣ масъалаи муҳим аст.

Бояд гуфт, ки дар марҳилаи аввал оксиди алюминийи таркиби гили каолин бо кислотаи фторид ба реаксия дохил шуда, маҳлули фториди алюминий ҳосил мешавад (реаксияи 21).

Бо назардошти ин, раванди таҷзияи гили каолин бо омехтаи КФВК ва кислотаи фторид дар ҳарорати 85 °С, давомнокии раванд 20-30 дақиқа ва бо консентратсияи кислотаи фторид 5-10 % гузаронида шуд. Дар натиҷа, дараҷаи таҷзияи оксиди алюминий аз таркиби гили каолин беш аз 80 %-ро ташкил дод. Қайд кардан зарур аст, ки дар ин ҳолат, мувофиқи реаксияҳои 8 ва 9, тақрибан 15-20 % оксиди силитсий (минерали кварс) бо кислотаи фторид таҷзия шуда, дар натиҷа КГСФ дубора ҳосил мегардад.

Пас аз гузариши реаксияҳои дар боло зикршуда (реаксияҳои 21-27), барои ҷудо кардани қисмати сахт аз моеъ лойоба полоиш шуда, то муҳити нейтрал шуста мешавад. Дар марҳилаи дуюм ба КГСФ-и боқимонда гидроксиди алюминий илова карда мешавад, ки дар натиҷа маҳлули AlF_3 ва SiO_2 дар шакли таҳшинӣ ҳосил мегардад.

Бо зиёд шудани ҳарорат аз 25 то 85 °С раванди безараргардонии КФВК-и боқимонда меафзояд, ки дар натиҷа дараҷаи ҷудошавии оксиди силитсий аморфӣ ба 96 % мерасад. Бо зиёд намудани ҳарорат ва давомнокии раванд дар зинаҳои баъдина об бухор шуда, раванди кристаллизатсияи маҳлули фториди алюминий оғоз мегардад, ки боиси пайдошавии ғашҳо фториди алюминий дар таркиби оксиди силитсийи аморфӣ бо мегардад.

Ҳамин тавр, параметрҳои оптималии раванди безерергардонӣ КГСФ-и боқимонда бо гидроксиди алюминий чунин аст: ҳарорат – 85 °С, давомияти раванди – 15 дақиқа.

Таъсири параметрҳои гуногуни технологӣ ба раванди кристаллизатсияи маҳлули фториди алюминий

Айни замон, қисмати бисёри пайвастаҳои фтордор яке аз мавқеи муҳимро дар саноати химиявии муосир ишғол мекунанд. Ғайр аз гилхок, ки ҳамчун ашёи асосӣ дар саноати алюминий истифода мешавад, AlF_3 низ дар раванди электролиз аҳамияти махсус дорад, зеро он нақши хати интиқоли қуваи ҷараёнро мебозад, ҳарорати электролитро коҳиш медиҳад ва

ҳамзамон арзиши металлро зимни сарфаи ками намакҳои фтордор паст мекунад. Усули оддӣ ва маъмултарини ҳосил намудани AlF_3 зимни коркарди КГСФ ин кристаллизатсияи маҳлули фториди алюминий мебошад.

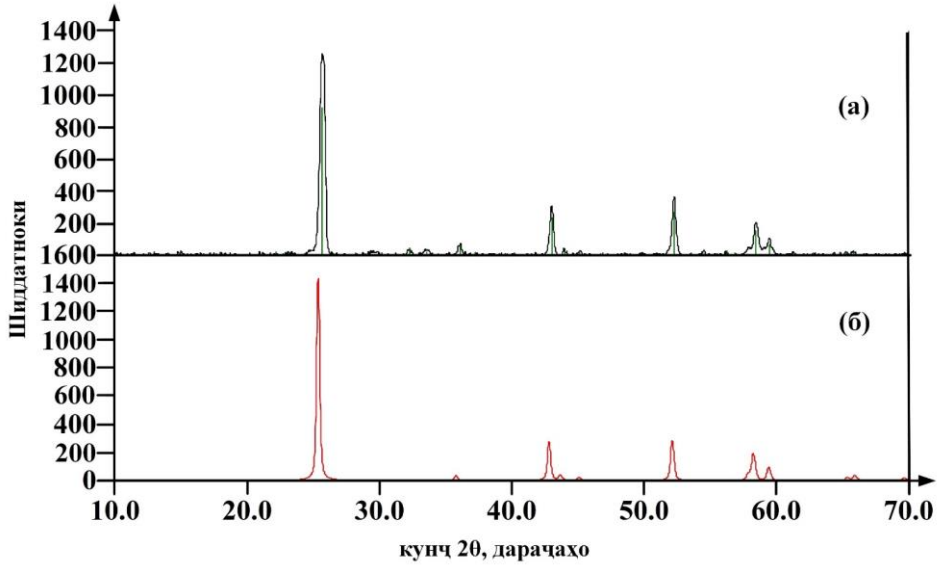
Пас аз анҷоми марҳилаи тақзияи гили каолин бо кислотаи фторид ва безараргардонии H_2SiF_6 бо $Al(OH)_3$, маҳлули ҳосилшуда, ки аз омехтаи AlF_3, FeF_3 ва FeF_2 иборат мебошад, ба реактори кристаллизатсионӣ, ки бо омехтакунаки пластикӣ муҷаҳаз аст ва аз рӯи қоидаи даврӣ кор мекунад (суръати омехтакунак 60-70 гардиш/дақиқа), интиқол дода мешавад. Ҳамчунин «вояи маркази кристаллизатсия» кристаллҳои AlF_3 бо миқдори ҳисобшуда ворид карда мешавад.

Омӯзиши таъсири вояи маркази кристаллизатсия аҳамияти хосса дорад, зеро бо кам шудани миқдори он вақти кристаллизатсия зиёд мешавад ва агар миқдори он аз 40% зиёд шавад, дигар афзоиши ҳосилшавии кристаллҳои фториди алюминий (86%) мушоҳида намешавад. Аз ин рӯ, ворид кардани миқдори «вояи маркази кристаллизатсия» (кристаллҳои AlF_3) то 40% бо назардошти ҳисоби стеохиометрӣ, давомияти раванди то 180 дақиқа ва ҳарорати то 90 °С, параметрҳои оптималӣ мебошанд. Аз адабиётҳо маълум аст, ки тағйири ҳарорат ба суръати пайдоиши кристаллҳо ва суръати афзоиши онҳо таъсир мерасонад, ки асосан таъсир дар марҳилаи ташаккули кристаллҳо дида мешавад. Ҳамин тариқ, бо болоравии ҳарорати кристаллизатсия, андозаи миёнаи кристаллҳо афзоиш меёбад, ки натиҷаҳои ҳосилшуда инро тасдиқ мекунанд. Ҳамзамон дар рафти кор муайян шуд, ки фаъолсозии раванди омехта намудани маҳлул, инчунин коҳиш додани шиддатнокии он, ба раванди кристаллизатсия таъсири манфӣ мерасонанд. Бояд қайд кард, ки фториди оҳан ҳалшаванда аст ва пас аз полиши ва шустани кристаллҳои фториди алюминий, онҳо дар маҳлул боқӣ мемонад.

Барои ба даст овардани фториди алюминийи тоза, тафсонидани он дар ҳароратҳои аз 500 то 550 °С лозим аст, зеро фториди алюминийи бадастомада се молекула оби кристаллизатсионӣ дорад ($AlF_3 \cdot 3H_2O$), ҳамзамон, барои пешгирӣ кардани гидролизи фториди алюминий дар ҳароратҳои 200-250 °С (реаксия 30), хамираи ба даст омада, пешакӣ дар ҳарорати 100-105 °С хушк карда мешавад.

$$AlF_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3HF\uparrow. \quad (30)$$

Ба мақсади муайян кардани тозагии фториди алюминийи ба даст овардашуда, таҳлили химиявӣ гузаронида шуд, натиҷаҳо нишон доданд, ки дараҷаи тозагии маҳсулот бештар аз 98% буда, он ба талаботи ГОСТ 19181-78 (фториди алюминийи техникӣ) мувофиқ аст. Барои тасдиқи технологияи мазкур, инчунин таҳлилилҳои химиявӣ, таҳлили рентгенофазавии намунаи дар 500 °С коркардшуда, гузаронида шуд, ки натиҷаҳои он дар расм 9 пешниҳод шудаанд.



Расми 9. – Рентгенограммаи намунаи санҷишӣ (а) ва намунаи стандартии AlF_3 (б)

Мувофиқи рентгенограмма (расм 9), намунаи таҳлилшаванда ба намунаи фториди алюминийи сунъӣ (рақами он дар картотекаи PDF 80-1007) мувофиқ буда, таҳлили химиявӣ ва раванди гузариши реаксияҳои зикршударо тасдиқ мекунад. Натиҷаҳо нишон медиҳанд, ки фториди алюминий ба талаботи ГОСТ 19181-78 (фториди алюминийи техникӣ) мувофиқ аст ва метавонад дар истеҳсоли алюминий истифода шавад.

Технологияи ҳосил намудани криолит аз маҳлулҳои фториди алюминий ва натрий

Раванди истеҳсоли криолит тавассути таъсири маҳлули AlF_3, ки зимни коркарди омехтаи гили каолини бо КГСФ ва кислотаи фторид ба даст оварда шудааст, бо истифода аз маҳлули NaF, ки дар натиҷаи безараргардонии омехтаи H_2SiF_6 ва HF бо истифода аз NaOH ба даст оварда шудааст, мувофиқи реаксияи зерин сурат мегирад:

$$3NaF + AlF_3 = Na_3AlF_6 \downarrow. \quad (31)$$

Параметрҳои оптималии ин раванд инҳо мебошанд: ҳарорат 65-85 °C, давомнокии раванд 5-15 дақиқа, вояи фториди натрий 100% тибқи ҳисобҳои стехиометрӣ. Дар чунин шароит, дараҷаи ҷудошавии криолит бештар аз 92% аст. Бояд қайд намуд, ки дар таркиби криолити ҳосилшуда, миқдори муайяни фторидҳои оҳани II ва III боқӣ мемонад, аз ин рӯ, маҳсулотро дар таносуби C:M=1:3 бо об шустан лозим аст.

Пас аз муайян кардани параметрҳои оптималӣ, таҳлили химиявии криолити гирифташуда гузаронида шуд (%масс.): Na – 31,6; Al – 12,1; F – 53,2. Криолити ба даст овардашуда ба талаботи ГОСТ 10561-80 ҷавобгӯ мебошад.

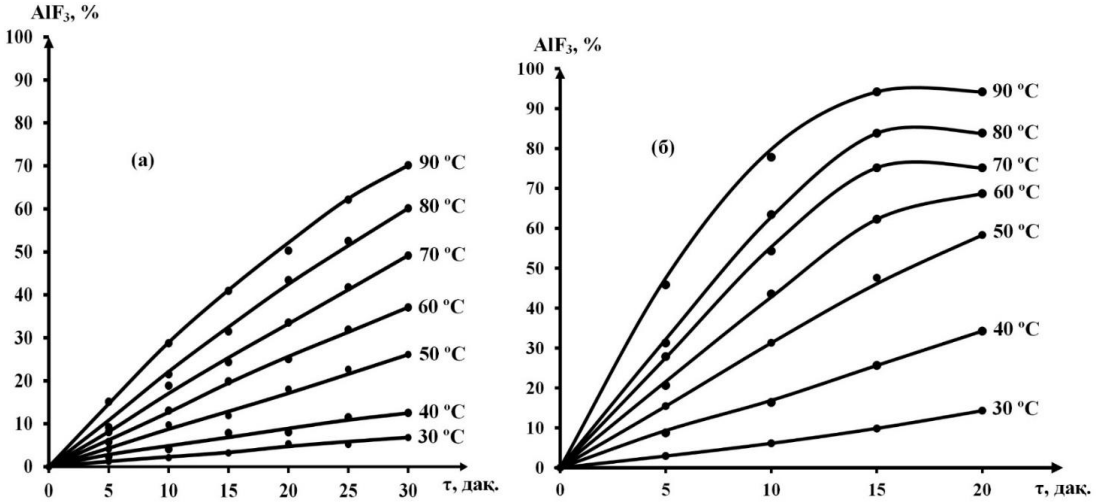
Бо истифода аз таҳлили рентгенофазавӣ муайян карда шуд, ки намуна ба минерали криолит (рақами он дар картотекаи PDF 25-772) мувофиқат мекунад. Ҳамин тавр, криолити бо ин технология ба даст овардашударо дар истеҳсоли алюминий истифода бурдан мумкин аст.

Кинетикаи таҷзияи гили каолини кони «Чашма-Санг» ва гидроксиди алюминий бо омехтаи кислотаҳои гидрогенсилитсифторид ва фторид

Кинетикаи таҷзияи гили каолин бо кислотаи фториди таркиби омехтаи кислотаҳо, безараргардонии H_2SiF_6 бо $Al(OH)_3$ ва кристаллизатсияи маҳлули AlF_3, ки дар ҳарду марҳила ҳосил мешавад, омӯхта шуд.

Дар аввал кинетикаи раванди коркарди гили каолинро бо HF таркиби омехтаи кислотаҳо, баъдан кинетикаи раванди таъсири $Al(OH)_3$ бо H_2SiF_6-и боқимондаро вобаста аз ҳарорат ва вақт дида мебароем.

Мутобиқи натиҷаҳои ба даст омада, ки дар расмҳои 10а ва 10б нишон дода шудаанд, метавон муайян кард, ки баромади AlF_3 бо афзоиши ҳарорат ва вақти таъсири реагентҳо тадриҷан афзоиш меёбад..



Расми 10. – Вобастагии баромади AlF_3 аз ҳарорат ва вақт: (а) – ҳангоми таҷзияи гил бо HF, (б) – ҳангоми безараргардонии H_2SiF_6 бо $Al(OH)_3$

Аз расми 10а аён аст, ки графикҳо дар интервали то 80 °C ва давомноки то 30 дақиқа

хати рост доранд, аммо дар 90 °С каҷхата намоён мешаванд. Аз расми 10б дида мешавад, ки дар интервали аз 60 то 90 °С ва давомнокии то 15 дақиқа, графикҳо каҷхата пайдо мешавад. Азбаски графикҳо ростхата мебошанд, онҳоро бо муодилаи тартиби якум ифода кардан мумкин аст:

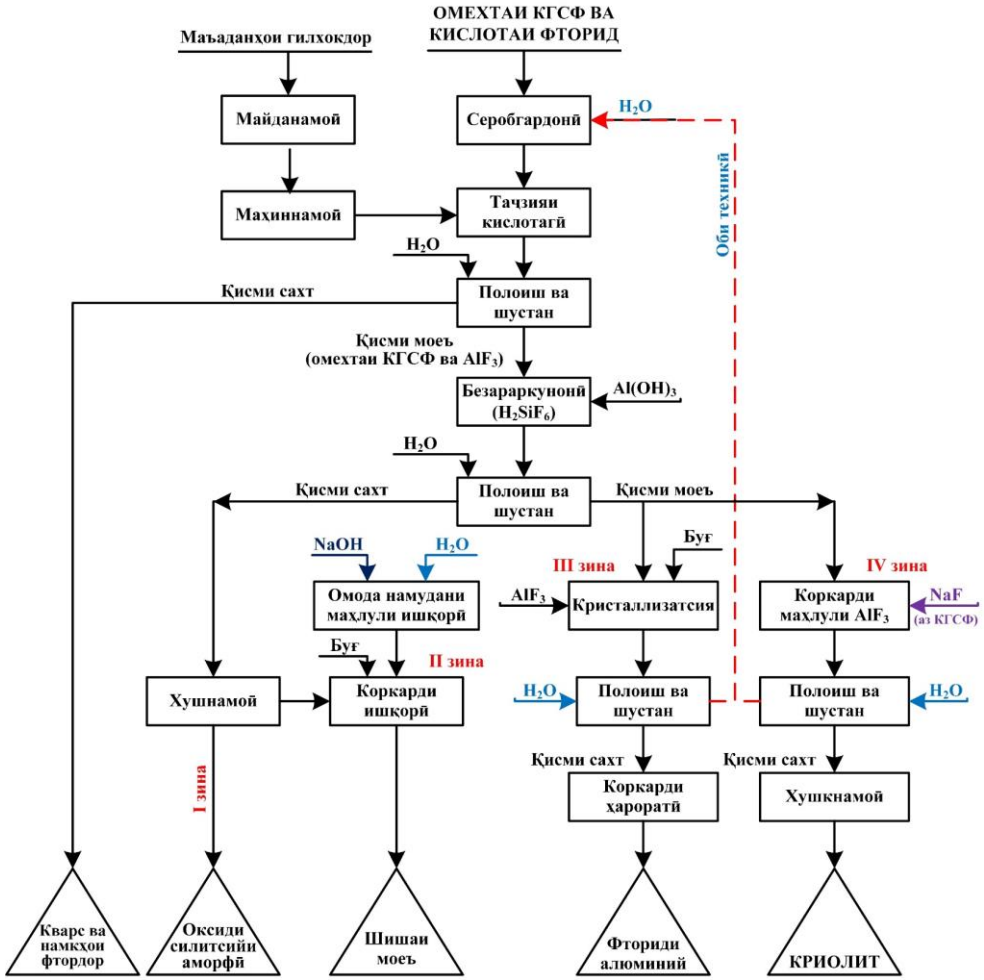
Дар асоси ҳисобҳои кинетикии гузаронидашуда, энергияи фаъолнокӣ муайян шуд, ки қимати он ҳангоми таҷзияи гилҳои каолин бо HF = 37,81 кҶ/мол ва ҳангоми безараргардонии H_2SiF_6 бо $Al(OH)_3$ = 38,7 кҶ/мол ташкил медиҳад, ва ин шаҳодат аз он медиҳад, ки раванди таҷзияи клаолин бо HF ва безараргардонии H_2SiF_6 бо $Al(OH)_3$ дар ҳудуди интиқолӣ ба амал меоянд.

Инчунин муайян карда шуд, ки энергияи фаъолнокии раванди кристаллизатсияи фториди алюминий 44,42 кҶ/мол-ро ташкил медиҳад, ин шаҳодат аз он медиҳад, ки гузариши раванд дар ҳудуди кинетикӣ амалӣ мешавад ва ба маълумоти адабиёт мувофиқат мекунад.

Ҳамин тариқ, бузургиҳои кинетикӣ механизми таҷзияи гили каолинро бо кислотаи фторид, безараргардонии боқимондаи КГСФ-ро бо гидроксиди алюминий ва кристаллизатсияи маҳлули фториди алюминийро ошкор намуда, имкон медиҳад ҳолати оптималии татбиқи ин технология интихоб карда шавад.

Таҳияи схемаи принсипиалию технологии коркарди комплексии омехтаи кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторид бо истифода аз маъданҳои гилхокдор

Дар асоси натиҷаи таҷрибаҳои гузаронидашуда, схемаи принсипиалию технологии ҳосил кардани фториди алюминий, криолит, оксиди силитсийи аморфӣ ва шишаи моеъ, зимни коркарди омехтаи КГСФ ва кислотаи фторид бо маъданҳои гилхокдор ва гидроксиди алюминий таҳия карда шуд (расми 11).



Расми 11. – Схемаи принсипиалии технологияи коркарди комплексии омехтаи КГСФ ва кислотаи фторид бо истифода аз маъданҳои гилхокдор

Дар асоси натиҷаҳои таҳқиқоти гузаронидашуда, ба хулосае омадан мумкин аст, ки технологияи коркарди омехтаи кислотаҳо бо маъданҳои гилхокдор ва гидроксиди алюминий аз ҷиҳати экологӣ ва иқтисодӣ мувофиқ буда, аз лиҳози коркарди маҳсулоти иловагӣ бо ашёи хоми маҳаллӣ барои ба даст овардани як қатор маҳсулоти пурқимат имконпазир аст.

ХУЛОСАҲО

1. **Таркиби минералогӣ ва химиявии ашёи хом.** Таҳлили физикавию химиявии маъданҳои гилхокдор (гили каолин ва варақсангҳои мусковит-ставролит) гузаронида шуда, муқаррар гардид, ки минералҳои асосиро каолинит, кварс, мусковит, ставролит ва магнетит ташкил медиҳад. Таркиби химиявии омехтаи кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторид, ки дар ҶДММ «ТАЛКО Кемикал» истеҳсол мешавад, муайян карда шуда, дар он миқдори умумии кислотаҳо: H_2SiF_6 – 25,3% ва HF – 14,1%-ро дар бар мегирад [1-А, 3-А, 5-А, 6-А, 7-А, 12-А, 13-А, 16-А].

2. **Термодинамика ва кинетикаи равандҳо.** Муқаррар карда шудааст, ки реаксияҳои таҷзияи ашёи хоми гилхокдор бо омехтаи кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторид худ аз худ ба амал меоянд. Параметрҳои термодинамикии равандҳои коркард ҳисоб карда шуда, энергияи фаъолнокии марҳилаҳои асосӣ муайян карда шуданд [2-А, 4-А, 14-А]:

- Таҷзияи варақсангҳои мусковит-ставролит (39,73 кҶ/мол) ва гили каолин (37,85 кҶ/мол) бо кислотаи фторид;
- Боҳамтаъсиркунии $Al(OH)_3$ бо H_2SiF_6 (37,94-38,71 кҶ/мол);
- Кристаллизатсияи маҳлули AlF_3 (44,42-45,86 кҶ/мол).

3. **Оптимизатсияи параметрҳои синтез**. Шароитҳои оптималии ҳосил намудани фториди натрий, оксиди силитсийи аморфӣ ва шишаи моеъ таҳия карда шудааст [1-А, 9-А, 11-А, 15-А, 16-А]:

- Фториди натрий: 25 °С, 15 дақиқа, консентратсияи NaOH – 450 г/л, баромад > 93%;
- Шишаи моеъ: 90-95 °С, 60 дақиқа, консентратсияи NaOH – 10%, дараҷаи ҳалшавии SiO_2 > 95%;
- Таҳлили техникию иқтисодии технологияи безараргардонии омехтаи кислотаҳо бо гидроксиди натрий, бо нишон додани самаранокии истеҳсоли фториди натрий ва оксиди силитсий аморфӣ бо истифода аз таҷҳизоти мавҷудаи Технопарки муштарак, гузаронида шуд.

4. **Таҷзияи варақсангҳои мусковит-ставролит ва гили каолин.** Параметрҳои технологии коркарди ашёи хоми алюминию силикатдор муқаррар карда шудаанд [3-А, 6-А, 7-А, 13-А]:

- Таҷзияи варақсангҳои мусковит-ставролит: 80-85 °С, 30 дақиқа, HF – 6-7%;
- Таҷзияи гилҳои каолин: 80-85 °С, 30 дақиқа, HF – 6-7%;
- Таъсири H_2SiF_6 бо $Al(OH)_3$: 80-85 °С, 15 дақиқа, баромади оксиди силитсий аморфӣ > 95%,тозагӣ аз лиҳози химиявӣ SiO_2 > 97-98%.

5. **Кристаллизатсияи фториди алюминий**. Раванди кристаллизатсияи AlF_3 муайян карда шудааст: 90 °С, 180 дақиқа, вояи хокаи AlF_3 – 40-50 %масс., дараҷаи ҷудошавӣ >81-86%. Маҳсулоте ки пас аз коркарди ҳарорати (500-550 °С) ҳосил мешавад, ба талаботи ГОСТ 19181-78 мувофиқат мекунад [2-А, 3-А, 4-А, 5-А, 13-А].

6. **Ҳосил намудан криолит**. Параметрҳои оптималии ҳосил намудани криолит аз маҳлули NaF ва AlF_3 муайян карда шуданд: 65-85 °С, 10-15 дақиқа, вояи NaF – 100% бо назардошти ҳисоби стехиометрӣ, дараҷаи ҷудошавӣ > 90%. Ҳангоми шустан (С:М = 1:3) фторидҳои оҳан нест карда мешаванд. Маҳсулоти ҳосилшуда ба ГОСТ 10561-80 мувофиқат мекунад [3-А, 5-А, 6-А, 8-А, 12-А].

7. **Таҳияи схемаҳои технологӣ.** Схемаҳои технологии раванди коркарди комплексии омехтаи кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторид бо маъданҳои гилхокдор ва гидроксидҳои алюминию натрий таҳия ва оптимизатсия карда шудааст, ки истеҳсоли фториди натрий, оксиди силитсий аморфӣ, шишаи моеъ, фториди алюминий ва

криолитро бо дараҷаи баланди ҷудошавӣ таъмин мекунад [1-А, 3-А, 5-А, 6-А, 10-А, 15-А, 16-А].

Тавсияҳо оиди истифодаи амалии натиҷаҳо

- Татбиқи усулҳои пешниҳодшудаи коркарди омехтаи КГСФ ва кислотаи фторид ба корхонаҳое ки ба коркарди ашёи хоми гилхокдор ва истифодаи гидроксиди натрий сару кор доранд, барои беҳтар кардани самаранокии истеҳсоли маҳсулотҳои арзишнок тавсия дода мешавад;
- Ба ҶДММ «ТАЛКО Кемикал» барои безараргардонии омехтаи кислотаҳо бо гидроксиди натрий бо мақсади истеҳсоли фториди натрий, оксиди силитсийи аморфӣ ва шишаи моеъ, бо беҳтар намудани вазъи экологӣ, тавсия дода мешавад.
- Натиҷаи ҳисобҳои нишондиҳандаҳои техникию иқтисодӣ ба ҶДММ “ТАЛКО Кемикал” дода шуда, дар асоси онҳо арзиши аслии фториди натрийи аз омехтаи кислотаҳо ҳосилшуда назар ба воридот бештар аз ду баробар арзонтар аст. Оксиди силитсийи аморфӣ ҳамчун маводи иловагӣ ҳосил шуда, арзиши он дар бозори ҷаҳонӣ тақрибан 5500 сомонӣ (500 доллари ИМА) мебошад.
- Тавсия дода мешавад, ки натиҷаҳои таҳқиқот ба ҶСК «ШАТ» супорида шаванд, зеро ҳангоми коркарди ашёи хоми маҳаллии гилхокдор намакҳои фтордор ҳосил мешаванд, ки ашёи асосӣ барои истеҳсоли алюминийи металлӣ мебошанд.

РӮЙХАТИ ИНТИШОРОТ АЗ РӮИ МАВЗӮИ РИСОЛА

Мақолаҳои дар маҷаллаҳои илмии аз ҷониби КОА-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон тавсия шуда:

[1-М]. Сатторов, С.А. Исследование и разработка технологии получения фторида натрия, аморфного кремнезёма и жидкого стекла из смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислоты / Н.А. Наимов, С.А. Сатторов, У.М. Мирсаидов [и др.] // Вестник таджикского национального университета, Серия естественных наук, 2024, №1, С. 146-155. https://doi.org/10.62965/tnu.sns.2024.1.13

[2-М]. Сатторов, С.А. Кинетика разложения мусковит-ставролитовых сланцев и гидроксида алюминия смесью кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, У.М. Мирсаидов, К.Дж. Суяриён [и др.] // Вестник технологического университета. 2024. Т.27, №6, стр. 18-23. DOI10.55421/1998-7072_2024_27_6_18.

[3-М]. Сатторов, С.А. Технология комплексной переработки побочного продукта производства плавиковой кислоты с каолиновой глиной месторождения «Чашма-Санг» / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, А. Муродиён, Х. Сафиев, У.М. Мирсаидов // Доклады НАН Таджикистана, Том 67, №1-2, 2024, С.95-103.

[4-М]. Сатторов, С.А. Термодинамика процесса разложения каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» смесью кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, А. Муродиён, К.Дж. Суяриён, У.М. Мирсаидов // Доклады Национальной академии наук Таджикистана, 2024, том 67, №9-10, с. 469-476.

[5-М]. Сатторов, С.А. Технология комплексной переработки смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот – побочного продукта производства плавиковой кислоты / Н.Х. Раджабзода, С.М. Шокаримов, Н.А. Наимов, Р.С. Рафиев, С.А. Сатторов // Вестник технологического университета. 2024. Т.27, №8, стр. 87-94, DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_8_87.

[6-М]. Сатторов, С.А. Физико-химические аспекты технологии получения криолита из каолиновых глин месторождении «Чашма-Санг» и его опытное испытание / Н.А. Наимов, Х. Сафиев, У. Мирсаидов, А. Муродиён, Г. Аминджони, С.А. Сатторов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки, 2024, № 6 (117), С. 88-102. EDN: ACLYGP.

Интишорот дар маводҳои конфронсҳои илмӣ:

[7-М]. Сатторов, С.А. Изучение процесса разложения каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» плавиковой кислотой состава КФВК / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов [и др.] //

Материалы международная научно-методическая конференция на тему: «Прогресс наука химия, технология и экология» посвященной 20-летию образования кафедры «Химической технологии и экологии» и «Двадцатилетию изучения и развития естественно-математических и точных дисциплин в области науки и образования», - Душанбе, (12-13 мая 2023). - С. 46-48.

[8-М]. Сатторов, С.А. Исследование процесса получения криолита из растворов фторидов натрия и алюминия / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, У. Мирсаидов [и др.] // Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Химическая, биологическая, радиационная и ядерная безопасность: достижения, проблемы и будущие перспективы» - Душанбе, 2023. - С.178-182.

[9-М]. Сатторов, С.А. Исследование технологии получения фторида натрия и кремнегеля из смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, У. Мирсаидов [и др.] // там же. - С. 182-186.

[10-М]. Сатторов, С.А. Разработка принципиальной технологической схемы производства фторида натрия, кремнегеля и жидкого стекла / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, С.М. Шокаримов, Х.А. Мирпочаев // там же. - С. 186-189.

[11-М]. Сатторов, С.А. Технология получения жидкого стекла из аморфного кремнезёма, полученного гидролизом раствора метасиликата натрия / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, Р.С. Рафиев, У. Мирсаидов [и др.] // Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной памяти академика НАНТ, доктора химических наук, профессора Сафиева Хайдара на тему: «Развитие новых направлений в химии и химической технологии», - Душанбе, (26 октября 2023г.). - С. 15-19.

[12-М]. Сатторов С.А. Исследование технологии получения криолита из раствора алюмокалиевых квасцов, полученных сульфатизацией мусковит-ставролитовых сланцев Курговадского месторождения / Аминджони Г., Наимов Н.А., Рафиев Р.С., Иброхимзода Ф.Д., Сатторов С.А., Сафиев Х. // там же. - С. 23-28.

[13-М]. Сатторов, С.А. Получение фторида алюминия из мусковит-ставролитовых сланцев при утилизации смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, Г. Аминджони, С.М. Шокаримов // Материалы международной научно-практической конференции на тему “Роль химии и химической промышленности в ускоренной индустриализации страны”, посвященная провозглашению 2020-2040 годов “Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования”, Душанбе, 24 мая 2024 г. - С. 121-125.

[14-М]. Сатторов, С.А. Кинетика разложения мусковит-ставролитовых сланцев и гидроксида алюминия смесью кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, А. Муродиён [и др.] // там же. - С. 106-111.

Патент барои ихтироот

[15-М]. Малый патент Республики Таджикистан №TJ 1482. Способ комплексной переработки смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / Раджабзода Н.Х. Мирсаидов У., Наимов Н.А., Муродиён А., **Сатторов С.А.** [и др.] // МПК C01D 3/02. C03C 3/4, №2301904; заявл. 01.12.2023; зарегистрировано 4.04.2024, Бюл.206, 2024. -4с.

[16-М]. Малый патент Республики Таджикистан №TJ 1531. Способ комплексной переработки побочного продукта производства плавиковой кислоты / Раджабзода Н.Х., Наимов Н.А., Мирпочаев Х.А., Шокаримов С.М., **Сатторов С.А.** [и др.] // МПК C01D 3/02. №22401946; заявл. 04.04.2024; зарегистрировано 04.09.2024, Бюл. 210, 2024, -5с.

АННОТАЦИЯ

на диссертацию Сатторзода Субхонали Абдугафора на тему «Физико-химические и технологические аспекты переработки побочного продукта производства плавиковой кислоты с использованием глинозёмсодержащих руд Таджикистана», представленную на соискание учёной степени доктора философии (PhD), доктора по специальности 6D072000 – Химическая технология (6D072001 – Технология неорганических веществ).

Ключевые слова: *плавиковая кислота, кремнефтористоводородная кислота, каолиновая глина, мусковит-ставролитовый сланец, фторид алюминия, криолит, фторид натрия, аморфный кремнезём, жидкое стекло, месторождения «Курговад», месторождение «Чашма-Санг», производство алюминия.*

Объекты и методы исследования, использованное оборудование: Исследуется переработка побочного продукта, образующегося на ООО «ТАЛКО Кемикал», с применением едкого натрия, отечественных алюминийсодержащих руд и гидроксида алюминия для получения полезных компонентов. Для исследования и разработки эффективных технологических схем переработки кислотных смесей применялись современные физико-химические методы и аппараты, а также проводился химический анализ образцов.

Цель работы. Разработка физико-химических методов и технологий утилизации смеси H_2SiF_6 и HF с применением отечественных алюминий содержащих руд и NaOH с получением AlF_3, NaF, Na_3AlF_6 и аморфного SiO_2.

Полученные результаты и научная новизна работы заключаются в установлении физико-химических параметров утилизации смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот с едким натрием, местным глинозёмсодержащим сырьём, а также гидроксидом алюминия для получения фторида натрия, аморфного кремнезёма, жидкого стекла, фторида алюминия и криолита, а также в определении методов и параметров утилизации этих кислот.

Теоретическая и научно-практическая ценность работы заключается в установлении механизма переработки смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот с использованием местного глинозёмсодержащего сырья, гидроксидов натрия и алюминия, а также в проведении термодинамических и кинетических расчётов процессов кислотного разложения.

Рекомендации по практическому использованию результатов:

- Рекомендуется внедрить предложенные методы переработки смеси КФВК и плавиковой кислот на предприятиях, использующих местное глинозёмистое сырьё и гидроксид алюминия, для повышения эффективности получения целевых продуктов.
- Рекомендуется ООО «ТАЛКО Кемикал» для утилизации смеси кислот с гидроксидом натрия с целью получения фторида натрия, аморфного кремнезёма и жидкого стекла, улучшая экологическую обстановку.
- Результаты расчётов технико-экономических показателей переданы в ООО «ТАЛКО Кемикал», согласно которым себестоимость фторида натрия из смеси кислот более чем в два раза ниже стоимости импортного. Аморфный оксид кремния образуется как побочный продукт, цена которого на мировом рынке составляет около 5500 сомони (500 долларов США).
- Рекомендуется передать результаты исследований в ОАО «ТАЛКО», так как при переработке местного глинозёмистого сырья образуются фторсодержащие соли — основное сырьё для производства металлического алюминия.

Область применения: химическая промышленность, металлургия, стекольная промышленность, строительная индустрия, экология и охрана окружающей среды.

АННОТАТСИЯ

ба диссертатсияи Сатторзода Субҳоналӣ Абдуғафор дар мавзӯи «Ҷанбаҳои физикавию химиявӣ ва технологии коркарди маҳсулоти иловаги истеҳсоли кислоти фторид бо истифодаи маъданҳои гилхокдори Тоҷикистон » барои дарёфти дараҷаи илмии доктори фалсафа (PhD) доктор аз рӯи ихтисоси 6D072000 – Технологияи химиявӣ (6D072001 – Технологияи моддаҳои ғайриорганикӣ)

Калимаҳои калиди: *кислотаи фторид, кислотаи гидрогенсилитсийфторид, гили каолин, варақсангҳои мусковит-ставролит, фториди алюминий, криолит, фториди натрий, оксиди силитсий аморфӣ, шишаи моеъ, кони "Курговад", кони "Чашма-Санг", истеҳсоли алюминий.*

Объект ва усулҳои таҳқиқот, таҷҳизоти истифодашуда: Маҳсулоти иловагие ки дар ҶДММ «ТАЛКО Кемикал» ҳосил мешавад ва таҳқиқоти коркарди он бо истифодаи ишқори натрий, маъданҳои алюминийдори маҳаллӣ ва гидроксиди алюминий барои ҳосил кардани ҷузъҳои муфид. Барои таҳқиқот ва таҳияи схемаҳои самараноки технологии коркарди омехтаҳои кислотаҳо усулҳо ва таҷҳизоти муосири физикавию химиявӣ истифода гардида, таҳлилҳои химиявии намунаҳо анҷом дода шуданд.

Мақсади кор. Таҳияи усулҳои физикавию химиявӣ ва технологии коркарди дуюмбораи омехтаи H_2SiF_6 ва HF бо истифода аз NaOH, маъданҳои гилхокдори маҳаллӣ ва гидроксиди алюминий барои ба даст овардани AlF_3, NaF, Na_3AlF_6 ва SiO_2-и аморфӣ.

Натиҷаҳои бадастомада ва навгонии илмӣ. Параметрҳои физикавию химиявии коркарди омехтаи кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторид бо гидроксиди натрий, ашёи хоми гилхокдори маҳаллӣ барои ба даст овардани фториди натрий, оксиди силитсийи аморфӣ ва шишаи моеъ, фториди алюминий ва криолит, инчунин усулҳо ва параметрҳои коркарди омехтаи кислотаҳо муқарар карда шудааст. Илова бар ин, механизми таҷзияи кислотагӣ муайян карда шудааст.

Арзиш ва аҳамияти назариявию амалӣ кор: Арзиш ва аҳамияти назариявию амалии кор ба муқаррар намудани механизми коркарди омехтаи кислотаҳои гидрогенсилитсийфторид ва фторид бо истифодаи ашёи хоми гилхокдори маҳаллӣ, гидроксидҳои натрий ва алюминий, инчунин гузаронидани ҳисобҳои термодинамикӣ ва кинетикии раванди таҷзияи кислотагӣ вобаста мебошад.

Тавсияҳо оиди истифодаи амалии натиҷаҳо:

- Татбиқи усулҳои пешниҳодшудаи коркарди омехтаи КГСФ ва кислотаи фторид ба корхонаҳое ки ба коркарди ашёи хоми гилхокдор ва истифодаи гидроксиди натрий сару кор доранд, барои беҳтар кардани самаранокии истеҳсоли маҳсулотҳои арзишнок тавсия дода мешавад;
- Ба ҶДММ «ТАЛКО Кемикал» барои безараргардонии омехтаи кислотаҳо бо гидроксиди натрий бо мақсади истеҳсоли фториди натрий, оксиди силитсийи аморфӣ ва шишаи моеъ, бо беҳтар намудани вазъи экологӣ, тавсия дода мешавад.
- Натиҷаи ҳисобҳои нишондиҳандаҳои техникию иқтисодӣ ба ҶДММ "ТАЛКО Кемикал" дода шуда, дар асоси онҳо арзиши аслии фториди натрийи аз омехтаи кислотаҳо ҳосилшуда назар ба воридот бештар аз ду баробар арзонтар аст. Оксиди силитсийи аморфӣ ҳамчун маводи иловагӣ ҳосил шуда, арзиши он дар бозори ҷаҳонӣ тақрибан 5500 сомонӣ (500 доллари ИМА) мебошад.
- Тавсия дода мешавад, ки натиҷаҳои таҳқиқот ба ҶСК «ШАТ» супорида шаванд, зеро ҳангоми коркарди ашёи хоми маҳаллии гилхокдор намакҳои фтордор ҳосил мешаванд, ки ашёи асосӣ барои истеҳсоли алюминийи металлӣ мебошанд.

Соҳаи истифодабарӣ: саноати химия, металлургия, саноати шиша, саноати сохтумон, экология ва ҳифзи муҳити атроф.

ABSTRACT

on the thesis of Sattorzoda Subhonali Abdugafor "Physico-chemical and technological aspects of processing of by-product of hydrofluoric acid production using alumina-containing ores of Tajikistan", submitted for the degree of Doctor of Philosophy (PhD), Doctor in the speciality 6D072000 – Chemical technology (6D072001 – Technology of inorganic substances).

Keywords: *hydrofluoric acid, fluorosilicic acid, kaolin clay, muscovite-stavrolite shale, aluminium fluoride, cryolite, sodium fluoride, amorphous silica, liquid glass, deposits "Kurgovad", deposit "Chashma-Sang", aluminium production.*

Objects and methods of research, used equipment: The processing of by-product generated at "TALCO Chemical" Ltd. with caustic soda, local alumina-containing raw and aluminium hydroxide to obtain useful components is studied. Modern physicochemical methods and apparatuses were used for research and development of effective technological schemes for processing of acid mixtures, as well as chemical analysis of samples was carried out.

Purpose of the work. Development of physicochemical methods and technologies for utilisation of H_2SiF_6 and HF mixture using domestic aluminium containing ores and NaOH to obtain AlF_3, NaF, Na_3AlF_6 and amorphous SiO_2.

The obtained results and scientific novelty of the work consist in the establishment of physicochemical parameters of utilisation of the mixture of hydrofluoric and fluorosilicic acids with caustic sodium, local alumina-containing raw materials and aluminium hydroxide to obtain sodium fluoride, amorphous silica, liquid glass, aluminium fluoride and cryolite, as well as in the determination of methods and parameters of utilisation of these acids.

Theoretical and scientific and practical value of the work lies in the establishment of the mechanism of processing of the mixture of hydrofluoric and fluorosilicic acids using local alumina-containing raw materials, sodium and aluminium hydroxides, as well as in the thermodynamic and kinetic calculations of acid decomposition processes.

Recommendations for practical application of results:

– It is recommended to implement the proposed methods for processing a mixture of FSA and hydrofluoric acid at enterprises utilizing local alumina-containing raw materials and aluminum hydroxide to improve the efficiency of obtaining target products.

– LLC "TALCO Chemical" is recommended for the utilization of an acid mixture with sodium hydroxide to produce sodium fluoride, amorphous silica, and liquid glass while improving the environmental situation.

– The results of the techno-economic calculations have been submitted to LLC "TALCO Chemical" according to which the cost of sodium fluoride obtained from the acid mixture is more than twice as low as the cost of the imported one. Amorphous silicon oxide is formed as a byproduct, with a market price of approximately 5,500 somoni ($500 USD).

– It is recommended to transfer the research results to JSC "TALCO" as the processing of local alumina-containing raw materials results in the formation of fluorine-containing salts, which serve as the primary raw material for metallic aluminum production.

Field of application: chemical industry, metallurgy, glass industry, construction industry, ecology and environmental protection.