

ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Научно-исследовательский институт
Государственное учреждение «Научно-исследовательский институт
металлургии» открытого акционерного общества
«Таджикская Алюминиевая Компания»

На правах рукописи

НАИМОВ Носир Абдурахмонович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГЛИНОЗЕМСОДЕРЖАЩИХ РУД
ТАДЖИКИСТАНА СПОСОБОМ СУЛЬФАТИЗАЦИИ**

Специальность: 2.6.7 – Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
доктора технических наук

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор,
академик НАН Таджикистана

Мирсаидов Ульмас

Душанбе – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ		стр.
ВВЕДЕНИЕ		6
ГЛАВА I. ВЫСОКОКРЕМНИСТЫЕ ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩИЕ РУДЫ И СПОСОБЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ (Обзор литературы)		
1.1. Общая характеристика методов переработки высококремнистых глинозёмсодержащих руд		19
1.2. Азотнокислотное разложение глинозёмсодержащего сырья		20
1.3. Разложение алюминийсодержащей руды серной кислотой		26
1.4. Переработка глинозёмсодержащих руд солянокислотным и хлорным способом.....		50
1.5. Аммонийная технология получения глинозёма.....		58
1.6. Кислотное разложение низкосортных глинозёмсодержащих руд Таджикистана.....		61
1.7. Переработка глиноземсодержащих руд спекательным способом.....		65
1.8. Получение фторсодержащих солей из глиноземсодержащих руд....		72
1.9. Выводы по изучению литературы и выбор приоритетных направлений исследований.....		76
ГЛАВА II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КАОЛИНОВЫХ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЗИДДИ» СПОСОБОМ СУЛЬФАТИЗАЦИИ		
2.1. Геологические и физико-химические характеристики каолинитсодержащего сырья месторождения «Зидди».....		80
2.2. Термодинамика процесса переработки каолиновых глин методом сульфатизации.....		89
2.3. Переработка прокаленных каолиновых глин месторождения «Зидди» способом сульфатизации и водная обработка сульфатизированного спека.....		94
2.4. Сульфатизация исходных каолиновых глин месторождения «Зидди» и водная обработка сульфатизированного спека.....		102
2.5. Обработка сульфатсодержащего раствора, полученного из сульфатизированной исходной каолиновой глины, известково-щелочным методом.....		108
2.6. Математическое моделирование переработки каолиновых глин		

	месторождения «Зидди» методом сульфатизации.....	111
2.7.	Принципиальная технологическая схема переработки каолиновых глин месторождения «Зидди» способом сульфатизации.....	116

**ГЛАВА III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ
ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ КАОЛИНОВЫХ ГЛИН
МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЧАШМА-САНГ»
СЕРНОКИСЛОТНЫМ СПОСОБОМ**

3.1.	Геологическое описание каолинитсодержащих глин Чашма-Сангского месторождения.....	119
3.2.	Сульфатизация каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг»....	121
3.3.	Водная обработка сульфатизированного спека полученного из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг».....	126
3.4.	Щелочное воздействие на сульфатсодержащий раствор, карбонизация алюминатного раствора и термическая обработка байерита.....	132
3.5.	Термодинамическая оценка процесса получения фторида натрия как компонента для синтеза криолита из смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот.....	140
3.6.	Процесс получения фторида натрия как компонента для производства криолита из раствора сульфата алюминия.....	143
3.7.	Разработка технологической схемы получения фтористого натрия, используемого при переработке сульфатсодержащего раствора.....	149
3.8.	Физико-химические и технологические аспекты получения обессеренного криолита из раствора сульфата алюминия и фторида натрия.....	151

**ГЛАВА IV. ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ МУСКОВИТ-СТАВРОЛИТОВЫХ
СЛАНЦЕВ И МУСКОВИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА
МЕСТОРОЖДЕНИЯ «КУРГОВАД» СПОСОБОМ
СУЛЬФАТИЗАЦИИ**

4.1.	Геологическая и физико-химическая характеристика мусковит – ставролитсодержащих сланцев Курговадского месторождения.....	160
4.2.	Разработка технологии комплексной переработки мусковит –	

	ставролитовых сланцев методом сульфатизации и водная обработка сульфатизированного спека.....	164
4.3.	Кинетика процесса сульфатизации мусковит-ставролитовых сланцев.....	173
4.4.	Щелочная обработка сульфатного раствора, карбонизация тетрагидроксоалюмината натрия и кальцинация гидроксида алюминия.....	177
4.5.	Физико-химические и технологические основы получения обессеренного криолита из сульфатсодержащего раствора, полученного из мусковит-ставролитовых сланцев.....	184
4.6.	Разработка технологии и схемы флотационного обогащения мусковит-ставролитовых сланцев.....	192
4.7.	Термодинамика процесса сульфатизации флотационного мусковитового концентрата.....	202
4.8.	Физико-химические аспекты переработки флотационного мусковитового концентрата методом сульфатизации.....	206
4.9.	Принципиальная технологическая схема комплексной переработки глиноземсодержащих руд Таджикистана методом сульфатизации...	213
	ГЛАВА V. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПО СУЛЬФАТИЗАЦИИ ГЛИНОЗЕМСОДЕРЖАЩИХ РУД ТАДЖИКИСТАНА. РАСЧЕТ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ	217
5.1.	Проведение лабораторных испытаний неочищенного коагулянта, полученного способом сульфатизации из исходных каолиновых глин месторождения «Зидди».....	217
5.2.	Проведение лабораторных испытаний неочищенного коагулянта, полученного из флотационного мусковитового концентрата Курговадского месторождения.....	219
5.3.	Выпуск опытно-промышленной партии неочищенного и очищенного коагулянтов из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» способом сульфатизации.....	220
5.4.	Проведение лабораторных испытаний очищенного каолинового коагулянта, полученного сульфатизацией каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг».....	224

5.5. Выпуск опытно-промышленной партии криолита из раствора сульфата алюминия, полученного из каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» способом сульфатизации и его испытание в электролизном производстве ОАО «ТАЛКО».....	226
5.6. Выпуск гидроксида алюминия, глинозема, фторида алюминия и криолита из раствора сульфата алюминия, полученного сульфатизацией каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг»..	228
5.7. Техничко-экономическое и экологическое обоснование процесса комплексной переработки глиноземсодержащих руд Таджикистана способом сульфатизации.....	236
5.7.1. Техничко-экономическое обоснование производства неочищенного коагулянта из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг».....	240
5.7.2. Техничко-экономические показатели производства очищенного коагулянта из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг».....	245
5.7.3. Техничко-экономическое основы производства криолита из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг».....	251
5.7.4. Техничко-экономический расчет производства смеси гидроксидов алюминия и железа из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг».....	257
5.8. Обоснование технологии и эффективности производства фторида натрия и кремнезёма из фторсодержащих кислотных смесей.....	268
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	277
ВЫВОДЫ	291
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	295
ПРИЛОЖЕНИЯ	338

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Для дальнейшего повышения экономического и социального уровня суверенного Таджикистана крайне важно внедрять достижения науки в производство. Руководствуясь стратегическим видением, Лидер нации, Президент страны определил ускоренную индустриализацию в качестве четвёртой национальной цели, придав ей статус одного из приоритетных направлений долгосрочного развития государства. Для эффективной переработки местных глиноземсодержащих ресурсов необходимы всесторонние фундаментальные исследования, направленные на разработку и внедрение инновационных методов переработки. Рациональное использование местных минеральных ресурсов играет важнейшую роль в экономическом развитии республики, способствуя созданию новых производств, увеличению объёмов экспорта и укреплению международных связей. Это открывает возможности для технологических прорывов и интеграции в глобальные производственные цепочки.

Стоит отметить, что до недавнего времени производство глинозема, являющегося основным сырьем для производства металлического алюминия, базировалось почти исключительно на высококачественном глиноземсодержащим бокситовым сырьем. Однако расширение спроса на металлический алюминий и всё большее строительство заводов алюминиевой промышленности и связанное с этим увеличение производства необходимых солей алюминия, которые используются в качестве коагулянтов для очистки воды и соответственно истощение бокситсодержащих месторождений, обусловили необходимость использования нетрадиционного глиноземсодержащего руд. К числу таких руд можно отнести каолиновые глины, нефелины, алуниты, низкокачественные бокситы, мусковитовые сланцы и другие виды минерального сырья. Месторождения этих материалов широко распространены и характеризуются значительными запасами, что делает их важным ресурсом для промышленного использования. Хотя содержание оксида алюминия в таких рудах относительно невелико, они содержат ряд других

ценных компонентов, таких как кремний, железо, титан, щелочные и щелочноземельные элементы, а также редкие металлы.

Благодаря наличию этих полезных примесей, комплексная переработка такого сырья становится не только технически осуществимой, но и экономически оправданной. Это позволяет получать широкий спектр продукции, включая глинозём для производства алюминия, коагулянты для водоочистки, а также другие химические соединения, используемые в различных отраслях промышленности. Таким образом, рациональное использование подобных руд способствует не только развитию ресурсной базы, но и созданию новых технологических цепочек, что имеет важное значение для экономики и промышленного роста.

На территории Республики Таджикистан расположены значительные по объёму месторождения глиноземсодержащих руд с высоким содержанием кремнезёма, к числу которых относятся мусковит-ставролитовые сланцы месторождения «Курговад», а также каолиновые глины «Зидди», «Чашма-Санг» и другие. Эти объекты находятся в географически доступных районах. Согласно данным научной литературы, ресурсы мусковит-ставролитовых сланцев на месторождении «Курговад» превышают 7 миллиардов тонн, что делает его одним из наиболее перспективных источников для получения глинозёма и калийных удобрений.

Глинозём из низкосортного глиноземсодержащего сырья получают двумя известными методами, такими как кислотный и щелочной. Щелочной метод переработки глиноземсодержащих руд основан на растворении алюминия с образованием водорастворимых алюминатов. Однако, переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья щелочными способами за счет использования большого количества компонентов, высокого расхода топлива и значительных капитальных затрат нецелесообразна. Поэтому переработка высококремнистого сырья кислотными способами, в частности, сернокислотным методом, обеспечивает максимальную степень извлечения глинозёма в раствор, имея ввиду крупнотоннажное производство серной кислоты и её низкую стоимость соответственно.

Исходя из этого учитывая нужду ОАО «Таджикская Алюминиевая Компания» в глиноземе и ООО «ТАЛКО Кемикал» в гидроксиде алюминия, которые являются привозными в настоящей работе приводятся результаты исследований по выделению ряда ценных компонентов из местных глиноземсодержащих руд, в частности, каолинитсодержащих глин и разнообразных сланцев.

Актуальность переработки высококремнистого глинозёмсодержащего сырья с целью получения сульфата алюминия и алюмокалиевых квасцов, а также их дальнейшей переработки для выделения криолита, гидроксида алюминия, фторида алюминия и глинозёма, обусловлена необходимостью обеспечения сырьём действующих в республике предприятий, специализирующихся на производстве алюминия и фтористых солей. Это позволит снизить зависимость от импорта и повысить эффективность использования местных ресурсов.

Важным фактором, способствующим реализации данного процесса, является наличие собственного производства серной кислоты на предприятии ООО «ТАЛКО Кемикал». Использование серной кислоты, производимой на месте, значительно снижает затраты на переработку сырья, что делает процесс экономически более выгодным. Это также способствует развитию замкнутых производственных циклов, минимизации отходов и повышению экологической устойчивости производства.

Таким образом, разработка и внедрение технологий переработки высококремнистого сырья для получения указанных продуктов не только отвечает потребностям промышленности, но и способствует укреплению экономической независимости и развитию химической отрасли республики.

С этой целью была поставлена задача исследовать возможность получения выше названных продуктов из местного глинозёмсодержащего сырья методом сульфатизации.

Цель работы. Исследование физико-химических и технологических аспектов процесса сульфатизации каолинитсодержащих глин месторождений «Зидди» и «Чашма-Санг», мусковит-ставролитсодержащих сланцев и

флотационного мусковитового концентрата из месторождения «Курговад» с целью разработки технологии получения сульфата алюминия и калия (алюмокалиевых квасцов), гексафтороалюмината натрия (Na_3AlF_6), а также сульфата, гидроксида, фторида и оксида алюминия. Дополнительно, целью является нейтрализация побочного продукта производства HF – смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот с гидроксидом натрия для получения фтористого натрия, который используется при синтезе Na_3AlF_6 из растворов сульфата алюминия и алюмокалиевых квасцов, кремнегеля и жидкого стекла.

Задачи исследования:

1. Исследование химического и минералогического состава сырья и продуктов переработки:

- Определение химического и минералогического состава каолиновых глин месторождений «Зидди» и «Чашма-Санг», мусковит-ставролитовых сланцев Курговадского месторождения и флотационного мусковитового концентрата.
- Проведение физико-химического анализа исходных, промежуточных и конечных продуктов переработки.

2. Оптимизация процессов обогащения и сульфатизации сырья:

- Определение оптимальных условий флотационного обогащения мусковит-ставролитовых сланцев Курговадского месторождения.
- Исследование влияния физико-химических факторов на процесс сульфатизации каолинитсодержащих глин и мусковит-ставролитсодержащих сланцев.
- Разработка и оптимизация методов водной обработки сульфатизированных спеков для получения сульфата алюминия и алюминия-калия (квасцы).

3. Исследование механизмов химических процессов:

- Изучение термодинамики, кинетики и механизма получения сульфата алюминия и алюмокалиевых квасцов сернокислотным методом, а также

фторида натрия – компонента синтеза криолита из смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот

- Анализ воздействия параметров известково-щелочной и щелочной переработки на выход $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ и последующие этапы получения $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

4. Совершенствование технологических подходов к синтезу алюминиевых и фторсодержащих соединений:

- Проведение комплексных исследований по термической и химической трансформации байерита с целью получения глинозёма, а также синтеза фторида алюминия и криолита.
- Установление оптимальных условий взаимодействия смеси кислот с NaOH для целенаправленного выделения NaF и осаждения кремнегеля.
- Разработка эффективной методики получения криолита, характеризующегося пониженным содержанием сульфатных примесей, путём взаимодействия фторидного раствора с сульфатом алюминия и алюмокалиевыми квасцами.

5. Разработка технологических схем переработки сырья:

- Разработка принципиальной и аппаратурно-технологической схемы комплексной переработки местного глинозёмсодержащего сырья и побочных продуктов химического производства с получением фторида натрия, аморфного кремнезёма, жидкого стекла, сульфата алюминия, алюмокалиевых квасцов, криолита и глинозёма.

6. Технико-экономическая оценка разработанных технологий:

- Анализ эффективности применения метода сульфатизации для глубокой переработки местных алюминийсодержащих минеральных ресурсов с целью извлечения целевых компонентов.
- Выполнение технико-экономической оценки инновационного процесса получения фторида натрия и аморфного диоксида кремния из побочных продуктов, образующихся при синтезе плавиковой кислоты.

Научная новизна работы заключается в разработке физико-химических и технологических основ получения ряда ценных продуктов из глиноземсодержащих руд Таджикистана с использованием метода сульфатизации, а также в решении задач, связанных с оптимизацией технологических процессов для их промышленного масштабирования. Научная новизна работы выражается в следующем:

- 1. Определение химического и минералогического состава сырья:** с использованием физико-химических методов проанализированы химический и минералогический состав каолиновых глин месторождений «Зидди» и «Чашма-Санг», мусковит-ставролитовых сланцев Курговадского месторождения и их флотационных концентратов, а также состав продуктов сульфатизации (сульфата алюминия, алюмокалиевых квасцов, криолита, фторида натрия и др.).
- 2. Исследование процесса сульфатизации:** определены ключевые физико-химические параметры, определяющие поведение каолиновых глин и мусковит-ставролитовых сланцев при термохимической сульфатизации, а также обоснованы оптимальные режимы водной переработки спеков, обеспечивающие максимальный выход сульфата алюминия и алюмокалиевых квасцов.
- 3. Определение технологических параметров обработки растворов:** определены оптимальные условия известково-щелочной и щелочной обработки сульфатсодержащих растворов, что позволяет эффективно получать алюминат натрия, гидроксид алюминия, гидроксид железа и другие ценные соединения.
- 4. Термодинамика и кинетика процессов:** подробно исследованы термодинамические и кинетические особенности процессов сульфатизации глиноземсодержащих руд и переработки смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот с использованием гидроксида натрия для получения фтористых солей и алюминиевых соединений.
- 5. Синтез десульфатизированного криолита:** установлены рациональные физико-химические условия кристаллизации криолита с минимальным

содержанием сульфатных примесей путём взаимодействия фторида натрия с водными растворами сульфата алюминия и алюмокалиевых квасцов.

6. Внедрение технологий на промышленном уровне: разработаны пути внедрения технологий комплексной переработки глиноземсодержащих руд Таджикистана, основанные на сульфатизации, с проведением опытно-промышленных исследований и испытаний полученных продуктов.

7. Технико-экономическая оценка: проведена технико-экономическая оценка разработанных технологий, включая принципиальные и аппаратурно-технологические схемы, что позволяет оценить их промышленную эффективность и внедрение в производство.

Теоретическая и практическая значимость исследования заключается в обосновании и разработке эффективных технологий комплексной переработки местных алюминийсодержащих минеральных ресурсов с применением сульфатирующего метода. Полученные в ходе работ продукты – гидроксид алюминия, глинозём, а также фторидные соединения – представляют собой перспективное сырьё для электролитического производства алюминия. Дополнительно, освоены подходы к синтезу сульфата алюминия и алюмокалиевых квасцов, находящих применение в качестве высокоэффективных коагулянтов при водоочистке. Также предложена технология переработки смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот с участием гидроксида натрия, позволяющая получать фторид натрия – ключевой реагент в процессе получения криолита на основе сульфата алюминия и алюмокалиевых квасцов. Кроме того, в работе разработаны принципиальные и аппаратурно-технологические схемы комплексной переработки каолиновых глин, мусковит-ставролитовых сланцев и флотационного мусковитового концентрата способом сульфатизации. На основе этих схем проведены опытно-промышленные работы, результаты которых были успешно внедрены на ряде предприятий, включая ОАО «ТАЛКО» и ГУП «Душанбеводоканал». Полученные продукты были испытаны и подтвердили свою эффективность, что зафиксировано в следующих актах:

- Акт о проведении лабораторных испытаний (каолинового) неочищенного коагулянта от 01.02.2018 г.;
- Акт о проведении лабораторных испытаний (мусковитового) неочищенного коагулянта от 07.12.2020 г.;
- Акт о проведении лабораторных испытаний очищенного каолинового коагулянта от 05.11.2021 г.;
- Акт о выпуске опытно-промышленной партии неочищенных и очищенных коагулянтов из каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» способом сульфатизации от 22.11.2021 г.;
- Акт о выпуске опытно-промышленной партии криолита из раствора сульфата алюминия, полученного из каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» способом сульфатизации, и его испытания в электролизном производстве ОАО «ТАЛКО» от 21.06.2022 г.;
- Акт о выпуске гидроксида алюминия, глинозема, фторида алюминия и криолита на основе раствора сульфата алюминия, полученного сульфатизацией каолиновой глины, от 27.09.2022 г.;
- Акт о проведении лабораторных испытаний смешанного алюмо-железистого коагулянта, полученного из продукта процесса аммонийного выщелачивания сульфата алюминия – смеси гидроксидов алюминия и железа, от 28.12.2023 г.;
- Акт о выпуске и испытании опытной партии жидкого стекла, полученного из кремнегеля, от 22.06.2022 г.;
- Акт о внедрении технологии производства смеси кремнефторида натрия и фторида натрия из смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот от 27.12.2023 г.

Методологическая основа и методы исследования. Для выявления закономерностей протекания физико-химических процессов и установления технологических параметров комплексной переработки глиноземсодержащих руд Таджикистана методом сульфатизации использован комплекс современных аналитических и расчетных подходов. В экспериментальной части применялись

элементный и силикатный анализ для количественного определения состава сырья и продуктов; рентгенофазовый и дифференциально-термический методы для исследования фазовых превращений и термохимических характеристик материалов; весовой и комплексонометрический анализ – для уточнения состава водных растворов и твердых фаз.

На этапе интерпретации результатов использовались методы системного анализа, корреляционной обработки экспериментальных данных и математического моделирования, позволившие обосновать оптимальные условия ведения процессов.

Теоретическую и методологическую базу исследования составили фундаментальные труды отечественных и зарубежных исследователей в области химии неорганических веществ, технологии переработки минерального сырья и утилизации промышленных отходов.

Объектами исследования являлись: каолинитсодержащие глины Зиддинского и Чашма-Сангского месторождений, мусковит-ставролитсодержащие сланцы месторождения «Курговад» и их флотационный концентрат, побочный продукт предприятия ООО «ТАЛКО Кемикал» – смесь кремнефтористоводородной и плавиковой кислот.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Результаты, отражающие закономерности и особенности химического, минералогического и элементного состава каолинитсодержащих глин Зиддинского и Чашма-Сангского месторождения, мусковит-ставролитсодержащих сланцев Курговадского месторождения и флотационного мусковитового концентрата, а также фазовый состав и свойства продуктов, полученных при их переработке.
- Результаты термодинамических расчетов процесса спекания каолиновых глин месторождений «Зидди» и флотационного мусковитового концентрата с серной кислотой, а также переработки смеси КФВК и плавиковой кислоты с гидроксидом натрия.

- Результаты комплексной переработки глинозёмсодержащих руд Таджикистана с серной кислотой в зависимости от различных физико-химических факторов.
- Результаты кинетических исследований процесса сульфатизации мусковит-ставролитсодержащих сланцев месторождения «Курговад» при различных температурно-временных режимах, включая расчёт кинетических констант, скоростей реакций, энергии активации и других термокинетических параметров.
- Результаты исследования процесса переработки смеси кислот с применением каустической соды, включающие получение фторида натрия, аморфного диоксида кремния и жидкого стекла, с анализом влияния различных факторов на выход и состав получаемых продуктов.
- Результаты процесса синтеза обессеренного Na_3AlF_6 из сульфатсодержащих растворов с использованием фтористого натрия, полученного в результате переработки смеси кислот.
- Предложены новые принципиальные технологические и аппаратурно-технологические схемы комплексной переработки местных алюминийсодержащих руд с использованием H_2SO_4 для производства неочищенных и очищенных коагулянтов, а также Na_3AlF_6 , гидроксида и оксида алюминия.
- Предложена принципиальная технологическая и аппаратурно-технологическая схема переработки смеси фторкремневой (H_2SiF_6) и плавиковой (HF) кислот с применением каустической соды (NaOH) для синтеза фторида натрия (NaF), аморфного диоксида кремния (SiO_2) и жидкого стекла ($\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$).
- Результаты опытно-промышленных работ по процессу сульфатизации глинозёмсодержащих руд Таджикистана, испытания полученных продуктов, а также технико-экономические оценки разработанных технологий.

Достоверность полученных результатов гарантируется проведением серии экспериментов с высокой воспроизводимостью, а также использованием

статистической обработки данных с заданным уровнем вероятности. Для подтверждения надежности полученных данных были выполнены многократные повторные испытания. Дополнительно, результаты исследования были сопоставлены с результатами, полученными различными аналитическими методами, а также с результатами, опубликованными другими авторами, что позволяет подтвердить корректность выводов и их соответствие существующим научным данным.

Личный вклад автора заключается в формулировании научной концепции и направлений исследования, разработке теоретических положений и постановке комплекса экспериментальных задач, обосновании методологии исследований, разработке математических моделей и алгоритмов расчётов, создании экспериментальных установок, проведении экспериментальных работ, обработке и интерпретации полученных результатов. Автором осуществлена систематизация экспериментальных и расчётных данных, проведён сравнительный анализ с литературными источниками, сформулированы научные положения, выводы и практические рекомендации, выносимые на защиту.

Апробация результатов. Основные положения и результаты диссертационной работы представлялись в заочных и в качестве приглашенных докладов на следующих республиканских, международных научных конференциях и семинарах: в материалах Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённой «20-ой годовщине Дня национального единства» и «Году молодёжи» (Душанбе, Таджикистан, 2017); в материалах Республиканской научно-практической конференции «Стратегия и аспекты развития горной промышленности Республики Таджикистан» (Душанбе, Таджикистан, 2017); XIV Нумановских чтениях, посвящённых «Году молодёжи» Республики Таджикистан (Душанбе, Таджикистан, 2017); в материалах Республиканской научно-практической конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана» (Душанбе, Таджикистан, 2017); в материалах Республиканской

научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённой Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», «Году развития туризма и народных ремесел», «140-ой годовщине со дня рождения Героя Таджикистана Садриддина Айни» и «70-ой годовщине со дня создания Таджикского национального университета» (Душанбе, Таджикистан, 2018); в материалах Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистана» (Душанбе, Таджикистан, 2018.); в материалах X Всероссийской научно-практической конференции «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов» с международным участием (Иркутск, Россия, 2020); в сборниках статей Республиканской научно-теоретической конференции на тему “Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан”, посвященной 60-летию химического факультета и памяти д.х.н., профессора, академика АН РТ Нуманова Ишанкула Усмановича (Душанбе, Таджикистан, 2020); в материалах Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников и студентов ТНУ, посвященной «30-летию Государственной независимости Республики Таджикистан», «110-летию Народного поэта Таджикистана, Героя Таджикистана Мирзо Турсунзаде», «110 лет со дня рождения известного писателя, народного писателя Таджикистана Сотима Улугзода» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)» (Душанбе, Таджикистан, 2021); в материалах III международная научно-практическая конференция на тему: «Развитие химической науки и область её использований», посвященной 80-летию памяти д.х.н., член корр. НАНТ-а профессора Кимсанова Бури Хакимовича (Душанбе, Таджикистан, 2021); 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» (Душанбе, Таджикистан, 2023); в сборниках материалов Международной научно-практической конференции «Химическая, биологическая, радиационная и ядерная безопасность: достижения, проблемы и будущие перспективы» (Душанбе, Таджикистан, 2023); в материалах 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, Таджикистан, 2023); в сборниках статей Республиканской научно-практической конференции «Перспективы развития инновационных технологий производства неорганических веществ и материалов в условиях глобализации» (Ташкент, Узбекистан, 2023); в сборниках материалов Международной научно-практической конференции «Новые достижения в области естественных наук и информационных технологий», посвящённой «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук на 2020-2040 гг.» (Душанбе, Таджикистан, 2023).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 66 статьи, из них 28 – в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 4 статьи – в изданиях, входящих в РИНЦ, и 34 – в материалах международных и республиканских научно-практических конференций; опубликованы 2 монографии, получены 4 малых патента Республики Таджикистан и 1 Евразийский патент на изобретение, а также получены 9 актов о проведении испытаний продукции и внедрении технологий.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов и списка использованной литературы, включающего 349 наименований, изложена на 373 стр. компьютерного набора, иллюстрирована 76 рисунками, 72 таблицами и 15 приложениями.

ГЛАВА I. ВЫСОКОКРЕМНИСТЫЕ ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩИЕ РУДЫ И СПОСОБЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

(Обзор литературы)

1.1. Общая характеристика методов переработки высококремнистых глинозёмсодержащих руд

Основными глинозёмсодержащими рудами, из которых производят крупнотоннажный Al_2O_3 , являются высокосортные боксит и нефелинсодержащие руды. При производстве металлического Al учитывается расстояние для перевозки высокосортного глинозёмсодержащего сырья (бокситов), что требует транспортных затрат, в частности, автомобильного, морского и железнодорожного, которые (с учётом себестоимости глинозёмсодержащего сырья) являются нерентабельными для алюминиевого предприятия.

Исходя из этого проводятся исследования по разработке технологий производства глинозёма из глинозёмсодержащих руд месторождений, расположенных географически доступно [2].

В Российской Федерации (РФ) месторождения, которые имеют промышленное значение, находятся в основном в северном регионе (Средне-тиманское и Североуральское) и перерабатываются соответствующими предприятиями, в основном щелочным способом (Байеровском и спекательным) [1].

Для производства оксида алюминия в РФ специфичные глинозёмсодержащие ресурсы составляют сто миллиардов тонн [3]. Однако, принимая во внимание тот факт, что в составе данного сырья количество SiO_2 очень высокое, то переработка высококремнистого сырья щелочными методами по причине огромных затрат щелочи является нерациональной [4].

Для обеспечения высокой конкурентоспособности российских предприятий на мировом рынке нужны поиски новых альтернативных способов переработки низкосортного глинозёмсодержащего сырья, энергетически и

экологически эффективных, решение которой может способствовать безопасности глиноземной отрасли страны.

В последнее время учёными исследуются разнообразные инновационных технологий для вскрытия глинозёмсодержащих минералов используя кислотными методами (в частности, с применением HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HF и др.).

1.2. Азотнокислотное разложение глинозёмсодержащего сырья

При азотнокислотной технологии образуются различные азотсодержащие соли, которые легко разлагаются с получением нужных компонентов. Этими особенностями данная технология различается от других кислотных способов, что и способствует рентабельности метода. Учёные Уральского государственного университета провели исследования по разрушению структуры минералов аргиллита и боксита Волчанского месторождения (рис. 1.1.) [5,6].

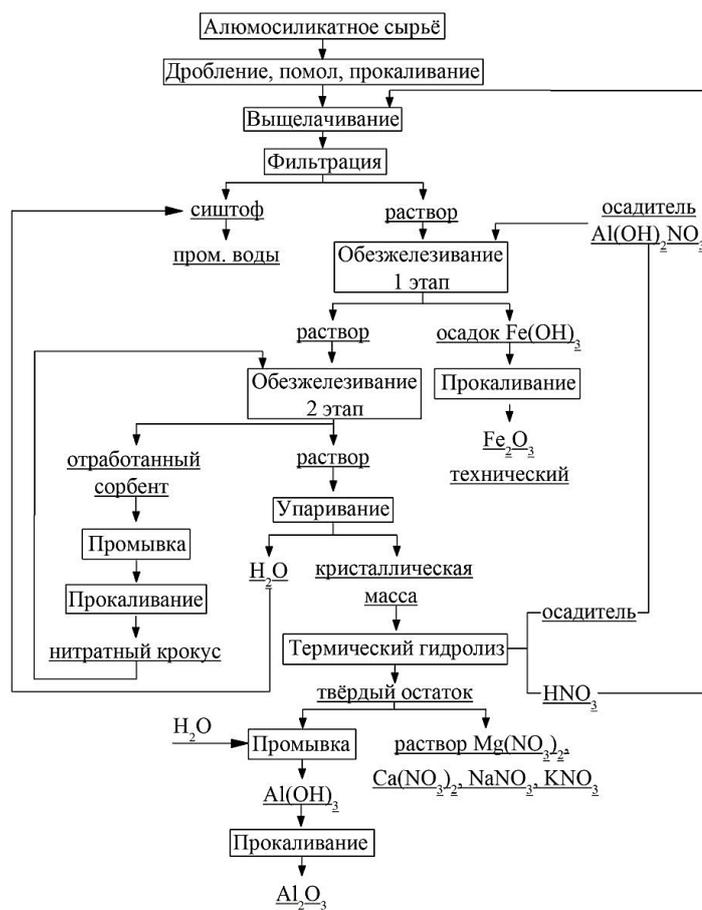


Рисунок 1.1 – Комплексная технологическая схема по переработке глинозёмсодержащих руд аргиллита и боксита азотнокислотным способом

Исходя из этого, кремниевые модули данных руд составляют 0,44 и 1,25. При разрушении исходного аргиллита и соответственно боксита азотной кислотой (40%), в течение 180 мин. максимальная степень извлечения глинозёма достигает от 35 до 54%.

При прокалке (дегидратации) глинозёмсодержащих руд в области температур от 650 до 750 °С и длительности 60 мин., наблюдается сильный скачок в степени извлечения глинозёма, который обосновывается удалением кристаллизационной H_2O и растворившихся в HNO_3 аморфного Al_2O_3 . При азотнокислотном разложении обезвоженной руды (C_{HNO_3} -40%), в течение 180 минут, степень извлечения оксида алюминия изменяется от 81,7 до 98,3% [7].

Удаление Fe осуществлялось в две стадии, в соответствии с 1-вым избавляются от избыточной кислотности. Далее с применением нитрата дигидроксоалюминия ($Al(OH)_2NO_3$) раствор обезжелезивается в виде гидроксидного остатка. Указанный эксперимент осуществлялся в условиях кипячения раствора при температуре 100-102 °С с добавлением осадителя в количестве, составляющем 90-100 % от теоретически необходимого согласно стехиометрическим расчётам. В ходе процесса содержание оксида железа в растворе поддерживалось в диапазоне 0,1-0,5 г/дм³ [8].

В рамках второй стадии процесса в раствор нитратного крокуса, предварительно полученного в результате термического разложения девятиводного нитрата железа при температуре 180-280 °С и длительности 120-180 минут, вводился активированный оксид железа (Fe_2O_3). При дальнейшем нагреве до 103 °С обеспечивалось значительное превышение (более чем в 20 раз) содержания нитратного крокуса по отношению к остаточному количеству Fe_2O_3 . После завершения обезжелезивания в обеих стадиях наблюдалось формирование растворов с железным модулем, превышающим значение 2200 [9].

Кроме того, обезжелезивание растворов проводят методом объединения растворов кислых солей с гидроксидами, при котором свободная HNO_3 нейтрализуется и происходит гидролиз $Fe(NO_3)_3$ с получением $Fe(OH)_3$ [10].

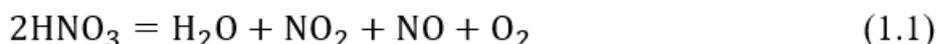
При обезжелезивании данным методом используют в качестве оснований КОН, NH₄ОН, NaОН, Al(OH)₃.

Известно, что при осаждении гидроксидов железа и алюминия основным влияющим фактором является рН растворов. Для образования Fe(OH)₃ или Fe₂O₃ • nH₂O необходимо рН раствора привести к величине от 1,5 до 2,3, так как рН раствора при осаждении Al(OH)₃ равен 4. При этом остаточное железо (в пересчёте на оксид железа III) в растворе уменьшается от 0,1 до 0,4%, а степень осаждения железа достигает от 75 до 95%. В данном процессе Al(OH)₃ в связи с незначительным размером частиц не осаждается.

Для осаждения оксида железа, дельта-модификации моногидрата железа и Fe₅O₇(OH)•4H₂O в виде твёрдой фазы, необходимо нагревать раствор при температуре от 90 до 160 °С и продолжительности процесса от 0,5 до 1,5 часов. Далее после охлаждения нагретого раствора добавляют катион полиэлектролит и медленно перемешивают. При этом раствор не должен испаряться более чем на 10% от общего объёма.

Водорастворимые соли смываются фильтрацией и высушиваются при температуре 110-120 °С. Полученный продукт можно использовать в качестве пигмента в лакокрасочной промышленности.

Раствор после удаления железа выпаривается до получения 9-водных кристаллов нитрата алюминия. Далее для разложения нитрата алюминия полученные кристаллы прокаливаются при температуре 300 °С в течение 60 минут в трубчатой печи. В результате разложения 9-водного нитрата алюминия от 94 до 96 % выделяются пары HNO₃ и от 2 до 4% газов, содержащих NO_n и N_nO_m от общего объёма улавливаемых газов [11]. Начиная с температуры 160 °С, азотная кислота разлагается. Процесс разложения HNO₃ протекает согласно следующей реакции:



Выходящие пары конденсируются с образованием HNO₃ (реакция 1.2) [12]:





Далее твердый продукт данной технологии, промывается водой при следующих условиях: Т:Ж-1:5; $t = 100\text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 60$ мин. Далее полученная пульпа подвергается фильтрации, вследствие которой соли щелочных и щелочноземельных металлов удаляются.

Стоит отметить, что глинозём, полученный при азотнокислотном разложении с последующей кальцинацией в области t от 1000 до 1200 $^\circ\text{C}$, по содержанию Si и P не отвечает требованиям марки глинозёма Г-00. Но его можно применять при получении жаростойких материалов и керамических изделий [13].

Научными сотрудниками ИХТРЭМС КНЦ Российской Академии Наук были разработаны два метода переработки минерала нефелина. По 1-вому методу рекомендуется переработка с разложением азотной кислотой, вследствие которого образуются нитратные соли. Полученные продукты упариваются при 130 $^\circ\text{C}$. Процесс азотнокислотного разложения протекает при 250-270 $^\circ\text{C}$, дальнейшее нагревание до 300 $^\circ\text{C}$ приводит к разложению HNO_3 .

Полученный продукт после процесса термической обработки подвергается выщелачиванию с раствором аммиака, полученная пульпа хорошо фильтруется. Твёрдый остаток, полученный после фильтрации, содержит от 48 до 52 % влаги. Образовавшийся концентрат направляется на получения металлургического глинозёма по традиционному циклу Байера. Далее отфильтрованный азотсодержащий раствор упаривается с целью кристаллизации солей аммония, натрия и калия. На 1000 кг металлургического глинозёма образуется примерно 3000 кг нитратных солей [14, 15].

Сущностью второго метода азотнокислотного разложения минерала нефелина является переработка азотсодержащего раствора способом барботирования нитрозными газами. В области температур от 3000 до 6000 $^\circ\text{C}$ протекает процесс окисления воздуха или смеси азота и кислорода. Образовавшийся спёк при определённой продолжительности процесса 120-240 минутах при температуре от 240 до 260 $^\circ\text{C}$, а также α_k равно 1,5÷1,6,

выщелачивается растворами с концентрацией 150 г/л гидроксидом натрия, а выделившиеся газы, содержащие нитраты направляются для получения регенерированной азотной кислоты. Во втором способе переработки выход Al_2O_3 в раствор составляет 90%. Величина силикатного модуля данного раствора простирается от 300 до 400.

После добавления нитрата кальция в азотсодержащий раствор пульпа направляется на плазмохимическую установку. При этом содержание фосфора в красном шламе увеличивается, а количество оксида фосфора (V) в азотсодержащем растворе соответственно уменьшается до 24%. Кроме того, силикатный модуль раствора увеличивается от 800 до 1000. Содержащий в своём составе калий и фосфор красный шлам перерабатывается с целью получения удобрений, или спекательным способом из него можно получить карбонат калия (K_2CO_3) [16, 17].

С целью выделения кремнезёма из минерала нефелин разработан технологический цикл, который заключается в дозировании нефелина с нагретой азотной кислотой. Оксид кремния в процессе термической переработки переходит в раствор, а при добавлении затравки растворившийся кремний осаждается в виде кристаллов. Образовавшийся твёрдый остаток содержит смесь аморфного SiO_2 с кислотоупорными минералами. С использованием гравитационного способа обогащения из твёрдого остатка можно получить от 45 до 55% продукта, чистота которого по оксиду кремния составляет 98%. Удельная поверхность образовавшегося оксида кремния имеет значение от 75 до 104 м²/г.

Согласно физико-химическим свойствам и структуре образовавшийся оксид кремния находится между белой сажей и гелекремневой кислотой. Полученный кремнезём можно использовать при производстве катализаторов на полимерных и резиновых предприятиях как наполнитель, а также при получения жидкого стекла [18].

При применении технологии получения глинозёма из нефелиновой руды азотнокислотным способом энергетические затраты уменьшаются примерно на 20% по сравнению со спекательным [19].

Был изучен процесс получения глинозёма в виде порошка из нитрата алюминия, имеющего 9 молекул воды. В ходе процесса азотнокислый алюминий перерабатывается на установке с низкотемпературной плазмой, мощность которой составляет 60 кВт. При этом получают порошкообразный глинозём, который имеет плотность 2,3 г/см³, удельную поверхность от 43 до 56 м²/г. С целью повышения плотности полученного продукта с 2,3 до 3,82 г/см³ проводится кальцинирующий обжиг при температуре 900 °С и продолжительности процесса 60 минут, при этом происходит испарение кристаллизационной воды, а также HNO₃. Физико-химическим анализом выявлено содержание трёх модификаций глинозёма: α, γ, и θ-Al₂O₃. В составе полученного глинозёма существуют некоторые кристаллические решётки: глобулярные сплошные частицы (5 мкм); сферические (0,2-5 мкм); пенообразные структуры, представленные полупрозрачными сферическими образованиями с выраженной склонностью к агрегации, средний размер которых составляет около 5 мкм, а также полые, многопористые поликристаллические микросферы диаметром порядка 1 мкм. Полученный Al₂O₃ можно применять в качестве катализатора при конверсии оксида этилена в СН₃СНО, реакция которой протекает при температуре 200 °С. Поэтому из-за высокой реакционной способности синтезированного на приборе плазмохимии порошке, содержащего СН₃СНО, невозможно использовать как носитель при окислении С₂Н₄ в оксид этилена [20].

Учеными в работе [21] исследовано возможность вскрытия каолинитсодержащих глин месторождения, находящихся в Нигерии (Уди) с применением азотнокислотной технологии. С целью извлечения Al₂O₃ в раствор, использовано азотной кислоты с концентрацией от 3 до 15 М, температурой дегидратирующего обжига каолинита от 500 до 800 °С и продолжительности обжига 60 минут, соотношения твердой к жидкой фазе

1:10÷50, числа оборотов мешалки от 90 до 720 об/минут, а также размерах фракции исследуемого сырья 0,045 – 0,407 мм.

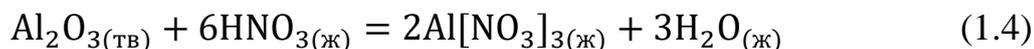
Вещественный состав начальной и прокалённой (температура 700 °С в течение 1,2 часа) каолинитсодержащей глины Удийской месторождение отражён в табл. 1.1.

Таблица 1.1 – Вещественный состав каолина до и после дегидратации

Наименование	Вещество, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	П.П.П.*
Глина до обжига	39,97	23,98	17,20	0,15	3,65	2,29	2,43	2,29	8,01
Глина после обжига	42,01	25,92	19,03	0,16	4,12	2,48	2,50	2,65	2,09

**потери при прокаливании*

При азотнокислотном разложении каолиновой глины возможно протекание следующей реакции:



Оптимальные параметры при азотнокислотном разложении каолиновых глин являются следующие: C_{HNO_3} – 12М; t – 70 °С; τ – 120 мин.; скорость вращения мешалки – 540 об/мин; соотношение Т:Ж-1:50. При этом выход глинозёма составляет примерно 71% [22].

1.3. Разложение алюминийсодержащей руды серной кислотой

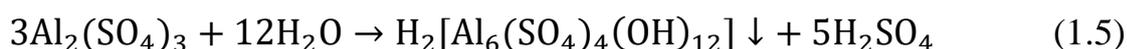
Из литературных данных известно, что разложение глинозёмсодержащего сырья проводят с использованием минеральных кислот, серной, соляной и азотной. Нужно отметить, что концентрированная H₂SO₄ в отличии от других кислот, является менее агрессивной к промышленному оборудованию.

Кроме того, при использовании серной кислоты для разложения глинозёмсодержащего сырья степень выхода глинозёма в раствор достигает максимума.

С целью получения технического глинозёма проводилось исследование высокосортного глинозёмсодержащего сырья – бокситов, которое находится в Республике Казахстан, месторождение Краснооктябрьск.

Сернокислотное разложение проводилось в следующем технологическом режиме: $t - 100-120\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau - 0,4$ час; концентрация серной кислоты 60%; соотношение Т:Ж-1:2. При этом степень выхода глинозёма составляет 80%, а железа достигает 85% [23]. С целью разделения пульпы использовались коагулянты с концентрацией 10 мг/дм³ при температуре 70 °С при разбавлении до 1,25 раз. Используемый коагулянт является смесью алюможелезистых растворов, который применяют при очистке воды [24, 25], а также добавляемые реагенты применялись в Южном регионе Республики Казахстана (в государственном районном электростанция) [26].

Соли Al от Fe разделяли при гидролизе сернокислого алюминия, процесс, который протекает при $t - 200-230\text{ }^{\circ}\text{C}$ с образованием водородсодержащего алунита:



Для протекания процесса обезжелезивание в раствор добавляют железную обрезку, которая играет роль восстановителя. При этом обеспечивается процесс образования FeO из Fe₂O₃, который протекает при $t - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\tau - 120$ мин. Расход железистых обрезков, играющих роль восстановителя, составляет 120-130 % от стехиометрического необходимого количества. При кальцинировании остатка ($\text{H}_2[\text{Al}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}]$) можно получить глинозём, отвечающий марке Г-0.

Учеными [27] исследовалась технология получения Sc из сульфатсодержащих растворов, которые в свою очередь получили сернокислотным методом из бокситсодержащих сырья. Содержание скандия в растворе составлял 0,0045 г/л. В данной технологии использовали фосфорную

кислоту и парафин. Установлено, что данные реагенты позволяют извлекать скандия более чем на 98%.

Технология сернокислотного разложения была применена по отношению к бокситсодержащих руд месторождения Хушаб и Саргодха, которые расположены в Исламской Республики Пакистан. Силикатный модуль данного минерала равен 1,91. В составе названных месторождений кроме бемита присутствует сопутствующий минерал каолинит, в которых содержание железа находится в пределах от 0,15 до 2,14% и содержание оксида титана в пределах от 0,59 до 1,57% [28].

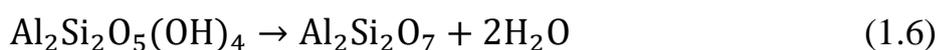
В работе [29] авторами изучена степень извлечения глинозёма в зависимости от технологических параметров и найдено максимальное его извлечение, которое составляет 95%. Оптимальные параметры при данной технологии являются следующими: t – 85-125 °С, τ – 60-300 минут, соотношение фаз твердой к жидкой – 1:6÷10, размер фракции сырья – 0,16-0,081 мм и скорость оборота мешалки – 100-300 об/мин.

Для обезжелезивания раствора использовали этиловый спирт 68%-ной концентрации [30]. В данном процессе степень удаления железа из раствора достигает 99%. Отделенный образовавшийся осадок подвергался нагреванию до температуры 450 °С с целью удаления кристаллизационной воды, затем при температуре 850 °С удалялись содержащие сульфаты. Образовавшийся продукт, который содержит оксид железа, может быть использован в качестве пигмента в лакокрасочной промышленности.

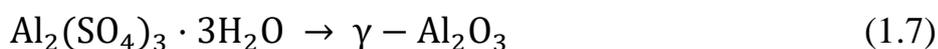
Совместное спекание серной кислоты с каолиновым сырьём месторождения Сент Остелл, которое находится в Великобритании, проводилось в температурном интервале от 150 до 1000 °С. Данный процесс протекает в несколько стадий. Серная кислота взаимодействует с каолиновым сырьём при температуре 317 °С, и одновременно происходит разложение серной кислоты с образованием серного ангидрида, затем газообразный серный ангидрид взаимодействует со слоями каолинового сырья. Данная стадия даёт возможность удаления кристаллизационной воды из состава каолинового сырья

и одновременно сокращает время процесса дегидратирующего обжига. При этом образуется $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, который хорошо растворяется в воде. Увеличение температур более $900\text{ }^\circ\text{C}$ негативно влияет на вскрываемость руды, так как в данном случае образуется минерал муллита, которые практически не взаимодействует с серной кислотой. Исходя из этого, оптимальной температурой является $700\text{ }^\circ\text{C}$ [31].

Также для получения глинозёма было изучено сернокислотное разложение каолиновых глин месторождения Зонос, находящееся в г. Маранд Исламской Республики Иран. Для этого исходное сырьё измельчается до размера частиц $0,5\text{ мм}$ и подвергается дегидратирующему обжигу при $800\text{ }^\circ\text{C}$, длительностью 120 мин . При данных условиях образуется аморфный метакаолинит, который хорошо взаимодействует с серной кислотой. Дегидратирующий обжиг каолиновых глин протекает согласно реакции:



Образовавшийся метакаолинит разлагается при следующем технологическом режиме: температура разложения – $70\text{ }^\circ\text{C}$; τ -18 часов; $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – 2N; соотношение твердой фазы к жидкой 1 к 20. Полученная пульпа подвергается фильтрации и к осветлённому раствору приливают этанол, вследствие чего сульфат алюминия кристаллизуется. Полученный $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ промывают и сушат при температуре $75\text{ }^\circ\text{C}$ на протяжении 10 часов, затем прокаливают в течение 120 минут при $900\text{ }^\circ\text{C}$. Процесс кальцинации сульфата алюминия протекает согласно следующей реакции:



Полученный оксид алюминия в результате кальцинации имеет 98%-ную чистоту с размерами частиц от $0,5$ до $0,9\text{ мкм}$. Так как по чистоте полученный продукт не соответствует требованиям металлургического глинозёма, его можно использовать в качестве катализатора в нефтепереработке или автомобильной промышленности [32].

Взаимодействие серной кислоты с метакаолинитом протекает согласно гомогенным и гетерогенным процессам. В этих процессах была изучена

кинетика растворения, а также полученные результаты были сравнены с результатами разложения каолинового сырья серной кислотой месторождения Бразилии. В связи с этим исследовалось взаимодействие серной кислоты с каолином в городе Капим, штата Параиба. Исходное каолиновое сырьё подвергалось дегидратирующему обжигу при следующем технологическом режиме: температура дегидратирующего обжига – 700 °С, продолжительность обжига – 120 мин. Затем обожжённая проба разлагалась серной кислотой при следующих технологических параметрах: температура разложения – от 70 до 95 °С, продолжительность разложения – 180 мин., концентрация серной кислоты – 0,85 М.

Рассчитана энергия активации, которая составляет 97 кДж/моль, полученное значение примерно равно единице, что даёт возможность применения гомогенной реакции. Полученные данные дают возможность не проводить дополнительных опытов. Также можно определить кинетические значения изменяя концентрацию серной кислоты [33].

Одним из основных видов исходного сырья в производстве коагулянтов является каолиновая глина. Таким образом, в Зимбабве разработана технология получения сульфата алюминия, являющегося коагулянтом и проведено опытно-промышленное испытание. Синтез коагулянта на базе сульфата алюминия осуществлялся в соответствии с отработанным регламентом, включающим термическую обработку каолинсодержащего сырья при 800 °С в течение одного часа с целью удаления химически связанной влаги. Полученный обожжённый материал подвергался обработке 4-молярным раствором серной кислоты при температуре 100 °С и жидкотвёрдом соотношении 6:1. Длительность взаимодействия составляла 90 минут, что обеспечивало эффективное извлечение алюминия в раствор. При таких технологических параметрах степень извлечения глинозёма достигает до 67%. Основными параметрами при испытании коагулянта является мутность воды, среда раствора (рН), электропроводность исследуемой воды, а также количество органических соединений. Полученные данные были сравнены с требованиями стандартных

коагулянтов. В результате проведения испытаний выяснилось, что при дозе коагулянта 40 мг/л основные физико-химические показатели полученного сульфата алюминия идентичны стандартному сульфату алюминия, кроме мутности исследуемой воды. Таким образом, с целью повышения коагулирующих свойств, полученного сульфата алюминия из каолиновой глины необходимо проводить дополнительные эксперименты [34].

Для повышения эффективности реакции H_2SO_4 с каолином применяется метод сверхвысокочастотного излучения. В процессе этого метода компоненты одновременно подвергаются нагреву и интенсивному механическому смешиванию, что способствует разрушению молекул каолинита при воздействии серной кислоты.

В работе [35] корейских исследователей было проведено разрушение молекул каолинита при использовании сверхвысокочастотного излучения, время от 4 часов обычного нагрева при механическом смешивании понижалось до 2 часов. Однако, полученный сульфат алюминия при микроволновом нагреве не соответствует требованиям морфологии стандартного коагулянта. При этом частицы полученного сульфата алюминия имеют неоднородные формы. С использованием дифференциального термического анализа (ДТА) установлено, что температура кристаллизации полученной гамма-модификации глинозёма при микроволновом воздействии составляет 782 °С, а стандартного сульфата алюминия имеет 804 °С. Пробы содержащегося глинозёма, полученные при микроволновом воздействии, имеют более низкий показатель среднего размера фракции и более высокую удельную поверхность: при микроволновом воздействии – 159 м³/г, стандартный сульфат алюминия – 91,75 м³/г.

Кроме того, для получения глинозема проведено исследование процесса сернокислотного разложения буроугольной руды Кимовского разреза Подмосковского бассейна. В состав руды входят гамма- и бета-формы глинозема, оксид железа, карбонаты кальция, магния и железа, алюмосиликаты типа $Al_2Si_2O_{10}(OH)_2$, аморфный кремнезем, а также до 10% гуминовых и

фульвокислот [36]. Для разделения гуминовых кислот использовали двухпроцентный раствор гидроксида натрия. Выделенный осадок подвергался термической обработке при температуре 500 °С в течение 300 минут. При сернокислотном разложении буроугольного сырья были определены следующие оптимальные параметры: концентрация серной кислоты – 60%-ная, температура разложения – 90 °С, длительность разложения – 180 мин. и соотношение твердой фазы к жидкой 1:3. При этом степень извлечения глинозёма в растворе достигала 82,5% [37]. Образовавшийся сульфатсодержащийся раствор обрабатывался избытком NaOH. Осадок, содержащий $Al(OH)_3 \cdot 3H_2O$ промывался водой, затем подвергался кальцинирующему обжигу при температуре 1000 – 1200 °С.

Глинозёма в составе полученного продукта содержится до 98,5%. Кроме того, в результате переработки одновременно происходит обогащение по редкоземельным металлам. С целью получения лантана и цезия был использован метод экстракции. Основными реагентами экстракции являлись хлороформ, трибутилфосфат – керосин, тиомочевина, комплексон III и другие. С применением реагентов, содержащих также 0,1 нормальный трилон Б, в процессе экстракции происходило обогащение по лантану в 39,5 раз, а по цезию в 32,5 раза. Использование в процессе сорбции гуминовых кислот с ионом меди лантан обогащался до 81,5 раз, а цезий до 72,3 раза.

Нерастворившийся осадок после переработки буроугольной породы с серной кислотой можно применять как минеральное удобрение [38].

Шлак, образующийся при литейном процессе алюминия, включает разнообразные ценные вещества, такие как карбид алюминия (Al_4C_3), альфа-форму глинозема, нитрид алюминия, а также хлориды калия и натрия, шпинель и флюорит. В дополнение к этим компонентам, шлак содержит оксиды кремния, железа, кальция, магния и меди, а также другие микроэлементы. Поэтому в последние годы с целью его переработки проводят ряд научных исследований [39].

Аналогичное разложение шлака с образованием тэта-модификации глинозёма и других щелочных солей исследовалось в Индии. Для проведения процесса сернокислотного разложения предварительно были разделены крупные частицы от мелких частиц (более 850 мкг способом сепарации), затем обрабатывали водой при температуре 80 °С, в течение 60 мин., при соотношении твёрдой фазы к жидкой 1:10. Полученную фракцию фильтровали с последующей промывкой. При таком технологическом режиме более 90% растворимых компонентов переходили в раствор. Также было проведено повторное промывание в аналогичных условиях для растворения оставшихся десяти процентов солей. Методом упаривания из растворённых солей можно получить кристаллы хлоридов калия и натрия, которые были использованы для плавления алюминиевых шлаков. Промытый твёрдый остаток обрабатывался серной кислотой при следующем технологическом режиме: концентрация H_2SO_4 – 15%, при соотношении твёрдой фазы к жидкой – 1:10. В результате максимальная степень извлечения глинозёма достигает 84,1%. [40].

Для извлечения железа из сульфатных растворов необходимо поддержание рН на уровне 4,4. В этом случае, добавление гидроксида аммония приводит к превращению сульфата алюминия ($Al_2(SO_4)_3$) в алюминиевый гидроксид ($Al(OH)_3$), который осаждается при нормальных условиях. Железо остается в растворе, в то время как алюминиевый гидроксид подвергается кальцинации. Полученный глинозём может быть использован как адсорбент и катализатор [41].

Для получения глинозёма из шлаков алюминиевого предприятия, которое находится в г. Наг-Хамади Египта, был применён процесс автоклавного разложения. Сернокислотное разложение проводили при температуре от 160 до 240 °С с применением 38%-ной серной кислоты и продолжительности процесса от 15 минут до 1 часа [42]. При этом выход глинозёма в раствор увеличился от 50 до 96%, в отличие от обычных атмосферных условий [43].

Основной областью применения водных растворов сульфата алюминия является очистка сточных и питьевых вод. Исходя из этого, авторами работы

[44] в Румынии создана опытно-промышленная установка по переработке шлака с получением сульфата алюминия, мощность которой составляет 600 тонн в год. В результате проведенные испытания по очистке воды от примеси фосфора, а также содержащихся твердых частиц показали, что полученный коагулянт из шлака даёт целесообразные показатели [45]. Полученный данным методом сульфат алюминия, в отличие от аналогичных способов, имеет меньшие удельные затраты, а также эффективные коагулирующие свойства [46].

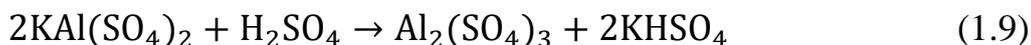
В работе [47] учёными Китая проводилось подобное исследование с целью разработки метода выделения оксида алюминия высокой чистоты. Используя данный способ, шихта, содержащая шлак и кальцинированную соду, прокаливается при температуре 850-900 °С. При проведении исследований выяснилось, что содержащийся в составе шихты нерастворимый в кислоте минерал муллит, разлагается с получением алюмосиликата натрия. Полученный спек растворяется сернокислотным способом.

В результате исследований установлено, что обработка спека, включающего алюмосиликат натрия, серной кислотой позволяет достичь выхода глинозёма на уровне 98,5%. Наилучшие результаты достигаются при следующих условиях: температура – 83 °С; длительность перемешивания – 90 мин.; $C_{H_2SO_4}$ – 0,9 моль/л. Для обезжелезивания и удаления примесных компонентов среду раствора изменяют до pH 3 при добавлении этилендиаминтетрауксусной кислоты и перемешивании раствора в течение 0,5 ч.

Содержавшийся в составе полученного раствора алюминий осаждают, добавляя гидрокарбонат аммония. Далее осажденный белый продукт, являющийся гидраргиллитом, отделяют в процессе фильтрации и проводят процесс кальцинации при температуре 1000-1200 °С и длительности кальцинации 120 мин. При этом получают технический глинозём, размер фракции которого составляет до 50 мкм.

Для получения глинозёма применяется алунит — сырьё с высоким содержанием кремния. Его использование позволяет расширить производственные возможности и сферу применения. Алунит имеет химическую формулу $AR_3(SO_4)_2(OH)_6$, где под символом А подразумеваются ионы калия или натрия, а R может представлять собой ионы алюминия или железа. [48]. Обжиг минерала алунита для дегидратации проводился в температурном диапазоне 800-850 °С в течение 15 минут. Исследования показали, что продукт, полученный после прокаливания, может быть использован как неочищенный коагулянт или флокулянт в процессах очистки воды [49].

Учёные из Соединённых Штатов Америки исследовали процесс сульфатизации для переработки высококремнистого алунитового сырья, содержащего глинозём. Месторождения таких алунитов находятся в штате Юта (содержание алюминия — 9,2%) и штате Колорадо (содержание алюминия — 5,5%). Технологические параметры процесса сульфатизации являются следующими: интервал температуры от 245 до 300 °С, $C_{H_2SO_4}$ — 86-98%, длительность сульфатизации — 0,15-4 часов, соотношение твёрдой фазы к жидкой 1:5 (реакция 1.8). Процесс сульфатизации проводился в 2 стадии с получением алюмокалиевых квасцов:



В результате сульфатизации выяснилось, что при применении серной кислоты 92%-ной концентрации, температуре 250 °С и продолжительности процесса 120 мин. получены примерно 95%-ные алюмокалиевые квасцы. Затем для получения глинозёма из образовавшихся алюмокалиевых квасцов осаждали сульфат алюминия с содержанием от 12 до 14 молекул воды и прокаливали при высоких температурах. Однако, полученный продукт не соответствует техническим требованиям из-за содержания следующих оксидов: оксида кальция, оксида хрома, оксида железа, оксида калия и др. [50].

Сотрудниками предприятия Zijin Mining Group Co., Ltd., которое находится в Китайской народной Республике, провинция Фуцзянь, разработан сернокислотный способ разложения глинозёмсодержащего сырья – алунита. При проведении физико-химических анализов данного высококремнистого глинозёмсодержащего сырья в г. Шанхай, выявлено, что породообразующими минералами являются алунит, диксит и кварц. Данное сырьё состоит из следующих компонентов (масс. %): оксид алюминия – 34%; оксид кремния – 28,10%; оксид калия – 6,44% и другие. Процесс сульфатизации глинозёмсодержащего сырья алунита проводился при следующих технологических параметрах: $C_{H_2SO_4}$ – 30%; соотношение твёрдой фазы к жидкой – 1:2; продолжительность процесса разложения – 180 мин. Полученная пульпа после охлаждения смешивалась с водой при соотношении 1:1, в течение 30-40 часов происходила кристаллизация кристаллогидрата сульфата алюминия с 17 молями воды.

Затем образовавшийся в результате кристаллизации сульфат алюминия разделяют, оставшаяся твёрдая часть промывается водой при соотношении твёрдой фазы к жидкой 1:10, $t=80$ °С, $\tau=180$ минут. При данных условиях 87,5% глинозёма извлекается в раствор, а степень извлечения калия составляет 85,4%. Полученный раствор охлаждался до комнатной температуры и выдерживался до получения 12-водных алюмокалиевых квасцов в течение 24 часов. Оставшаяся твёрдая часть перерабатывается для получения оксида Ti и Sr, а образовавшийся раствор подвергался выпариванию до получения 17-водного сульфата алюминия и 12-водных алюмокалиевых квасцов [51].

Кроме того, для увеличения эффективности получения глинозёма из состава глинозёмсодержащего сырья в Турции был изучен процесс дегидратирующего обжига (рис. 1.2.6) [52].

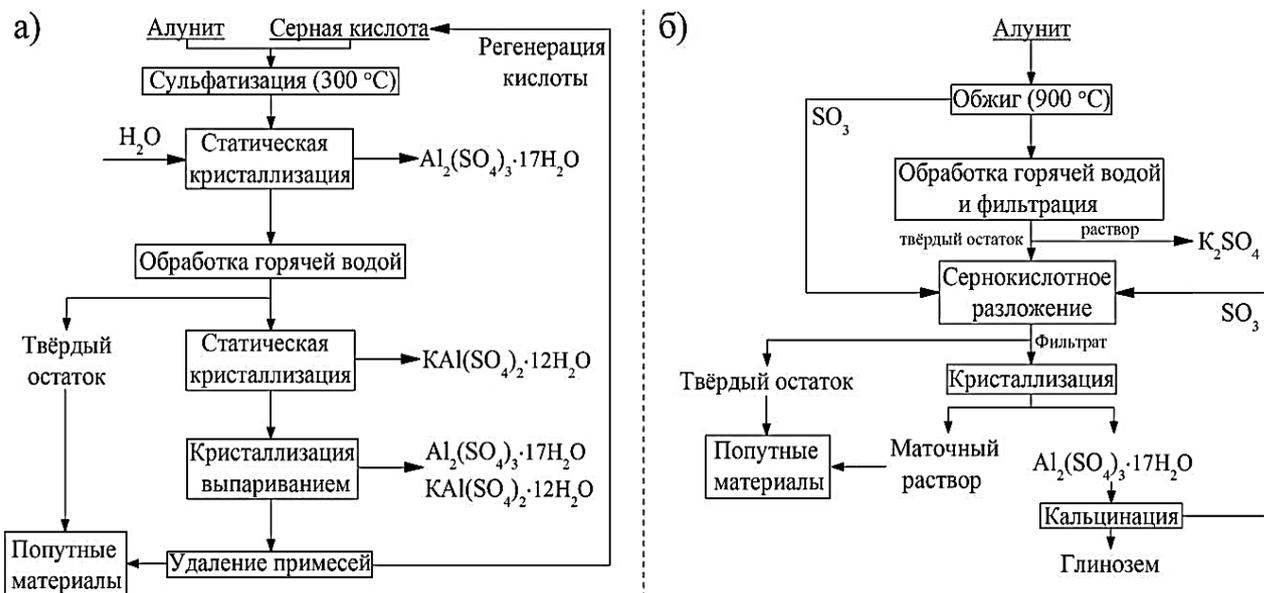


Рисунок 1.2 – Схема комплексной переработки глинозёмсодержащего алуниита сернокислотным способом: а) метод сульфатизации; б) способ дегидратации.

Учёными в данной работе был исследован процесс получения оксида алюминия из алуниитов, месторождение которого расположено в провинции Кютахья. Данное сырьё добывалась со стороны предприятия Dostel Aluminum Sulphate Ltd. Процесс дегидратирующего обжига алуниитов в г. Шампхане проводился при следующих технологических параметрах: температура прокаливания от 400 до 900 °С; продолжительность обжига 60 мин.

Физико-химическим анализом с использованием ДТА было установлено появление эндотермических пиков в области температур от 450 до 600 °С и соответственно в интервале температур от 725 до 850 °С. Проведённый дифференциально-термический анализ свидетельствует о механизме дегидратирующего обжига (с выделением оксида серы), который протекает по нижеприведённым реакциям [53]:



Результаты исследований дегидратации показали, что прокаливание может осуществляться в температурном диапазоне от 450 до 900 °С с продолжительностью до 60 минут. Наибольшее извлечение глинозёма

достигается при прокаливании алунита при температуре 650 °С. После этого обжигенный материал разлагается с использованием сернокислотного раствора концентрацией 10-15% в температурном диапазоне 90-95 °С.

Для повышения степени извлечения глинозёма и лучшего взаимодействия кислоты с ионами алюминия разложение вели с добавлением KF с массовым соотношением фторида калия к оксиду алюминия, равным 0,6:1, при этом образующийся HF, взаимодействуя с оксидом кремния, приводит к образованию пористой массы.

Максимальная степень выхода Al_2O_3 в раствор при данных технологических параметрах достигает 86%. Однако, из-за вредности образовавшегося фтористого водорода данный метод остался неразвитым.

Была проведена механоактивация используемого сырья, вследствие которой процесс разрушения минерала алунита ускоряется. После механоактивации сырья температура начала удаления кристаллизационной влаги из состава руды снижается с 500 до 100 °С соответственно [54]. В результате проведения процесса механоактивации, а также дегидратации алунита в области температур 500-600 °С степень извлечения Al_2O_3 достигается 90%. Процесс разложения прокаленного алунита проводили при следующих условиях: $C_{H_2SO_4}$ -1M; t -25 °С; τ -1,5 час [55].

В Российской Федерации авторами [56] было проведено исследование процесса механической активации сырья. Механическая активация каолиновых глин, добываемых в Республике Коми, была изучена в рамках совместных исследований. Работы проводились учёными из Института химии Коми, Уральского отделения Российской Академии наук, а также Института химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения РАН. Извлечение Al_2O_3 в раствор из состава каолиновой глины после механической активации и обработки концентрированной H_2SO_4 достигает максимального значения.

При механоактивации была использована 100%-ная серная кислота, взятая от стехиометрии. Кислота вводилась частями: половина кислоты перемешивалась с рудой в начале процесса, а оставшаяся часть – вводилась

порциями в течение протекания процесса сульфатизации [57]. Полученный сульфатизированный кек обрабатывали водой для растворения сульфатов. При этом максимальная степень извлечения Al_2O_3 достигала 95% [58, 59]. Механическая активация позволяет изменять поверхности молекулы каолинита, что благоприятно влияет на процесс кислотного разложения [60].

Полученные данные инфракрасной спектроскопии механоактивизированного сырья подтверждают аморфизацию структуры каолина. При механической активации каолиновой глины происходит образование протонов H^+ с ионами гидроксония H_3O^+ . Образующиеся протоны проникают в структуру молекулы каолинита, при этом связь между алюминием и кислородом (Al-O) в фрагменте алюминий – кислород – кремний (Al-O-Si), существующем в структуре минерала, разрушается. Присутствие сульфат-ионов приводит к ускорению процесса разрушения молекулы каолинита. При адсорбции сульфат-ионов происходит процесс синтеза сернокислого алюминия на алюмоиольных поверхностях. Твёрдый остаток, отделяющийся от растворимых солей фильтрацией, является аморфным диоксидом кремния, содержащим 0,5 молекул воды [61].

Для выделения глинозёма был исследован процесс переработки техногенного глинозёмсодержащего сырья – зола угля с серной кислотой. Оксид железа из состава золы углей удаляют способом магнитной сепарации [62]. Также в составе золы углей теплоэлектростанций (ТЭЦ) содержатся следующие компоненты: CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, MgO и другие.

При переработке золы с 36 нормальной серной кислотой образуется ангидрит. Образующийся CaSO₄ осаждается на поверхности частиц золы и затрудняет проникновение сульфат-ионов к поверхности золы [63]. В результате увеличения соотношения твердой фазы к жидкой до 1:2, серная кислота разбавляется и растворяет осевший на поверхности частиц ангидрит. При этом серная кислота реагирует с минералами состава золы, и степень извлечения глинозёма увеличивается от 35% до 83% соответственно [64]. Одновременно было изучено взаимодействие HCl с компонентами состава золы

углей. При этом около 66% соли кальция переходит в раствор, вследствие чего устраняется образование нерастворимых осадков [65].

Для разрушения минерала муллита, который входит в состав золы углей, использовали концентрированную серную кислоту и процесс переработки проводили в области температур от 200 до 300 °С. В результате проведения процесса сернокислотного разложения золы углей учёными Китайской Народной Республики были выяснены оптимальные технологические параметры, которые являются следующими: t – 270-300 °С; соотношение твёрдого к жидкому – 1:4; длительность процесса от 2 до 2,5 часов. При проведении процесса сульфатизации в данных условиях округлённые формы частиц золы разрушаются с превращением в игольчатые с образованием кристаллов $Al_2(SO_4)_3$. После двухэтапной обработки водой спека получается раствор сульфата алюминия, при этом извлечение глинозёма в раствор достигает 86% [66].

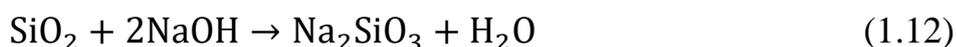
Для эффективного разложения золы углей учёными Индии разработан метод, основанный на добавлении плавиковой кислоты в сульфатируемую шихту при температуре от 90 до 100 °С. Оптимальными технологическими параметрами данного способа являются: дозировка HF – 1,5 масс. %; температура – 90 °С; соотношение Т:Ж – 1:10; концентрация серной кислоты – 25%. При этом максимальная степень извлечения глинозёма достигает 91% [67]. Кроме того, был изучен процесс вскрытия шлаков угля [68]. В результате проведённого исследования выяснилось, что добавление разных фторидов (KF , NH_2F , NaF , CaF_2) в шлак приводит к увеличению степени извлечения глинозёма в процессе сульфатизации. Почти такой же эффект даёт применение смеси серной кислоты с флюоритом [69].

Для получения глинозёма учёными Китайской Народной Республики был разработан способ переработки золы углей, который охватывает два этапа. В соответствии с первой ступенью золы углей перерабатываются с серной кислотой 95%-ной концентрации, при температуре 120 °С, в течение 120 мин. с соотношением Т:Ж – 1:2, степень выхода Al_2O_3 составляет 82,71%. Во второй

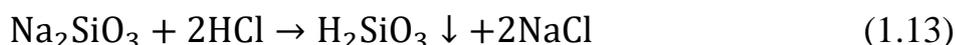
стадии твёрдый остаток, полученный после фильтрации сульфатсодержащего раствора, подвергают спеканию при температуре 850 °С с кальцинированной содой.

Полученный спек подвергался водной обработке, в результате которой примерно 85% кремнезёма переходит в раствор. Далее нерастворившийся остаток подвергался сернокислотному разложению, в результате которого почти 98% содержащегося в нём глинозёма извлекается. Данная технология за счёт образовавшейся аморфной структуры спека, а также его рыхлости и пористости позволяет серной кислоте эффективно взаимодействовать с исследуемой золой. Проведённые опыты свидетельствуют о том, что в результате двухстадийной обработки золы углей из их состава можно извлечь порядка 99% глинозёма, по содержанию кремнезёма, соответствующего требованиям к металлургическому оксиду алюминия [70].

Одним из традиционных способов разделения SiO₂ является щелочная обработка. Исходя из этого, был изучен процесс отделения кремнезёма из состава твёрдого остатка выщелачиванием, в результате которого образуется жидкое стекло:

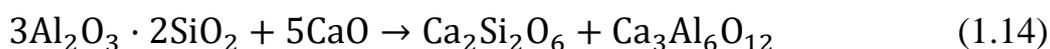


В свою очередь, разлагая образовавшийся силикат натрия соляной кислотой, можно получить гель-кремневой кислоты по реакции:



При этом получается кремнезём с чистотой 97-99 % [71].

С целью перевода муллита, имеющегося в составе золы углей, в кислоторастворимую форму учёными Южно-Африканской Республики был предложен метод спекания в следующем соотношении: зола – 40 масс. %; негашёная известь – 10 масс. %; уголь – 50 масс. % (реакция 1.14).



Полученный спек подвергался сернокислотному разложению согласно следующим технологическим параметрам: C_{H₂SO₄} – 6М; t – 85 °С; τ – 240 мин.;

T:Ж – 1:4. При данных условиях обработки выход глинозёма достигает 86%, а Fe_2O_3 – 94,1% [72].

При проведении двухстадийной переработки золы углей выяснено, что это способствует максимальной степени извлечения глинозёма и является более эффективным. В начальном этапе переработки исходную золу разлагают 6M кислотой при температуре 80 °С, продолжительности процесса 10 часов и соотношения твёрдой фазы к жидкой 1:4, при этом аморфная часть золы угля растворяется до 88,9%, что обеспечивает степень выхода алюминия до 25,1% [73]. Далее полученная пульпа подвергается фильтрации, нерастворившийся остаток спекается с известняком. Полученный спек, обрабатывается серной кислотой и фильтруется. Таким образом, полученные данные на втором этапе разложения при применении свежей серной кислоты свидетельствуют о растворении почти 71% глинозёма в течение 5 минут. При увеличении продолжительности процесса до 45 мин. обеспечивается извлечение оксида алюминия до 85,2%. В случае применения фильтрата от первой стадии для растворения спека не наблюдается изменения степени извлечения глинозёма во второй стадии. Следовательно, при использовании двухэтапного способа степень извлечения глинозёма из состава золы увеличивается до 90% [74].

Каолиновые глины в обычных условиях плохо поддаются обработке серной кислотой. Для повышения эффективности процесса требуется проведение дегидратирующего обжига. Согласно исследованиям некоторых авторов [75-77], дегидратация может осуществляться в температурном диапазоне от 400 до 900 °С. При этом продолжительность обжига варьируется в зависимости от температуры: при более низких температурах требуется увеличение времени обработки, а при высоких – его сокращение. Если в составе каолиновой глины присутствуют такие минералы, как диаспор или гиббсит, дегидратирующий обжиг рекомендуется проводить при температурах ниже 500 °С [78].

После проведения дегидратирующего обжига прокалённая глина обрабатывается серной кислотой различной концентрации. Согласно данным

различных авторов, концентрация кислоты может варьироваться от 1 до 98%. Однако многие исследователи считают, что наиболее эффективной является концентрация серной кислоты в диапазоне 45-50%. [79].

Некоторые авторы предлагают использование автоклавного способа переработки глинозёмсодержащей руды с использованием сульфата железа в области температур от 200 до 300 °С [80]. Для уменьшения энергетических расходов, связанных с процессом дегидратации исходной руды, предложен альтернативный метод – спекание руды с серной кислотой, которое проводится при температуре в диапазоне от 100 до 400 °С. После завершения спекания полученный спек подвергается дальнейшей обработке. В зависимости от технологических требований, для этого может использоваться либо вода, либо раствор серной кислоты с низкой концентрацией. Такой подход не только позволяет сократить энергопотребление, но и обеспечивает эффективное вскрытие рудного материала. [81-84].

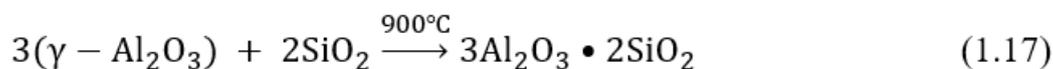
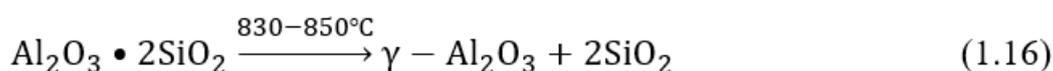
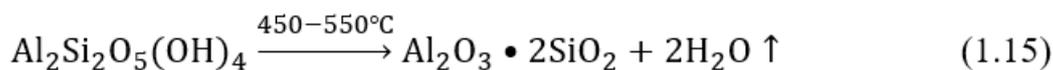
Авторами работы [85] была проведена предварительная дегидратация с целью увеличения эффективности извлечения глинозёма. По утверждению ряда учёных предлагается использование серной кислоты любой концентрации для спекания, однако, другие авторы рекомендуют 70-93%-ные концентрации.

В некоторых работах [82, 83] серную кислоту берут в избытке на 50 – 100% от её стехиометрического количества. Продолжительность процесса спекания от 30 мин. до нескольких часов, а процесс водной обработки сульфатизированного спека рекомендуют проводить в области температур от 70 до 100 °С.

Для получения глинозёма из состава каолиновых глин Владимирского месторождения, имеющих следующий химический состав, масс. %: оксид кремния – 47,97; оксид алюминия – 35,01; оксид железа – 0,81; оксид титана – 0,79; оксид кальция – 1,12; оксид натрия – 1,14; потери при прокаливании – 12,4 был изучен процесс сульфатизации. Продолжительность обжига исходной руды составляла 60 мин. Полученная обожжённая руда разлагалась стехиометрическим количеством серной кислоты при следующих

технологических параметрах: температура разложения – 103 °С; продолжительность процесса – 0,5 час; концентрация кислоты – 20%.

Согласно всестороннему изучению процесса дегидратирующего обжига каолинов, а также физико-химическому анализу с применением ИК-спектроскопии и рентгенофазовый анализ (РФА) процесс дегидратации схематически можно показать следующим образом:



Известно, что при нагревании каолиновых глин до 450 °С не происходит существенных изменений, при этом степень извлечения глинозёма составляет 2-4%. При увеличении температуры до диапазона 500-600 °С начинается процесс удаления кристаллической влаги, которая входит в состав каолинита. Этот процесс описывается уравнением реакции 1.15. Удаление кристаллической воды на данном этапе играет ключевую роль, так как именно в этом температурном интервале наблюдается резкий рост степени извлечения глинозёма. Согласно полученным данным, показатель выхода глинозёма достигает 89,7%, что подтверждает эффективность проведения процесса в указанных температурных условиях. При дальнейшем увеличении температуры обжига до 850 °С наблюдается снижение степени извлечения оксида алюминия, преимущественное снижение происходит при температуре 900 °С. Это связано с образованием труднорастворимого в кислоте минерала муллита (по реакциям 1.16 и 1.17).

Аналогичная ситуация происходит с оксидами железа. Данное явление объясняется тем, что оксид железа может изоморфно замещать оксид алюминия в кристаллической решётке каолинита. Концентрация оксида кремния в растворе составляет 0,11 – 0,21 г/дм³.

Резкое повышение степени извлечения оксида алюминия до 85,1% наблюдается при температуре 900 °С и продолжительности процесса не более

0.5 час. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса не является целесообразным, так как это не приводит к значительному улучшению результатов, а лишь увеличивает временные и энергетические затраты. Проведенные исследования и эксперименты позволили определить оптимальные параметры для проведения процесса кислотного разложения. Наилучшие результаты достигаются при следующих условиях:

- **Концентрация серной кислоты** – 20% от стехиометрического количества, что обеспечивает достаточную активность реагента без избыточного расхода вещества;
- **Продолжительность процесса** – 0,5 часа, что является минимальным временем, необходимым для завершения основных стадий разложения;
- **Температура процесса** – 103 °С, что позволяет поддерживать высокую скорость реакции без риска перегрева или деградации компонентов.

Эти параметры были установлены на основе анализа эффективности процесса, включая такие критерии, как степень разложения, энергозатраты и экономическая целесообразность. Любое отклонение от указанных условий, включая увеличение времени процесса, не приводит к существенному улучшению показателей, а лишь увеличивает эксплуатационные расходы. Аналогичная зависимость также наблюдается при извлечении Fe_2O_3 при продолжительности процесса не более 120 мин. Растворение оксида кремния составляет 0,1 – 0,3 г/дм³.

При сернокислотном разложении в диапазоне 25-60 °С степень извлечения глинозёма меняется незначительно (1,0-15%). Однако при температуре выше 65 °С извлечение резко возрастает, достигая 92,1%. Это указывает на критическую важность температуры для эффективности процесса. Подобное явление происходит и с извлечением оксида железа. Степень извлечения глинозёма свыше 90% наблюдается при температуре более 104 °С, однако, для удерживания данной температуры понадобится подходящая аппаратура, работающая в автоклавных условиях.

Практически при продолжительности процесса до 0,5 часов может быть завершён процесс сернокислотного разложения. При данной продолжительности процесса степень извлечения оксида алюминия в раствор составляет 89,8%. В некоторых случаях снижение выхода глинозёма при увеличении продолжительности процесса до 2 ч объясняется гидролизом сернокислого алюминия. Аналогичная зависимость характерна и для железа.

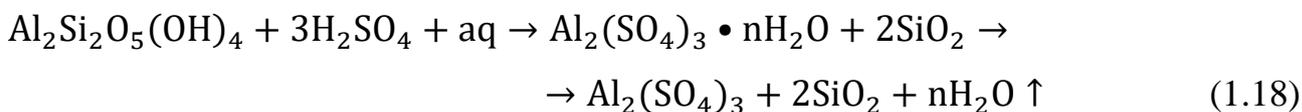
По данным ряда исследований, изменение концентрации серной кислоты в интервале от 15 до 40% оказывает незначительное влияние на степень выхода оксида алюминия. Это подтверждается экспериментальными данными, которые демонстрируют, что степень извлечения глинозёма в указанном диапазоне варьируется в пределах 91,4-95,1%. Полученные данные показывают, что сернокислотное разложение остается эффективным, даже при значительном изменении кислотности. При концентрации кислоты 2,5% степень извлечения оксида алюминия достигает 69,3%, а при повышении концентрации до 14,8% этот показатель увеличивается до 91,4%. Степень извлечения железа изменяется по аналогичному принципу. Также следует отметить, что при увеличении концентрации серной кислоты до 20% содержание кремния в растворе уменьшается до 0,13 г/дм³.

Количество серной кислоты, определённое стехиометрически, оказывает значительное влияние на процесс кислотного разложения. Недостаток кислоты снижает эффективность извлечения глинозёма. При использовании кислоты в количестве, равном 100% от теоретической дозы, степень извлечения глинозёма достигает 89,7%. Увеличение дозировки до 200% приводит к незначительному росту этого показателя до 93,8%. Таким же образом наблюдается изменение выхода Fe₂O₃.

В результате многочисленных исследований, проведённых разными учёными, для процесса сульфатизация прокаленного каолина были установлены следующие технологические параметры: температура дегидратирующего обжига – 600 °С; τ – 0,5 час; температура разложения – 110-

150 °С; τ – 0,5-1 час; $C_{H_2SO_4}$ – 15-20%; $D_{H_2SO_4}$ – 105% от стехиометрического количества.

Процесс сульфатизации каолиновой глины протекает согласно следующим химическим реакциям:



Авторами работы [86] исследован процесс сульфатизации каолина с серной кислотой. Количество серной кислоты взяли согласно стехиометрическому расчёту, а процесс термообработки каолина с серной кислотой проводили в области температур от 300 до 700 °С в течение 60 мин. Полученную массу после сульфатизации измельчали до крупности 0,5 мм. Процесс водной обработки проводят при температуре 95 °С и продолжительности процесса 60 мин. В области температур от 300 до 500 °С степень извлечения Al_2O_3 достигает более 91%. Дальнейшее увеличение температуры термообработки до 700 °С приводит к снижению степени извлечения глинозёма, что связано с разрушением сернокислого алюминия. Аналогичным образом изменяется выход сернокислого железа. Также это связано с терморазложением сульфата железа при температуре 700 °С с образованием Fe_2O_3 , который нерастворим в воде. При этом максимальная степень перехода оксида железа в раствор составляет 40,9%.

Авторами работы [87] приведён метод определения потерь серной кислоты при сульфатизации. Согласно методике при увеличении температуры до 500 °С прочность спека составляет 64% от исходного, однако, при дальнейшем повышении до 700 °С происходит снижение прочности до 37,1%. Проведенные исследования показали, что твердые массы, полученные при различных температурных интервалах, имеют схожие характеристики пористости, которая варьируется в пределах 54-58%. Это указывает на то, что температура процесса в данном диапазоне не оказывает существенного влияния на структуру образующихся твердых продуктов.

Однако при повышении температуры сульфатизации от 300 до 700 °С наблюдается значительное увеличение потерь кислоты. В указанном интервале потери возрастают с 8,7 до 34,2%, что связано с усилением процессов испарения и разложения кислоты при высоких температурах. Особенно резкое увеличение потерь кислоты наблюдается в диапазоне 600-700 °С, где начинается термическое разрушение образовавшегося сернокислого алюминия. Это приводит к выделению летучих соединений и дальнейшему снижению эффективности процесса.

Таким образом, хотя повышение температуры может ускорять некоторые стадии процесса, оно также сопровождается значительными потерями реагентов, что необходимо учитывать при оптимизации условий сульфатизации.

Для предотвращения потерь кислоты авторами работы [88] был предложен новый метод сульфатизации. При данном способе полученный спек, имеет высокую прочность и пористость, которые облегчают процесс водной обработки для отделения растворимых солей от твёрдого остатка.

Согласно мнению авторов работ [89 – 90] каолинит имеет тетраэдрическую структуру, в центре которой расположен катион кремния, а также октаэдрическую структуру с катионом алюминия.

Авторами работ [91] изучена технология сернокислотного разложения каолиновых глин месторождения «Ангрен». Оптимальные параметры процесса были установлены на основе экспериментальных данных и анализа эффективности. К ним относятся:

- Температура дегидратирующего обжига – 650–700 °С, что обеспечивает полное удаление кристаллизационной воды и активацию реагентов без чрезмерного термического разложения;
- Продолжительность процесса – 60 минут, что является достаточным временем для завершения основных стадий реакции;
- Концентрация серной кислоты – 60%, что обеспечивает высокую активность реагента;

- Количество серной кислоты ($D_{H_2SO_4}$) – 100% от стехиометрического количества, что гарантирует полное взаимодействие с исходными компонентами.

При указанных условиях достигается высокая степень извлечения целевых компонентов: более 97% для Al_2O_3 и более 80% для Fe_2O_3 . Эти показатели подтверждают эффективность выбранных параметров и их пригодность для промышленного применения.

В работе [92] проведено исследование по получению гамма-глинозема из каолиновой глины месторождения «Канкара» (северо-западная Нигерия) по сернокислотной технологии. Изучено фазовое превращение полученного аморфного гидроксида алюминия в области температур от 300 до 900 °С.

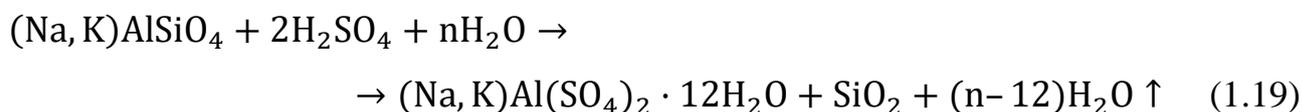
Изучена пригодность каолиновых глин из источников добычи в окрестностях Навана, Аль-Баха (Саудовская Аравия), для производства глинозема путем сернокислотной обработки (концентрация серной кислоты – 6М, продолжительность – 180 мин., размер частиц – 90 мкм, температура прокаливания каолина – 850 °С, время прокалики – 2 ч). Выявлено, что степень извлечения алюминия составляет до 75% [93].

Проведено исследование по вскрытию бокситов с высокими содержанием железа серной кислотой. В этой технологии степень извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 в раствор составляет более 90% при следующих технологических параметрах: t – 98 °С, $C_{H_2SO_4}$ – 60 %, τ – 90 мин. [94, 95].

В работе [96] изучено взаимодействие H_2SO_4 с бокситами. Руду загружают в кислотостойкий реактор и проводят разложение при температуре 135 °С с образованием коагулирующих солей.

При водоподготовке имеется возможность использования алюминиевых квасцов, а также для хлорсодержащих вод применяют аммиачные квасцы [97].

При сернокислотном разложении нефелина протекает следующая химическая реакция с выделением тепла:



С увеличением концентрации и дозировки H_2SO_4 температура реакционной массы повышается с бурным выделением паров воды, это способствует образованию маловодных алюмокалиевых и алюмонатриевых квасцов [98].

Исследована технология получения коагулянта из обогащенного нефелина в двух стадиях [99]. В соответствии с первой стадией нефелин очищается от щелочных металлов с применением HNO_3 и во второй стадии остаток обрабатывается серной кислотой с получением $Al_2(SO_4)_3$.

В работе [100] показаны пути получения сульфата алюминия из зеленых каолиновых глин Таджикистана, а также изучена коагулирующая способность полученного смешанного коагулянта, который по некоторыми физико-химическими параметрами превосходит $Al_2(SO_4)_3$.

Также, для получения сульфата алюминия из различных сырьевых источников предложены несколько способов, например из многочисленных видов глин [101-104], из отходов алюминиевой промышленности [105, 106] или из других промышленных отходов [107-111]. Также сообщалось об использовании аминов для извлечения железа из раствора сульфата алюминия [112, 113].

Многочисленные обсуждения свидетельствуют, о том, что метод сульфатизации протекает при разнообразных условиях, потому что исследуемая руда имеет разнообразный фракционный и минералогический состав. Кроме того, на вскрываемость руды влияет аппаратное оформление процесса сульфатизации. В связи с этим для сульфатизации различных руд необходимо подбирать соответствующие технологические параметры и оборудование.

1.4. Переработка глинозёмсодержащих руд солянокислотным и хлорным способом

Переработку глинозёмсодержащих руд с применением соляной кислоты эффективно использовали в 80-х годах двадцатого века. Авторы работы [114]

для разрушения минералов глинозёмсодержащих руд проводили исследования в Соединенных Штатах Америки. Для изучения были применены следующие руды:

- каолиновые глины, добываемые компанией Thiele Kaolin Co., находящейся в штате Джорджия (глинозём – 43 масс. %, кремнезём – 51,8 масс. %).
- анортозиты хребта Ларами, находящегося в штате Вайоминг (глинозём – 29,3%, кремнезём – 51,8%).

Процесс разложения прокалённой каолиновой глины был проведён при температуре 105 °С, при продолжительности 60 мин. и концентрации HCl – 26% [115]. Для разрушения молекул анортозитов была использована трёхэтапная схема. Данный процесс длился до 6 часов, каждая стадия охватывала по 120 мин. При температуре 105 °С, концентрации соляной кислоты 20%, с добавлением фтор-иона (F/Al равно 0,27), степень выхода оксида алюминия достигала 95% [116].

Для получения глинозёма учёными город Сан-Исидро (Аргентина) было проведено исследование красных почв, которые содержат до 28% оксида Al и 37% оксида Si. Для разрушения минерала оптимальными параметрами процесса являются следующие: концентрация HCl – 6 М, дозировка HCl – 150% от стехиометрической нормы, температура – 103 °С, продолжительность процесса – 3 часа. Исследования показали, что при этих условиях степень извлечения оксида алюминия (Al₂O₃) в раствор может достигать 70%. Для дальнейшей обработки кислых растворов, содержащих алюминий, применялся метод очистки от примесей железа с использованием трибутилфосфата. Этот этап позволил эффективно отделить железосодержащие соединения, что является важным шагом для получения высококачественного конечного продукта.

После очистки раствор подвергался процессу выпаривания, в результате которого происходила кристаллизация гексагидрата хлорида алюминия (AlCl₃·6H₂O). Полученные кристаллы затем подвергались термической обработке — кальцинации при температуре 800 °С. В результате этого процесса

был получен глинозём, характеризующийся высокой степенью чистоты – 98,3%. Такие показатели делают материал пригодным для использования в различных промышленных и научных целях [117].

Учёными Великобритании был исследован процесс получения глинозёма из золы восьмиугольных шахт [118]. В составе данного сырья содержатся следующие компоненты: оксид алюминия 25-28%, оксид кремния – 54-60%, оксид железа – 4-16%. Для повышения эффективности процесса разрушения минерала предварительно провели дегидратирующий обжиг золы при температуре 600-850 °С. Данный процесс проводится в печи кипящего слоя, в которой одновременно зола измельчается и степень извлечения Al_2O_3 повышается от 65 до 83%. Кислотное разложение проводили при оптимальных условиях: концентрация соляной кислоты – 6 М, температура разложения – 105 °С, продолжительность процесса – 7 часов [119, 120]. Исследования показали, что при добавлении 0,68 М фтор-ионов и снижении концентрации кислоты до 3 моль, а также при температуре 105 °С и продолжительности процесса в 5 часов, степень извлечения оксида Al в раствор значительно увеличивается, достигая максимальных значений до 99% [121]. Используя способ экстракции с аламином 336, было проведено обезжелезивание раствора [122], которое протекает согласно следующей реакции:



где n – участвующее в реакции число молей реагента ($n=1-3$).

При использовании указанного технологического режима степень извлечения железа достигает 99,6% [123]. Однако следует подчеркнуть, что исследования, направленные на получение оксида алюминия (Al_2O_3), в рамках данной работы не проводились.

Дальнейшее расширение использования серноокислотного метода переработки началось в середине 2000-х годов. Это связано с расширением исследований в области коррозионно-устойчивых материалов, в том числе Ta, Nb и Zr [124, 125]. Солянокислотным способом была исследована переработка анортозитов в компании Nordic Mining в 2009 году [126]. Согласно

исследованиям компании Bilfinger Industrial Services, которые были проведены в 2013 г., при солянокислотном разложении степень выхода Al_2O_3 в раствор достигала до 96%.

Было проведено исследование по переработке каолиновых глин Западной Австралии с применением соляной кислоты. Так как содержание Fe_2O_3 в составе каолиновых глин очень низкое (0,1 – 0,5%), то при солянокислотной переработке можно получить глинозём, имеющий чистоту 99,98% [127].

Был изучен процесс получения глинозёма из каолиновых глин провинции Квебек, находящейся в Канаде, которые имеют следующий химический состав, масс %: оксид алюминия – 22,6; оксид кремния – 53,9 [128]. А также исследование аргиллита, данного месторождения, в котором содержание глинозёма составляет 21,01%, а кремнезёма 51,01% [129]. Оптимальные параметры для различных этапов данной технологии включают следующие процессы:

1. Предварительный обжиг глины:
 - Температура: 550 °С;
 - Продолжительность: 1-2 часа.
2. Солянокислотная переработка:
 - Концентрация соляной кислоты (HCl): 20%;
 - Соотношение твёрдой и жидкой фаз (Т:Ж): 1:10;
 - Температура: 100-110 °С;
 - Продолжительность: 5-7 часов.
3. Обезжелезивание:
 - Метод: экстракция с использованием диэтилгексилфосфорной кислоты.
4. Получение гидроксида алюминия ($Al(OH)_3$):
 - Метод: экстракция с применением бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты (Cyapex™ 272).
5. Кальцинация гидроксида алюминия:
 - Температура: 800–1200 °С.

С целью получения глинозёма в 2015 году был построен мини-завод для проведения опытно-промышленных испытаний, мощность которого для получения Al_2O_3 составляла 3 т/сутки [130].

Компания China Shenhua Energy, начиная с 2016 года, является одной из крупнейших по выпуску глинозёма солянокислотным методом. Для отделения глинозёма из золы углей тепловых электростанций в Монголии в 2011 году был запущен опытно-промышленный завод, производительность которого составляла 11 т/сутки. Солянокислотная технология получения глинозёма включает комплекс последовательно реализуемых операций, направленных на эффективное извлечение и очистку оксида алюминия из глиноземсодержащего сырья:

- 1. Магнитная сепарация.** На данном этапе производится удаление ферромагнитных примесей при напряжённости магнитного поля 15000-17500 Гс. Этот процесс позволяет существенно повысить чистоту исходного сырья и снизить нагрузку на последующие стадии переработки.
- 2. Кислотное разложение и фильтрация.** Разложение глиноземсодержащих минералов осуществляется раствором соляной кислоты концентрацией 20-30% при соотношении твёрдой и жидкой фаз 1:4,5-6. Температура процесса составляет 130-150 °С, а продолжительность – 1,5-2,5 ч. В результате образуется раствор, содержащий ионы алюминия в виде хлоридных комплексов.
- 3. Обезжелезивание раствора.** Для удаления железа применяются сорбционные материалы на основе стирольных и акриловых ионообменных смол (марки D001, 732, 742, 7020H, 7120H, JK008, SPC-1), обеспечивающие эффективное снижение концентрации железа до уровней, не превышающих установленные предельные нормы.
- 4. Кристаллизация хлорида алюминия** проводится из предварительно очищенного раствора с целью последующего получения осадка, пригодного для термической переработки.

5. Термическое разложение. Кристаллизованный хлорид алюминия подвергается прокаливанию при температуре 950-1100 °С в течение 1-4 часов. В результате данного процесса образуется высокодисперсный глинозём, отличающийся высоким содержанием основного компонента и низким уровнем примесей.

Химический состав полученного глинозёма соответствует следующим значениям:

- Al_2O_3 - 99,2%;
- SiO_2 - 0,018%;
- Fe_2O_3 - 0,002%;
- Na_2O - 0,06%;
- потери при прокаливании - 0,7% [131].

Одним из эффективных коагулянтов для очистки воды является $AlCl_3$, который можно получить из высококремнистых глиноземсодержащих руд [132]. В работе [133] представлена технология синтеза хлорида алюминия ($AlCl_3$) с использованием печей кипящего слоя. Авторы исследования приводят принципиальные технологические схемы производства, разработанные зарубежными учёными. Эти схемы включают ключевые этапы процесса, такие как подготовка сырья, хлорирование в условиях кипящего слоя и последующая очистка продукта. Данный подход демонстрирует высокую эффективность и может быть применён в промышленных масштабах для получения $AlCl_3$ с заданными характеристиками.

Поведение кремния и алюминия в одной реакционной массе приведено в работе [134], согласно которой происходит взаимный катализ. В соответствии с исследованиями [135, 136], процесс хлорирования SiO_2 и Al_2O_3 протекает в области температур 500-800 °С.

Изучена хлорная технология переработки глиноземсодержащего минерального сырья разного состава с получением хлоридных соединений [137-145]. В работе [137, 138] процесс хлорирования проводили с использованием бокситов Архангельской области России. Технология изучена

с применением печи кипящего слоя, которая способствовала хлорированию компонентов, входящих в состав бокситов.

В области температур от 800 до 900 °С исследована технология совместного хлорирования бокситов с получением глинозема [139, 140]. Выявлено, что при хлорировании бокситов, содержащих до одного процента углерода, степень обезжелезивания составляет 65%. Наряду с этим потери Al составляют восемь процентов.

Возможности получения глинозема из золы углей хлорированием приведены в исследованиях [141-145]. Согласно полученным результатам, степень извлечения ряда ценных компонентов в том числе хлоридов Al и Fe составляет более 95%.

Кроме того, в ряде исследований [146-152] приведены результаты процесса хлорирования алюмосиликатных минеральных руд.

Например, в работе [153] изучена относительно высокая реакционная способность хлора в процессе по отношению к другим способам переработки глиноземсодержащих руд, из-за чего имеется возможность максимально извлекать соответствующие продукты в частности $AlCl_3$.

В соответствии с проведенными исследованиями автора работы [154] при высокотемпературной (более 900 °С) хлорной переработке польских глин степень извлечения хлорида алюминия снижается, напротив заметно повышается степень извлечения четыреххлористого кремния. Однако, согласно работе [153], в области температур от 1000 до 1200 °С степень извлечения четыреххлористого кремния минимальна. Данное разногласие можно объяснить следующим образом: в соответствии с результатами исследований [153] процесс хлорирования глиноземсодержащих руд проведен в промышленных условиях с применением противоточной печи непрерывного действия, в котором также протекает следующая реакция:



В следующем исследовании [155] проведены работы по хлорированию низкокачественной алюмосиликатной руды с целью обезжелезивания

минерального сырья. В соответствии с результатами работ при переработке руды в области температур от 400 до 500 °С и длительности 0,5-1 час при сжигании природного газа, степень обезжелезивания достигает максимума.

Авторами работ [156] разработан способ обезжелезивания глиноземсодержащего минерального сырья путём восстановления сульфидами под воздействием высоких температур с дальнейшим хлорированием и соответственно возгонке хлорида Fe.

Согласно ряду исследований [157-159] при хлорной переработке глиноземсодержащих руд можно получать хлористый алюминий и при его дальнейшей обработке получается продукт, являющийся исходным сырьём производства металлического алюминия путём электролиза.

Термодинамические характеристики процесса хлорирования глиноземсодержащих руд исследованы в работах [160, 161], согласно которым определены условия протекания химических реакций, в другой работе [176] приведены физико-химические свойства хлористых солей, которые могут быть использованы при производстве алюминия.

Касательно хлорирования нефелиновых сиенитов имеются сведения в работах авторов [161-175], в исследованиях которых использованы разные хлористые соединения и восстановители, такие как активированный уголь, природный газ, хлорид серы и др.

В работах [162-164, 167-175] изучены термодинамика процесса хлорирования нефелиновых сиенитов, найдены оптимальные технологические параметры процесса с применением различных восстановителей, а также рассчитана кинетика протекания процесса взаимодействия компонентов состава руды с хлористыми соединениями. Согласно кинетическим расчетам, процесс хлорирования протекает в смешанной диффузионной области и описывается уравнением Ерофеева-Колмогорова.

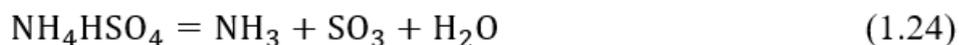
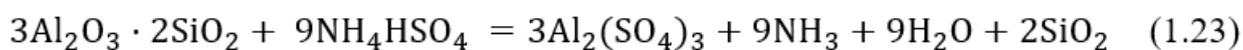
Авторами исследований [170-172] изучен низкотемпературный процесс переработки нефелиновых сиенитов с применением различных хлорирующих агентов в том числе в присутствии серы.

Кроме того, в работе [177] исследован процесс хлорирования алюминийсодержащих отходов ОАО «Таджикхимпром» с получением коагулирующего агента для нужд водоподготовки.

1.5. Аммонийная технология получения глинозёма

Данный способ переработки изучен в работе авторов [178]. Получение глинозема из золы угля ТЭЦ аммонийной технологией осуществили в Китайской Народной Республике [179, 180].

Для реализации аммонийной технологии зола угля шихтуется с NH_4HSO_4 с дальнейшей низкотемпературной термической обработкой, при которой образуется сульфат алюминия-аммония ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$). Алюминий в составе золы угля находится в основном в виде трудновскрываемого минерала муллит, который при температуре до $450\text{ }^\circ\text{C}$ взаимодействует с гидросульфатом аммония по следующим реакциям:



В работе [181] изучена температура разложения NH_4HSO_4 , который при нагревании более чем на $450\text{ }^\circ\text{C}$ превращается в газообразный серный ангидрид, аммиак и пары воды (реакция 1.24). Термообработку проводят в следующем оптимальном режиме: соотношение глинозема к гидросульфату аммония 1:8, $t - 400\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau - 60$ мин. При этом выход оксида алюминия составляет более 90%. Согласно рассчитанной энергии активации величина, которая составляет $\sim 16,6$ кДж/моль, аммонийная технология получения глинозема выражается следующим уравнением [182]:

$$1 - \left(\frac{2}{3}\right) \alpha - (1 - \alpha) \frac{2}{3} = 0,0374t \exp\left[\frac{-16627}{(RT)}\right] \quad (1.1)$$

Процесс аммонийной обработки протекает согласно реакции 1.22, так как в графике рентгенофазового анализа обнаруживаются пики характерные для алюмоаммонийных квасцов. Схема комплексной переработки золы углей гидросульфатом аммония приведена на рис. 1.3.

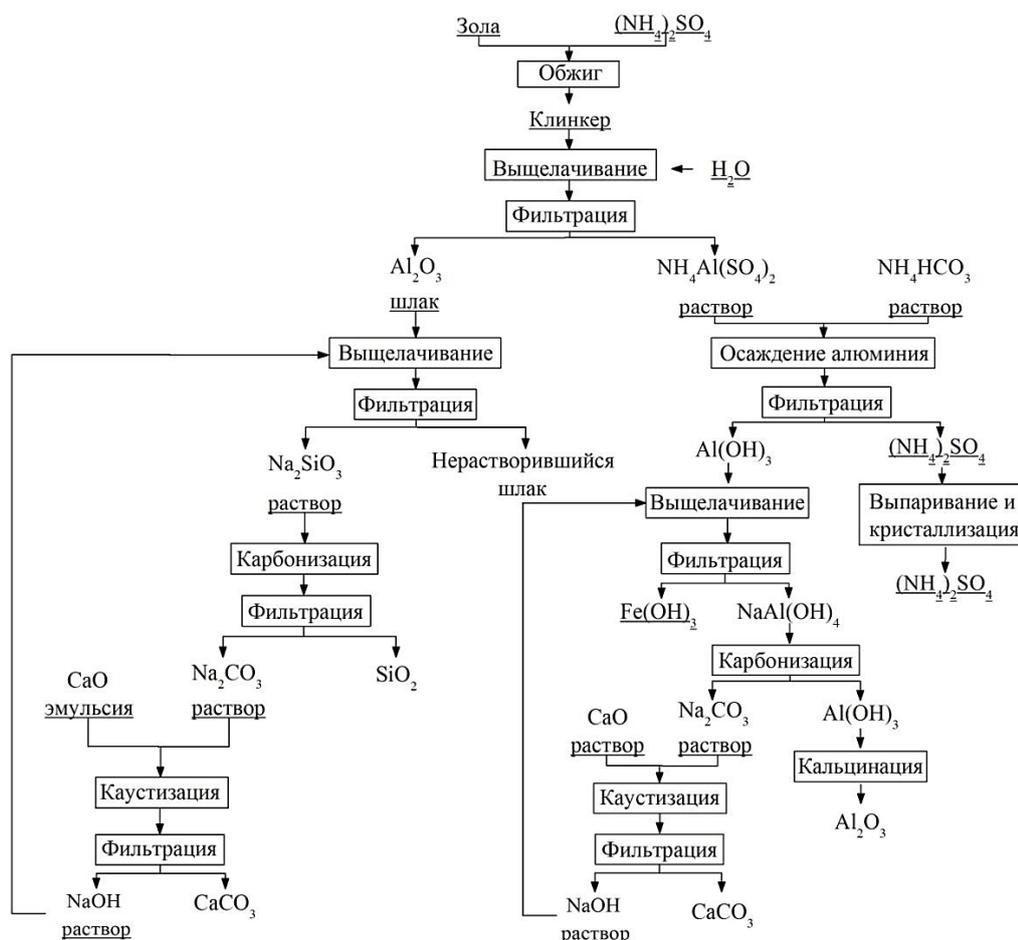


Рисунок 1.3 – Схема комплексной аммонийной переработки золы углей

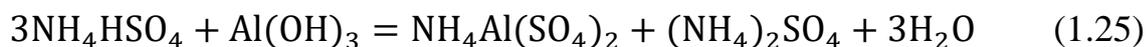
В работе [183] приведена технология переработки каолиновых глин месторождения Лампанг (Королевство Таиланд), аммонийным способом. Для проведения исследований, глину предварительно подвергли дегидратирующему обжигу при температуре 400-700 °С и длительности 60-180 мин. Дегидратированную глину шихтуют с NH_4HSO_4 в соотношении 1:4, 2:3, 3:2, 4:1 и подвергают термообработке при 450 °С с выдержкой до 0,5 час. Сернокислотную обработку спека осуществляют при температуре, которая варьируется в диапазоне от 70 до 90 градусов Цельсия. Время проведения процесса может изменяться в широких пределах – от 60 до 300 минут в зависимости от условий. Концентрация серной кислоты при этом регулируется в пределах от 0,5 до 4 моль на литр (М). Кроме того, количество серной кислоты (H_2SO_4), используемой в процессе, составляет от 20 до 100 процентов

от стехиометрического количества, необходимого для реакции. Данные параметры были описаны в источнике [184].

Разложение каолиновой глины Корнуолла с сульфатом аммония провели в работе [185]. Термогравиметрическим и рентгенофазовым анализами доказали, что при аммонийном спекании каолиновых глин в области температур от 200 до 1000 °С протекают несколько фазовых превращений, в частности при 210-380 °С происходит обезвоживание каолинита и разложение сульфата аммония. При температурном повышении в интервале 380-500 °С инициируется химическое взаимодействие между каолиновой глиной и гидросульфатом аммония, в результате чего формируется промежуточный продукт – аммонийалюминиевый сульфат. При дальнейшем нагревании до 500-650 °С указанное соединение подвергается термическому разложению с образованием сульфата аммония и выделением аммиака в газообразной фазе. На завершающем этапе, при температуре около 950 °С, происходит спекание сульфата алюминия, в ходе которого формируется целевой продукт – оксид алюминия [186-188].

Более тщательное исследование по разложению $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ в вакуумной среде приведено в работе [189], согласно которой в процессе термического разложения образуются промежуточные соединения. Термическая обработка алюмоаммонийных квасцов протекает в три стадии, согласно первой до температуры 350 °С происходит частичное обезвоживание. Во второй стадии при 350-600 °С протекает процесс обезвоживания и выделения NH_3 . Окончательная стадия разложения сульфата и гидросульфата алюминия протекает при температуре более 600 °С с образованием глинозема. В исследовании [190] в качестве реагента для водоподготовки применяли аммонийалюминиевый сульфат, полученный в результате термической обработки каолинового сырья с использованием сульфата аммония. Термообработка проводилась при температуре 200-350 °С в течение двух часов.

Проведены исследования по аммонийной технологии переработки бокситов с NH_4HSO_4 (реакция 1.25) под воздействием давления и температуры, с целью получения Al_2O_3 , Fe_2O_3 и аморфного кремнезёма [191].



Оптимальные условия для проведения автоклавного аммонийного выщелачивания бокситов включают следующие параметры: температура процесса должна поддерживаться на уровне 160 градусов Цельсия, концентрация гидросульфата аммония в растворе составляет 35%, а соотношение между твердой и жидкой фазами должно быть 1:4,5. Продолжительность процесса выщелачивания составляет 1,5 часа. При соблюдении указанных условий достигается высокая эффективность извлечения глинозема, которая превышает 80%. Для получения гидроксида алюминия в фильтрат приливают гидроксид аммония до достижения pH 5-5,5. После фильтрования пульпы, жидкая часть повторно используется для аммонийного выщелачивания.

Исследована технология аммонийной переработки красного шлама производства глинозема в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении Высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» [192, 193]. Степень извлечения алюминия, кальция, железа в раствор более 75% и натрия более 90% достигалась при следующем оптимальном режиме: $t - 110\text{ }^\circ\text{C}$, Т:Ж – 1:30, $C_{\text{реагентов}} - 35\text{-}60\%$.

Положительная сторона данной технологии основана на низких капитальных энергетических затратах, однако, большие газообразные выбросы плохо влияют на состояние окружающей среды.

1.6. Кислотное разложение низкосортных глинозёмсодержащих руд

Таджикистана

В Таджикистане находятся значительные месторождения глинозёмсодержащих руд, однако их качество, в сравнении с месторождениями

других стран, является относительно низким. В связи с этим актуальной задачей стала разработка технологий переработки таких руд. Одним из перспективных методов является кислотное разложение, которое активно изучается в ряде научных исследований [194–207]. Цель этих работ – создание эффективных способов получения глинозёма, а также ценных химических продуктов, таких как коагулянты (хлорид алюминия и сульфаты), и сырья для изготовления фарфорофаянсовых изделий. Эти разработки имеют важное значение для развития промышленности и экономики региона.

Авторы работы [194] провели детальное исследование процесса выделения глинозёма из каолина с использованием серной кислоты, изучив две ключевые стадии: разложение как до, так и после дегидратирующего обжига. Это позволило оценить влияние термической обработки на эффективность извлечения глинозёма. В ходе экспериментов варьировались основные параметры процесса: температура, продолжительность реакции и концентрация серной кислоты, что помогло определить оптимальные условия для максимального выхода продукта. С целью выяснения порядка уравнения была изучена кинетика протекания взаимодействия серной кислоты с компонентами состава каолиновых глин. При изучении кинетики процесса сернокислотного разложения была определена величина энергии активации, которая составила 67,4 кДж/моль.

В производственных условиях кислотного разложения метакаолинита одним из влияющих технологических параметров является размер фракции. Следовательно, в ряде работ была изучена кислотная обработка для размера фракций от 2 до 9,5 мм. Данный процесс был проведён при оптимальных условиях. В ходе проведения процесса было выяснено, что скорость разложения прямо пропорциональна диаметру частиц. Также важно отметить, что скорость разложения лимитируется не только диффузией через пористый слой сырья.

В публикации [195] представлены результаты исследований, посвящённых изучению процесса сернокислотного спекания нефелинов Турпи.

В ходе экспериментов были определены оптимальные условия проведения термообработки: температурный режим составлял 150-200 °С, продолжительность – 110-120 минут, концентрация серной кислоты находилась в диапазоне 45-55%, а её количество превышало стехиометрическое соотношение на 40%.

В исследовании [196] авторами предложены несколько технологических подходов к разложению нефелина с использованием H_2SO_4 , в результате которых синтезируются сульфаты алюминия-калия, а также алюминия-аммония-натрия. Разработанные технологии основаны на процессе извлечения алюмонатриевых и калиевых квасцов, которые подвергаются спеканию. Данный процесс может быть реализован как в совместном, так и в отдельном режиме при температурном диапазоне 1000-1200 °С. Ключевым условием протекания реакции является наличие восстановителя – в качестве которого применяется уголь. В результате спекания формируются основные целевые продукты: оксид алюминия (глинозём), карбонат натрия (сода) и карбонат калия (поташ). Эти продукты являются ценными веществами, которые могут быть использованы в различных промышленных и химических процессах.

Академик Х. Сафиев вместе с группой авторов исследовал и установил характер взаимодействия нефелиновых сиенитов, а также входящих в их состав минералов, с различными минеральными кислотами. Эти исследования позволили глубже понять химические процессы, происходящие при таком взаимодействии, и выявить их особенности. Также определены оптимальные технологические параметры сернокислотного и солянокислотного разложения нефелиновых сиенитов.

Авторами исследований [197-206] выявлены оптимальные условия предварительной механической активации нефелиновых сиенитов солянокислотным разложением. В рамках реализуемого процесса удаётся параллельно извлечь такие ценные компоненты, как глинозём, а также соединения калия и натрия, суммарный выход которых достигает 90-100% от массы. Кроме того, удаётся выделить кремний в виде аморфного гидросиликагеля. Минерально-

химический состав исходного нефелинового сиенита и продуктов, полученных в результате обработки с использованием серной и соляной кислот, был всесторонне охарактеризован с применением различных аналитических методов: термического анализа, рентгенофазовой дифракции и кристаллооптических исследований.

Для получения глинозёма из нефелиновых сиенитов учеными в работах [201, 205, 206] был приведён двухстадийный способ переработки. На первом этапе было изучено разложение нефелина серной кислотой, в результате которого образуется ряд сульфатов, таких как сульфаты натрия, калия и кальция. Согласно второй стадии, твёрдый остаток после сернокислотного разложения подвергается солянокислотной переработке. На втором этапе образуются хлориды алюминия, железа и полевошпатовые материалы.

Кроме того, была изучена кинетика процессов двухэтапного разложения нефелиновых сиенитов. В ходе исследования установлено, что кинетические кривые хорошо описываются уравнением Ротиняна – Дроздова. Сернокислотное разложение нефелиновых сиенитов лимитируется кинетическим фактором с энергией активации 35,7 кДж/моль. Однако при увеличении содержания свободного кремнезёма и геля кремневой кислоты процесс начинает ограничиваться диффузионными факторами, что подтверждается снижением энергии активации до 5,2 кДж/моль. Таким образом, процесс может быть ограничен как кинетическими, так и диффузионными факторами в зависимости от состава реакционной массы. Кроме того, было выявлено, что солянокислотная переработка твёрдого остатка, полученного после сернокислотного разложения, ограничивается диффузионными факторами, равными 5,9 кДж/моль.

Авторы работы [207] исследовали эффективные методы разложения нефелиновых сиенитов с использованием двухэтапного процесса, включающего обработку серной, азотной и соляной кислотами. В результате были получены сульфаты калия, натрия и кальция, их нитраты, а также хлориды алюминия и железа. В ходе исследования определены оптимальные

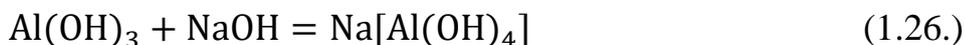
параметры кислотного разложения сырья и последующей переработки промежуточных продуктов. Для подтверждения результатов проведены физико-химические анализы с применением рентгенофазового, дифференциально-термического, кристаллооптического и силикатного методов, что позволило достоверно оценить состав и свойства полученных продуктов.

1.7. Переработка глиноземсодержащих руд спекательным способом

Одним из важнейших промежуточных соединений в процессе получения глинозёма выступает натриевая соль алюминиевой кислоты — алюминат натрия. Это соединение формируется в ходе высокотемпературной переработки алюминисодержащего сырья посредством спекательной технологии. Алюминат натрия имеет стратегическое значение в рамках данного метода и служит основным звеном в технологической цепочке на предприятиях, специализирующихся на производстве оксида алюминия. Процесс его получения включает несколько последовательных этапов. Сначала алюминатный раствор отделяется в процессе выщелачивания спёка. Затем проводится карбонизация тетрагидроксоалюмината натрия, в результате которой образуются твердые продукты, подвергаемые фильтрации для отделения щелочного раствора. После этого гидраргиллит, полученный на предыдущих этапах, высушивается и проходит кальцинацию. В завершение процесса образуется готовый продукт – глинозем, который используется в дальнейшем производстве. Данная технология подробно описана в работах [208-210] и широко применяется в промышленности.

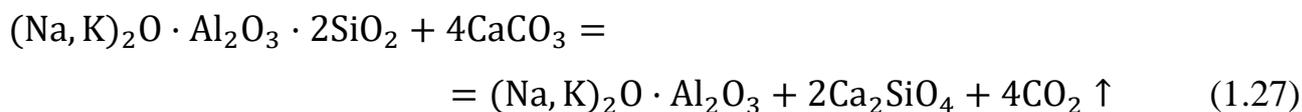
Процесс щелочной обработки бокситов, содержащих глинозём в форме гидраргиллита, осуществляется в автоклавах при температурах в диапазоне от 75 до 150 °С. В этих условиях гидраргиллит взаимодействует с щелочным раствором, что приводит к его растворению и образованию алюминатного раствора. Этот процесс описывается реакцией (1.26), в ходе которой глинозём переходит в растворимую форму, что позволяет отделить его от нерастворимых

примесей, таких как оксиды железа и кремнезём. Автоклавный режим обеспечивает оптимальные условия для протекания реакции, включая необходимое давление и температуру, что обеспечивает высокую степень извлечения глинозёма и повышает эффективность процесса в целом.



Минералы бемит и диаспор, которые входят в состав бокситов и содержат глинозём, подвергаются разложению в автоклавах при температурном диапазоне от 150 до 245 °С.

Алюминат натрия может быть синтезирован с использованием спекательной технологии из низкокачественного сырья [211-216]. Этот процесс осуществляется при высоких температурах с добавлением известняка и кальцинированной соды. В ходе термообработки шихты происходит ряд химических реакций, приводящих к образованию алюмината натрия и двухкальциевого силиката. Основная реакция, протекающая в процессе, может быть описана следующим образом:



В результате взаимодействия компонентов шихты при высокой температуре выделяется углекислый газ, а также образуются целевые продукты – алюминат натрия и двухкальциевый силикат. Этот метод является эффективным для переработки низкосортного сырья и получения ценных химических соединений.

После охлаждения реакционной массы до 100 °С, спёк направляется на дробление и измельчение. Измельчённый спёк, содержащий алюминат натрия подвергается щелочной обработке, при которой он превращается в растворимое соединение [217]. Процесс щелочной обработки протекает в следующих условиях: температура – 70-80 °С, продолжительность процесса – 30-60 мин., молярное отношение компонентов – $\text{R}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1$. Степень извлечения ключевых компонентов, включая оксиды калия и натрия, а также алюминат натрия, при оптимальных параметрах процесса может достигать 90%. Это

свидетельствует о высокой эффективности технологии переработки сырья. После завершения термохимических реакций образовавшаяся пульпа проходит стадию фильтрации, которая позволяет отделить твёрдые частицы от жидкой фазы. Затем фильтрат подвергается кристаллизации, в ходе которой происходит выделение смеси алюминатов калия и натрия [218, 219].

Кристаллизация является важным этапом, так как она обеспечивает получение целевых продуктов в чистом виде, пригодных для дальнейшего использования в промышленных процессах. Оптимизация параметров, таких как температура, время обработки и состав шихты, позволяет достичь максимального выхода целевых соединений и минимизировать потери ценных компонентов.

В исследованиях М.Н. Смирнова и Ф.И. Цимбал [220] подробно рассмотрены аспекты технологии кристаллизации алюминатов натрия из низкомолекулярных растворов, где молярное соотношение Na_2O к Al_2O_3 не превышает 4. Авторы изучили влияние различных параметров, таких как температура, концентрация компонентов и время кристаллизации, на процесс выделения алюминатов натрия. Их работы демонстрируют, что даже при низком модуле раствора возможно эффективное выделение целевых соединений с высокой степенью чистоты.

В свою очередь, исследования Сажина В.С., Пономарева В.Д. и Ни Л.П. [221-223] посвящены изучению процессов осаждения алюминатов натрия из высокомолекулярных алюминатных растворов. В таких растворах молярное соотношение Na_2O к Al_2O_3 значительно выше, что требует применения специфических методов осаждения. Авторы предложили оптимальные условия для выделения алюминатов натрия, включая контроль pH, температуры и концентрации растворов, что позволяет достичь высокой степени извлечения целевых продуктов.

Исследования показали, что кристаллы, представленные формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, начинают осаждаться в температурном диапазоне от 5 до 45 °С, при этом концентрация оксида натрия в алюминатном растворе варьируется

от 400 до 620 кг/м³. Дополнительно было установлено, что повышение температуры в пределах от 60 до 137 °С способствует образованию кристаллов с химической формулой $2\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Авторами в работе [223] исследован химический состав гидроалюминатов натрия с помощью физико-химического метода анализа. Согласно результатам исследований моноалюминат натрия ($\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) был получен из раствора алюмината натрия с концентрацией 340-360 г/дм³ способом охлаждения. Также при использовании дифференциально-термического анализатора изучен процесс обезвоживания гидроалюмината натрия, который протекает при температуре 250 °С, что также подтверждается появлением на линии ДТА глубокого эндотермического эффекта. В пределах температур от 680 до 700 °С наблюдается выраженный эндотермический процесс, который подтверждает переход вещества в новую фазу с образованием кристаллического безводного алюмината натрия (NaAlO_2). Этот эффект подтверждается данными термического анализа, такими как дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) или термогравиметрический анализ (ТГА).

Более детальное изучение кристаллов алюмината натрия приведено в работах авторов [221]. Осаждение кристаллов алюмината натрия проведено в области температур от 30 до 85 °С. Определено, что увеличение температуры положительно влияет на степень кристаллизации, так как при изменении температуры от 80 до 25 °С наблюдается уменьшение степени кристаллизации от 81,1 до 58,5%. Изменение длительности процесса не влияет на степень извлечения кристаллов алюмината натрия.

Повышенное содержание каустической соды в растворе алюмината натрия оказывает благоприятное воздействие на процесс кристаллизации. Это подтверждается тем, что при росте щелочности среды с 450 до 530 г/дм³ (в пересчёте на оксид натрия) наблюдается значительное увеличение степени выделения кристаллов алюмината натрия. Так, эффективность кристаллизации возрастает с 12,5% до 85,4%, что свидетельствует о существенном влиянии концентрации щелочи на процесс формирования кристаллов. Данная

закономерность подчеркивает важность контроля уровня щелочности для оптимизации технологических параметров.

Следует подчеркнуть, что уменьшение степени кристаллизации алюмината натрия, наблюдаемое при концентрации щелочи до 420 г/дм³, обусловлено заметным увеличением содержания оксида алюминия в растворе. При этом, если значение L_k возрастает с 3,51 до 9,51, наблюдается значительное снижение эффективности извлечения кристаллов алюмината натрия: показатели падают с 92,0% до 74,2%. Данная зависимость указывает на прямую связь между изменением параметров раствора и процессом кристаллизации.

Авторами [224-227] физико-химическими методами анализа изучен состав шламов газоочистки и продукты, полученные при переработке шламов газоочистки спекательной технологией, в ходе которой образуется алюминат натрия. Алюминат натрия в свою очередь обработали до получения смеси криолита и глинозема.

Также ледяной осадок – смесь сульфатов и карбонатов натрия, осаждающихся в зимний период на шламовых полях алюминиевого производства и содержащихся в хвостах флотации электролитной пены, был использован в технологии производства продуктов для получения алюминия электролитическим способом [228-237].

Авторами работ [230] использован следующий оптимальный состав шихты для получения криолит-глиноземного концентрата способом спекания:

$$m_{\text{углерод}} : m_{\text{суль.осадок}} : m_{\text{каоол-сиаллит}} : m_{\text{CaF}_2} = 0,20:1,50 : 1,00 : 1,20;$$

$$m_{\text{углерод}} : m_{\text{суль.осадок}} : m_{\text{неф.сиенит}} : m_{\text{CaF}_2} = 0,20:1,00 : 1,00 : 1,50,$$

и по результатам исследования, наилучшие условия для спекания шихты с каолиновыми сиаллитами установлены при температуре 980 °С и продолжительности процесса 0,5 часа. Для спекания смеси с нефелиновым сиенитом оптимальными являются температура 900 °С и длительность 0,5 часа. При таких параметрах коэффициент извлечения оксида Al достигает не менее 90%.

В процессе щелочной обработки использовался спёк, содержащий фтористые и алюминиевые соли, измельченные до размера частиц менее 0,1 мм. По данным исследований [235], при температуре 80 °С, соотношении твёрдой и жидкой фаз 1:4, концентрация каустической соды 70 г/л и продолжительности процесса выщелачивания 1 час, коэффициент извлечения оксида Al из алюминатно-фторидного спека составляет 90,8%.

На основании кинетических расчетов, проведенных авторами исследований [236], было установлено, что энергия активации процесса карбонизации алюмината натрия достигает значения 88,3 кДж/моль. Этот показатель свидетельствует о том, что процесс протекает в кинетической области, где скорость реакции определяется химическими превращениями, а не диффузионными ограничениями. Кроме того, в рамках той же работы [236] исследовалось совместное термическое воздействие на алюминийсодержащие компоненты в присутствии фтористых солей. Эксперименты проводились при температуре 600 °С и длительности обработки 60 минут. В результате было установлено, что содержание ключевых компонентов в конечном продукте превышает 99%, что подтверждает высокую эффективность предложенного метода термообработки.

Согласно результатам исследований по изучению кинетики спекания отходов ОАО «ТАЛКО» с глиноземсодержащими рудами авторами работ [237] выявлено, что энергия активации совместного спекания составляет 4,63 кДж/моль, что подтверждает протекание процесса в диффузионной области.

В работе [238] проведен расчет термодинамики процесса совместной переработки отходов производства спекательным способом с целью получения алюминийсодержащих солей. Согласно проведенным термодинамическим расчетам определены величины ΔH , ΔS и ΔG . Выявлено, что процесс совместной переработки отходов производства спекательным путем не протекает самопроизвольно, то есть при нормальных условиях. Исходя из этого, были проведены термодинамические расчёты в области температур от 600 до 900 °С. При температурах от 600 до 1000 °С энергия Гиббса постепенно

снижается, что подтверждает тенденцию реакции к образованию алюмината натрия.

Авторами работ [239, 240] исследован способ спекания сухой и влажной шихты, содержащей аргиллит, флюорит и ледяной осадок. Максимальный выход компонентов достигается при следующих массовых соотношениях:

$$m_c : m_{\text{суль.осадок}} : m_{\text{аргиллит}} : m_{\text{флюорит}} = 0,20:1,0:1,0:1,2,$$

В рамках данной технологии сухой способ спекания осуществлялся при температуре в диапазоне 900-920 °С, а продолжительность процесса составляла 60 минут. Это позволило достичь необходимых структурных и химических изменений в материале. Второй подход к спеканию предполагал проведение процесса в трубчатой печи в условиях влажной воздушной атмосферы. При этом температура поддерживалась в пределах 800-820 °С, а длительность обработки сокращалась до 8 минут. Такой режим обеспечил ускоренное протекание процесса при сохранении высокого качества конечного продукта. Оба метода демонстрируют различные технологические преимущества, что позволяет выбирать оптимальный вариант в зависимости от требуемых характеристик материала.

В соответствии с результатами сухого метода спекания, при котором использовалась муфельная печь, степень извлечения компонентов достигает до 88,9%, а при использовании мокрого способа степень извлечения компонентов составляет более 94%. Результаты рентгенофазового анализа показали, что в составе спека присутствует ряд ключевых соединений, включая алюминат натрия, двухкальциевый силикат, алюмосиликаты и фторид натрия. Кроме того, были обнаружены и другие фазы, которые играют важную роль в формировании структуры и свойств конечного продукта. Наличие алюмината натрия и двухкальциевого силиката свидетельствует о протекании реакций между исходными компонентами, а присутствие алюмосиликатов и фторида натрия указывает на сложный характер взаимодействий в системе. Полученные данные подтверждают эффективность процесса спекания и позволяют сделать выводы о его влиянии на фазовый состав материала.

Результаты, полученные с использованием дифференциально-термического анализатора, показали, что при взаимодействии сульфата натрия (Na_2SO_4) с углеродом происходит образование оксида натрия (Na_2O). Одновременно с этим наблюдается процесс обезвоживания аргиллита, который сопровождается его превращением в соединение алюминия и кремния ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Кроме того, в ходе реакции образуются фтористые соли, которые играют роль катализаторов, значительно ускоряя процесс плавления шихты. Эти данные подчеркивают сложный характер химических превращений, происходящих в системе, и их влияние на кинетику и эффективность процесса.

В исследовании, описанном в работе [241], была рассчитана кинетика процесса получения смеси криолита и глинозема путем спекания отходов производства ОАО «ТАЛКО» с использованием минерального сырья. Установлено, что энергия активации данного процесса составляет 80,5 кДж/моль. Это значение указывает на то, что процесс протекает в кинетической области, где скорость реакции определяется химическими превращениями, а не диффузионными ограничениями. Полученные результаты подтверждают эффективность предложенной технологии и ее применимость для переработки отходов с получением ценных продуктов, таких как криолит и глинозем.

1.8. Получение фторсодержащих солей из глиноземсодержащих руд

Технология получения фтористых солей приведена в работах [242, 243] сотрудников организации Амурского научного центра Дальневосточного отделения Российской Академии наук. Технология охватывает процессы взаимодействия бифторида аммония (NH_4HF_2) с глиноземсодержащими рудами и силикатами [244, 245]. Данная технология исследована на примере концентратов каолиновых глин месторождения «Чалган» (Амурская область, Магдагачинский район, п. Чалган) с высоким содержанием глинозема (более 34 масс. % Al_2O_3). Согласно авторам работы [246] утверждённые запасы каолиновых глин составляют 65,5 млн. т, (по прогнозам – 190 млн. т).

Фторидная технология переработки глиноземсодержащих руд проведена в две стадии. Согласно первой стадии, процесс термической обработки глиноземсодержащих руд с бифторидом аммония проводился в области температур от 170 до 200 °С. Полученный при термообработке порошкообразный продукт белого цвета состоит из аммониевого криолита $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ и кремнефтористого аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [247]. В соответствии со второй стадией полученный термообработанный спёк снова нагревается в области температур от 350 до 550 °С, при этом после сублимации летучих солей в остатке образуется фторид алюминия [248]. Согласно источнику [249] полученный фтористый алюминий соответствует нормативным требованиям ГОСТ 19181-78. В работе [250] исследована технология получения глинозёма способом спекания шихты в окислительной атмосфере и продувке влажным паром.

Для отделения кремнезёма из состава шихты кремнефторид аммония обрабатывается гидроксидом аммония при температуре 25-80 °С [251]. При дальнейшем промывании, фильтрации и сушке реакционной массы получили аморфный кремнезём, удельная поверхность которого составила 98 м²/г [252]. Отходящие газы при прокалке спёка можно повторно использовать в данной технологии, так как они в основном состоят из водяного пара, аммиака и фторида водорода.

В работе [253] представлена аппаратурно-технологическая схема комплексной переработки глиноземсодержащих руд с использованием фторидной технологии (см. рис. 1.4). Используя данную технологию, был исследован процесс фторирования золы углей Благовещенской ТЭЦ, содержание глинозема в которой составляет 21 масс. %. Предприятие в качестве сухого топлива в год использует 150 тыс. т. угля, что обусловило сбор более 3 млн. т. золы [254]. Фторирование золы было выполнено с использованием 25%-ного раствора гидрофторида аммония. Эксперименты проводились при температурах 25, 75 и 100 °С, а длительность процесса варьировалась от 30 до 450 минут. В ходе реакции кремнезем, содержащийся

в золе, переходит в раствор в форме кремнефторида аммония. Последующая обработка раствора гидроксидом аммония приводит к гидролизу кремнефторида аммония, в результате чего происходит осаждение белой сажи. Данный процесс описан в работах [255, 256] и подтверждает эффективность предложенного метода для выделения кремнезема и получения высококачественной белой сажи.

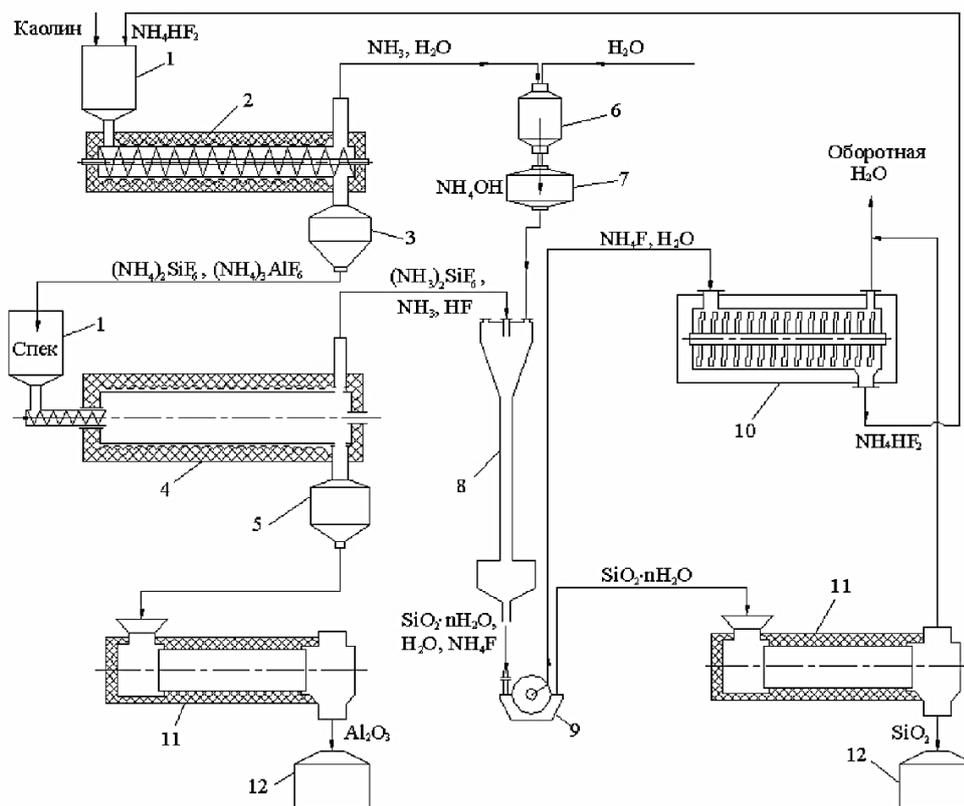


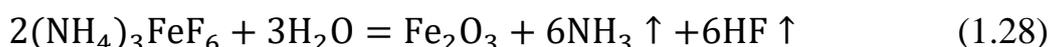
Рисунок 1.4 – Аппаратурно-технологическая схема комплексной переработки каолина фторидным способом

1 – бункер для загрузки сырья; 2 – реактор для термической обработки; 3 – бункер сырого продукта; 4 – вращающийся реактор; 5 – бункер для приёма готовой продукции; 6 – установка для поглощения аммиака и фторида водорода; 7 – коллектор для аммиачной воды; 8 – абсорбер; 9 – вакуумный фильтр; 10 – выпариватель-кристаллизатор; 11 – печь для термообработки глинозема и кремнегеля; 12 – бункер приема глинозема и белой сажи.

При изменении концентрации кремнефторида аммония с 3 до 33 % и температуры обработки с 25 до 80 °С имеется возможность получения

аморфного кремнезёма с удельной поверхностью от 93 до 507 м²/г. Также в таких условиях удельный объём пор белой сажи возрастает от 0,096 до 0,225 см³/г [257]. Для полной очистки аморфного кремнезёма от остаточного аммонийного криолита, его обрабатывают водой при pH = 6-6,5. Раствор аммонийного криолита обрабатывается гидроксидом аммония, что приводит к образованию гидроксида алюминия (гиббсита). Затем гиббсит подвергается термообработке, превращаясь в металлургический оксид алюминия, состоящий на 60-80% из гамма-модификации и на 20-40% из альфа-модификации. Авторами работы [258] из полученного глинозема с содержанием более 99 % Al₂O₃ произведен металлический алюминий марки А5 – А85 электролизом.

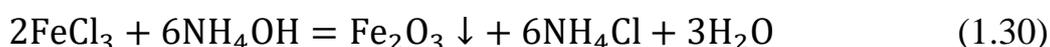
После отделения алюминийсодержащих солей, остаточная часть, содержащая гексафтороферрат аммония обрабатывалась термическим путём в присутствии влажного пара в области температур от 350 до 650 °С (реакция 1.28):



Для удаления не подвергавшегося пирогидролиту флюорита и фторида магния осадок подвергается солянокислотному разложению при температуре 50-60 °С и длительности 2-3 часа с получением хлорида железа (реакция 1.29):



Далее для получения чистого железоксидного пигмента хлорид железа перерабатывается с гидроксидом аммония при температуре 20-80 °С при pH = 7-8:



Таким образом при переработке золы углей гидрофторидом аммония в лабораторных условиях был получен ряд солей, в том числе кремнегель (степень извлечения 96%), глинозем (степень извлечения более 95%), и оксид железа (степень извлечения 94,7%). Также степени восстановления NH₄HF₂, NH₄OH и HCl составили более 90% [259].

В работе [260] исследован способ извлечения криолита из Al₂(SO₄)₃, который был получен при разложении серной кислотой алунигов Токмакского

месторождения (Таджикистан). Согласно исследованиям, сначала руду подвергали дегидратирующему обжигу при 650 °С и затем обработали 20 % раствором H_2SO_4 при температуре 100 °С. При фильтровании пульпы в твердой фазе выделился оксид кремния, а в жидкой части осталась смесь сульфатов алюминия, железа, калия, натрия и др.

На основании стехиометрических расчетов был проведен процесс обработки сульфатсодержащего раствора раствором фторида натрия. В результате этой реакции происходило осаждение криолита, что подтверждает эффективность метода для выделения целевого продукта. Данный подход позволяет контролировать процесс осаждения и обеспечивает высокую степень чистоты полученного криолита. При этом степень извлечения криолита достигла более 90%.

Также в работе авторов [261] представлен способ получения криолита из алюминисодержащего рудного сырья. Согласно результатам проведенных исследований, в качестве источника алюминия применялся берилловый концентрат, который подвергался совместному спеканию с карбонатами натрия и кальция. Образовавшийся спек последовательно сульфатировали серной кислотой. Полученный раствор, насыщенный сульфатами, обрабатывали гидроксидом аммония, в результате чего происходило осаждение смеси гидроксидов алюминия и бериллия. Затем смесь гидроксидов разделяли путем выщелачивания, в результате чего гидроксид бериллия отделялся от раствора алюмината натрия. Полученный раствор алюмината натрия далее обрабатывали плавиковой кислотой, что вызывало осаждение криолита. Этот процесс демонстрирует эффективность метода для разделения и выделения целевых соединений, а также получения криолита с высокой степенью чистоты.

1.9. Выводы по изучению литературы и выбор приоритетных направлений исследований

При изучении научной литературы, посвященной переработке высококремнистого алюминийсодержащего сырья, включающего нефелины,

каолины, алуниты и другие материалы, были рассмотрены потенциальные методы извлечения ценных продуктов, таких как коагулянты, криолит, гидроксид алюминия, а также глинозём для последующего производства металлического алюминия.

Анализ показал, что существующие технологии переработки такого сырья направлены на максимальное извлечение алюминиевых компонентов и сопутствующих полезных веществ. При этом особое внимание уделяется разработке методов, которые позволяют эффективно разделять кремнийсодержащие и алюминийсодержащие фазы, что является ключевым этапом для получения высококачественных продуктов.

Анализ литературных источников показывает, что для вовлечения в переработку низкокачественных алюминийсодержащих руд, распространённых на территории Республики Таджикистан, наибольший интерес представляют такие виды минерального сырья, как нефелиновые сиениты, сиаллитовые породы, алуниты и каолиновые глины. Указанные минералы выгодно отличаются благоприятным химическим составом, широким распространением и возможностью комплексного освоения, включая извлечение не только оксида алюминия, но и сопутствующих ценных компонентов – серы и других полезных элементов. Это делает их переработку технологически целесообразной и экономически привлекательной.

На основе анализа научных источников установлено, что в Таджикистане имеются значительные ресурсы алюминийсодержащего сырья промышленного значения. К числу перспективных участков относятся каолиновые месторождения «Зидди» (Варзобский район) и «Чашма-Санг» (Гиссар), а также мусковит-ставролитсодержащие сланцы Курговадского месторождения, расположенного в Дарвазском регионе. Эти объекты выделяются объёмом запасов и пригодностью для дальнейшей переработки.

Эти месторождения характеризуются удобным географическим расположением, легкодоступностью и значительными запасами сырья, что делает их экономически выгодными для организации производства глинозёма.

Благодаря своим свойствам и близости к инфраструктуре, они представляют собой перспективную ресурсную базу для развития алюминиевой промышленности.

Наличие действующего завода по выпуску серной кислоты в Яванском районе создаёт благоприятные условия для переработки местных низкосортных глинозёмсодержащих руд методом кислотного выщелачивания. Это позволяет получать сульфат алюминия – ценный промежуточный продукт, из которого далее можно синтезировать криолит и глинозём для нужд ОАО «ТАЛКО», а также гидроксид алюминия, востребованный в производстве коагулянтов и фторидов в ООО «ТАЛКО Кемикал».

В связи с вышеизложенным, были определены следующие приоритетные направления предстоящих исследовательских работ:

1. Исследование химического и минералогического состава сырья и продуктов переработки:

- Определение химического и минералогического состава каолиновых глин месторождений «Зидди» и «Чашма-Санг», мусковит-ставролитовых сланцев Курговадского месторождения и флотационного мусковитового концентрата.
- Проведение физико-химического анализа исходных, промежуточных и конечных продуктов переработки.

2. Оптимизация процессов обогащения и сульфатизации сырья:

- Определение оптимальных условий флотационного обогащения мусковит-ставролитовых сланцев Курговадского месторождения.
- Исследование влияния физико-химических факторов на процесс сульфатизации каолинитсодержащих глин и мусковит-ставролитсодержащих сланцев.
- Разработка и оптимизация методов водной обработки сульфатизированных спеков для получения сульфата алюминия и алюминия-калия (квасцы).

3. Исследование механизмов химических процессов:

- Изучение термодинамики, кинетики и механизма получения сульфата алюминия и алюмокалиевых квасцов сернокислотным методом, а также

фторида натрия – компонента синтеза криолита из смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот

- Анализ воздействия параметров известково-щелочной и щелочной переработки на выход $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ и последующие этапы получения $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

4. Совершенствование технологических подходов к синтезу алюминиевых и фторсодержащих соединений:

- Проведение комплексных исследований по термической и химической трансформации байерита с целью получения глинозёма, а также синтеза фторида алюминия и криолита.
- Установление оптимальных условий взаимодействия смеси кислот с NaOH для целенаправленного выделения NaF и осаждения кремнегеля.
- Разработка эффективной методики получения криолита, характеризующегося пониженным содержанием сульфатных примесей, путём взаимодействия фторидного раствора с сульфатом алюминия и алюмокалиевыми квасцами.

5. Разработка технологических схем переработки сырья:

- Разработка принципиальной и аппаратурно-технологической схемы комплексной переработки местного глинозёмсодержащего сырья и побочных продуктов химического производства с получением фторида натрия, аморфного кремнезёма, жидкого стекла, сульфата алюминия, алюмокалиевых квасцов, криолита и глинозёма.

6. Технико-экономическая оценка разработанных технологий:

- Анализ эффективности применения метода сульфатизации для глубокой переработки местных алюминийсодержащих минеральных ресурсов с целью извлечения целевых компонентов.
- Выполнение технико-экономической оценки инновационного процесса получения фторида натрия и аморфного диоксида кремния из побочных продуктов, образующихся при синтезе плавиковой кислоты.

ГЛАВА II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КАОЛИНОВЫХ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЗИДДИ» СПОСОБОМ СУЛЬФАТИЗАЦИИ

2.1. Геологические и физико-химические характеристики каолинитсодержащего сырья месторождения «Зидди»

Согласно результатам геологических исследований, проведенных на территории Республики Таджикистан, месторождение «Зидди» обладает значительными запасами полезных ископаемых. В частности, объем запасов угля на данном месторождении оценивается в 227 миллионов тонн, что делает его важным ресурсом для энергетической и промышленной отраслей. Кроме того, месторождение содержит более 50 миллионов тонн каолиновых глин, которые широко используются в производстве огнеупорных материалов, керамики, а также в качестве сырья для получения глинозёма. Благодаря сочетанию таких ценных ресурсов, Зиддинское месторождение играет ключевую роль в обеспечении страны углём, огнеупорными материалами и сырьём для алюминиевой промышленности, что подчеркивает его стратегическое значение для экономики Таджикистана. Угли месторождения «Зидди» и глинистая часть относятся к юрскому осадочному комплексу мезозойского отложения. На берегах реки Сангалът с двух сторон обнаружено месторождение протяженностью от двух до трёх километров. Запас угленосной толщи на левом берегу речки составляет 120м, а на правом – 50м.

В ходе исследований также были изучены угленосные разрезы карьеров, расположенных на южной стороне реки Сангалът, которые в настоящее время открыты для добычи угля. Протяжённость открытого участка месторождения превышает сорок метров, что делает его перспективным для дальнейшей разработки. С данного участка было послойно отобрано пятнадцать проб, включающих образцы глины и угля, которые впоследствии подверглись тщательному анализу.

Все отобранные пробы были подготовлены для лабораторных исследований: их измельчали с использованием лабораторной щековой дробилки, а затем дополнительно обрабатывали в шаровой мельнице до достижения размера частиц менее 0,05 мм. Такой подход обеспечил высокую точность последующего химического анализа.

После подготовки пробы были подвергнуты химическому анализу, который позволил определить их состав и свойства. Результаты анализа, включая данные по химическому составу проб глины, углистых пород и золы углей месторождения «Зидди», систематизированы и представлены в таблице 2.1. Эти данные имеют важное значение для оценки качества сырья и определения возможных направлений его использования в промышленности.

Таблица 2.1 – Химический состав технологических проб глинистых пород, угольной золы и углистых аргиллитов месторождения «Зидди».

№ п/п	Пробы	Содержание основных компонентов, масс. %						Сумма, масс. %
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	п.п.п.	
1.	Каолиновая глина	37,98	0,41	48,02	2,11	1,10	13,01	102,63
2.	Аргиллит	22,02	1,49	65,12	3,02	1,33	8,99	101,97
3.		23,99	4,98	56,03	1,71	0,79	10,01	97,51
4.		26,00	3,03	56,62	2,39	1,85	9,05	98,94
5.		28,99	1,04	57,98	2,01	1,20	6,90	98,12
6.	Алевролит	12,98	1,00	74,02	2,71	2,01	5,03	97,75
7.	крупнозернистый	9,02	0,71	82,75	1,08	0,73	3,22	97,51
8.	Алевролит	18,04	1,12	68,01	2,32	1,83	8,12	99,44
9.	мелкозернистый	17,36	2,34	73,06	2,13	1,16	4,33	100,38
10.		22,61	1,39	61,02	1,62	1,20	8,09	95,93
11.	Песчаник	7,02	0,69	85,02	0,91	0,59	3,41	97,64
12.	мелкозернистый	9,21	1,62	81,01	1,90	1,19	4,02	98,97

13.	Зола угля (16,0 масс. % пробы)	37,02	7,01	45,61	7,11	3,03	-	99,78
14.	Зола угля (36,9 масс. % пробы)	34,01	5,92	48,08	8,01	3,21	-	99,23
15.	Зола углистого аргиллита (76,0 масс. % пробы)	32,71	3,00	55,21	6,17	2,73	-	99,82

Для определения огнеупорности глины по химическому составу было применено уравнение Шуэна:

$$t^{\circ}\text{C} = \frac{360 + \% \text{Al}_2\text{O}_3 - (\% \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})}{0.228} \quad (2.1)$$

Рассчитанные значения огнеупорности каолинового сырья, углистых пород и золы угля приведены в табл.2.2.

Таблица 2.2 – Огнеупорность и химический состав прокалённых глинистых пород месторождения «Зидди»

№ п/п	Пробы	Содержание основных компонентов, масс. %						Огнеупо рность, °C
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Σ	
1.	Каолиновая глина	43,98	0,51	53,99	2,29	1,33	102,01	1769
2.	Аргиллит	23,99	2,01	70,97	3,02	1,51	101,5	1651
3.		28,01	3,39	62,02	1,79	0,87	96,08	1662
4.		28,05	3,20	61,01	2,81	1,75	96,82	1658
5.		31,21	1,11	62,09	2,23	1,31	97,95	1696
6.		Алевролит	14,01	1,02	76,98	2,73	2,05	96,79
7.	крупнозернистый	9,41	0,81	84,97	1,09	0,81	97,09	-/-

8.	Алеврит мелкозернистый	19,18	1,19	72,98	3,01	1,97	98,33	1628
9.		18,02	2,51	76,01	2,09	1,31	99,94	1633
10.		24,60	1,51	65,99	1,71	1,56	95,37	1658
11.	Песчаник мелкозернистый	7,02	0,81	88,02	0,83	0,55	97,23	не определ ено
12.	Зола угля (с зольностью 16,0 %)	37,01	6,81	46,04	7,61	2,52	99,99	16,61
13.	Зола угля (с зольностью 36 %)	34,10	5,52	48,01	7,96	3,22	98,81	16,51
14.	Зола углистого аргиллита (с зольностью 76,0 %)	31,98	2,65	54,98	6,33	2,75	98,69	16,71

Как следует из результатов проведённого химического анализа, глинистые породы месторождения «Зидди» классифицируются в зависимости от содержания оксида алюминия (Al_2O_3) в соответствии с требованиями ГОСТ 9169-75. Согласно этому стандарту, глинистые породы делятся на две основные категории:

1. **Полукислые глины** – содержание глинозёма (Al_2O_3) в них варьируется в пределах от 14 до 28 массовых процентов. Такие породы обладают умеренным содержанием алюминиевого компонента и могут использоваться в определённых промышленных процессах, где не требуется высокое содержание глинозёма.
2. **Основные глины** – содержание оксида алюминия в этих породах превышает 28 массовых процентов. Подобные глины считаются более ценным сырьём, так как высокое содержание глинозёма делает их пригодными для производства огнеупорных материалов, керамики и других продуктов, требующих повышенных качественных характеристик.

А по количеству оксида железа, к низким (масс. %) – не более 0,1 и к средним (масс. %) – до 3.

Таким образом, классификация глинистых пород на основе содержания оксида алюминия позволяет определить их потенциальное применение в различных отраслях промышленности, а также оценить их экономическую значимость для разработки месторождения.

Каолиновые глины Зиддинского месторождения, согласно исследованиям, характеризуются сухарным типом размокаемости, что свойственно таким породам, как алевролит, аргиллит и углистые аргиллиты. Это означает, что при контакте с водой такие глины не размягчаются полностью, а сохраняют свою структуру, что важно для их дальнейшей обработки и использования.

Для изучения свойств каолиновой породы её предварительно измельчали до размера частиц менее 0,5 мм. После этого образцы обрабатывались трёхпроцентным раствором соляной кислоты, что позволило выделить и очистить каолиновый компонент от примесей.

Далее проводилась дезинтеграция породы в воде, в результате которой из суспензии аргиллита были выделены фракции различных размеров:

- от 0,1 мм до 0,5 мм,
- от 0,05 мм до 0,1 мм,
- менее 0,01 мм.

Такое разделение на фракции позволяет более детально изучить физико-химические свойства каждой части породы и определить их возможное применение в промышленности. Например, более крупные фракции могут использоваться в производстве строительных материалов, а мелкие – в керамической или химической промышленности.

Максимальное содержание оксида алюминия в аргиллите составляет 24,05% (табл. 2.3).

Таблица 2.3 – Размер частиц пород Зиддинского месторождения после измельчения до 0,5 мм и обработки в 3%-ной соляной кислоте

№ п/п	Классификация породы	Фракция и выход, масс. %			Количества оксида Al, масс. %
		0,5-0,1 мм	0,1-0,05 мм	<0,01 мм	
1.	Аргиллит	7,1	47,1	46,1	24,06
2.	Алевролит крупнозернистый	65,6	16,1	18,6	13,76
		66,2	18,1	16,1	9,36
3.	Песчаник мелкозернистый	60,6	26,2	13,3	6,95

Согласно ГОСТу 9169-75, классификация глинистых пород по фракции позволяет выделить следующие особенности:

- Алевролиты, у которых менее 0,01 мм составляет около 30%, относятся к низкодисперсным породам. Это указывает на их относительно однородную структуру и меньшую способность к диспергированию.
- Аргиллиты, содержащие от 30 до 60% частиц размером менее 0,01 мм, классифицируются как грубодисперсные глины. Такие породы обладают более выраженной неоднородностью и могут использоваться в различных промышленных процессах, где требуется определённая степень дисперсности.

Результаты ситового обогащения песчаных пород показали, что они до 80% состоят из зёрен размером более 0,1 мм, основным компонентом которых является кварц. Содержание оксида кремния (SiO₂) в этих зёрнах достигает 98%, что делает их высококачественным сырьём для различных отраслей промышленности (см. таблицу 2.4).

Возможные области применения кварца:

1. Стекольная промышленность: кварц с высоким содержанием оксида кремния является основным сырьём для производства стекла, так как обеспечивает его прозрачность, прочность и термостойкость.

2. Фарфоро-керамическая промышленность: кварц используется в производстве фарфора, керамики и огнеупорных материалов, где он улучшает механические и термические свойства изделий.
3. Другие отрасли: кварц также может применяться в производстве строительных материалов, абразивов, фильтров и в химической промышленности.

Таблица 2.4 – Минералогический и фракционный состав глинистых пород Зиддинского месторождения

№ п/п	Тип горной породы	Размер частиц и их выход, масс. %		Размер фракций и их минералогический состав	
		> 0,1 мм	<0,1 мм	>0,1 мм	<0,1 мм
1.	Песчаник мелкозернистый	80	20	кварц > 95%	гидрослюда + каолин
2.	Алевролит крупнозернистый	76	24	кварц > 95%	гидрослюда + каолин

Таким образом, песчаные породы с высоким содержанием кварца представляют собой ценное сырьё, которое может быть эффективно использовано в стекольной и фарфоро-керамической отраслях, а также в других производствах, требующих материалов с высоким содержанием оксида кремния.

При проведении ситового разделения пород и наблюдении под микроскопом полученных фракций определено, что глинистые породы отощены естественным образом и пригодны в качестве сырья для получения полуокислых и шамотных огнеупорных материалов без обогащения.

По содержанию оксида алюминия (33-37%) углистые алевролиты и угольная зола рекомендуются к использованию в фарфоровой промышленности или как сырьё для получения глинозёма.

С восточной стороны месторождения «Зидди», из надугольного слоя аргиллитов, отобрана проба глины в количестве 0,3 т для проведения испытаний в составе огнеупорных кирпичей. Результат химического анализа отобранной партии глины показывает, что содержание глинозёма в ней составляет 26 – 28 масс. %.

Отобранную пробу подвергали измельчению с помощью щековой дробилки и шаровой мельницы. Полученную технологическую пробу просеивали через сито с размером отверстий 0,5 мм и увлажнили с целью получения глинистой массы.

После шихтовки полученной массы и шамотной крошки была получена опытная партия огнеупорных изделий. Данные опыты были проведены согласно требованиям ТУ 48-0126-24-2001 и ТИ 48-0126-87-02-05 на базе участка производства огнеупорных и строительных материалов ОАО «ТАЛКО».

Огнеупорные изделия составляли из каолиновой глины Зиддинского месторождения. Количество шамотной крошки в составе шихты составило 30%, а содержание глины 50%.

Изготовление экспериментальных кирпичей производилось полусухим способом на прессе с давлением 170 кгс/см² в специальной пресс-форме. Влажность исходной массы 8-10%. Было спрессовано сто штук кирпичей. Сушка производилась отходящим теплом туннельной печи в течение 5-6 суток при температуре 60-70 °С. Полученные сухие кирпичи подвергали обжигу при температуре 1200 °С в туннельной печи. Обожжённые готовые кирпичи имеют бежево-коричневый цвет, не имеют дефектов и по размеру соответствуют требованиям нормативных документов. Для определения физико-химических характеристик по ГОСТ 390-96 были отобраны шесть штук экспериментальных кирпичей. Контроль показателей качества проводился по методике для полукислых и шамотных огнеупорных изделий.

Экспериментальные кирпичи, приготовленные из глины Зиддинского месторождения, относятся к шамотным кирпичам марки ША, первой категории (табл. 2.5).

Таблица 2.5 – Физико-химические характеристики опытных образцов кирпича, изготовленных на основе глин месторождения «Зидди» с добавлением шамотной крошки

Показатели качества	Требования ГОСТ 390-96						Экспериментальные кирпичи с содержанием глины, масс. %	
	высшая категория качества			первая категория качества			30	50
	ША	ШБ	ПБ	ША	ШБ	ШВ		
Массовая доля Al_2O_3 (масс. %), не менее	33	30	-	30	28		42,22	33,55
Массовая доля SiO_2 (масс. %)	не регл.	не регл.	67-85	-			53,10	58,43
Огнеупорность, °С	1730	1670		1730	1670	1630	1714	1714
Пористость (%), не более:								
I – подгруппа:	23		21	24		-	25,2	20
II – подгруппа:	-		-	30		30	-	-
Предел прочности при сжатии (МПа), не менее								
I – подгруппы:	23		20	20	20	-	25,2	51,3
II – подгруппы:	-		-	15	13	13	-	-

Как видно из данной таблицы, процентное содержание оксида алюминия в составе термостойких кирпичей марки ША, первой категории составляет от

35 до 38%. Исходя из этого, их можно применять в качестве футеровочного материала цокольной части электролизёров алюминиевого производства.

Ввиду того, что содержание оксида алюминия в каолиновых глинах Зиддинского месторождения колеблется в пределах от 20 до 28 %, данный вид сырья представляет собой перспективный источник для получения глинозёма. Применяя метод водной деслемпивации (отмачивания) для переработки алюминийсодержащей породы из указанного месторождения, удалось получить обогащённый каолиновый концентрат, в котором массовая доля оксида алюминия достигает 36 %. При этом выход целевого продукта составляет до 80 % от исходного объема минерального сырья. [262, 263].

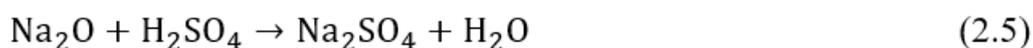
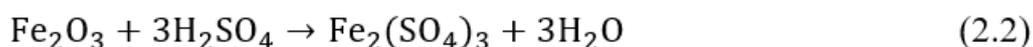
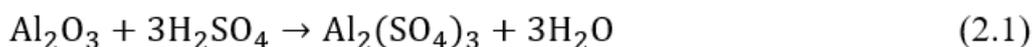
2.2. Термодинамика процесса переработки каолиновых глин методом сульфатизации

Основным сырьём для производства глинозёма являются высококачественные низкокремнистые бокситы, которые отсутствуют в Таджикистане, что обуславливает импорт данного сырья. Однако, перевозка глинозёмсодержащего сырья из-за рубежа требует значительных материальных затрат и ведёт к увеличению себестоимости получаемого продукта. Поэтому использование низкокачественного отечественного сырья, имеющего огромные запасы и доступность местоположения для добычи, даёт возможность реализовывать сернокислотную технологию производства глинозёма, учитывая, что в Республике Таджикистан функционирует предприятие по производству серной кислоты.

Перспектива селективного отделения труднорастворимого кремнезёма (SiO_2) от глинозёма (Al_2O_3) на начальной стадии процесса сульфатизации открывает новые возможности для разработки более эффективной технологической схемы переработки алюминиевого сырья с высоким содержанием кремния. Это особенно актуально для сырья с высоким содержанием кремнезёма, которое традиционно считается трудноперерабатываемым.

С целью научного обоснования процессов сульфатизации, а также разработки эффективной технологии получения сульфата алюминия, гидроксида алюминия и глинозема, был выполнен детальный расчет термодинамических параметров, связанных с переработкой каолиновых глин месторождения «Зидди». Проведенные исследования и расчеты позволят не только оптимизировать технологический процесс, но и достичь существенного экономического эффекта за счет рационального использования сырья и снижения энергетических затрат. Это, в свою очередь, открывает перспективы для внедрения более экономически выгодных и экологически устойчивых методов переработки каолиновых глин в промышленных масштабах.

При взаимодействии серной кислоты с составными компонентами каолиновых глин появляется возможность протекания следующих превращений:



Для подтверждения протекания данных химических реакций была изучена термодинамика процесса сульфатизации в области температур от 323 до 573К, а также были рассчитаны константы равновесий реакций и свободная энергия Гиббса.

По уравнению Кирхгоффа проведен расчёт значений энтальпии для указанных реакций (см. табл. 2.6).

Анализ данных из таблиц 2.6 и 2.7, отражающих изменения теплоёмкости и энтальпии реакций при различных температурах, показывает аналогичное влияние температуры на эти термодинамические параметры.

Таблица 2.6 – Зависимость значений энтальпии от температуры (по уравнению Кирхгоффа)

№ р-я	Коэффициент уравнения $C_p = f(T)$, Дж/моль			Расчёт энтальпии (ΔH) по уравнению Кирхгофа, кДж/моль					
	a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^{-5}$	332К	373К	423К	473К	523К	573К
2.1	-75,26	81,84	-76,3	-4922,42	-4924,76	-4926,89	-4928,82	-4930,55	-4932,07
2.2	-424,14	-40	13,9	-4933,01	-4954,91	-4976,92	-4999,02	-5021,22	-5043,52
2.3	-88,42	0,104	7,28	-234,58	-237,18	-239,51	-241,58	-243,39	-244,93
2.4	-55,26	3,43	6,52	-108,73	-111,43	-114,13	-116,81	-119,49	-122,16
2.5	-109,6	10,21	0,33	-401,60	-406,90	-412,19	-417,44	-422,67	-427,88
2.6	-55,23	83,49	-17,49	-516,53	-517,84	-518,94	-519,83	-520,51	-520,98

Это сходство подтверждает корректность выбора возможных химических реакций, протекающих в процессе сульфатизации. Наблюдаемая согласованность изменений теплоёмкости и энтальпии при различных температурах свидетельствует о том, что выбранные реакции термодинамически обоснованы и соответствуют ожидаемым физико-химическим закономерностям. Таким образом, проведенный анализ подтверждает правильность методологического подхода к исследованию процессов сульфатизации и позволяет сделать вывод о надежности полученных данных для дальнейшего применения в технологических разработках.

Термодинамические расчёты, проведённые для различных температурных интервалов (табл. 2.7), показывают, что значения энергии Гиббса оказываются отрицательными, что подтверждает самопроизвольность процесса сульфатизации с образованием сернокислого алюминия (реакция 2.1.).

Таблица 2.7 – Значения термодинамических характеристик реакций, которые протекают при сульфатизации

№ реакции	T = 298 К			T=323 К	T=373 К	T=423К	T=473К	T=523К	T=573К
	-ΔH, кДж МОЛЬ	ΔS, кДж МОЛЬ	ΔG кДж/ МОЛЬ	ΔG, кДж/ МОЛЬ	ΔG, кДж/ МОЛЬ	ΔG, кДж/ МОЛЬ	ΔG, кДж/ МОЛЬ	ΔG, кДж/ МОЛЬ	ΔG, кДж/ МОЛЬ
2.1	-53,38	0,288	-139,2	-146,4	-160,8	-175,2	-189,6	-204,0	-218,4
2.2	-54,28	0,2883	-140,19	-147,4	-161,8	-176,2	-190,6	-205,0	-219,4
2.3	-233,19	0,0987	-242,6	-245,0	-250,0	254,9	-259,8	-264,8	-269,74
2.4	-107,38	0,0967	-136,19	-138,6	-143,4	-148,3	-153,1	-157,9	-162,7
2.5	-398,94	0,1084	-431,24	-433,9	-439,3	-444,7	-450,2	-455,6	-461,0
2.6	-515,8	0,11164	-549,05	-551,8	-557,4	-563,0	-568,6	-574,1	-579,7

Как показывают данные, приведённые в таблице 2.7, изменения энергии Гиббса для первой и второй реакций имеют отрицательные значения. Это указывает на то, что данные реакции протекают самопроизвольно при стандартных условиях. С увеличением температуры наблюдается постепенное снижение тепловых эффектов этих реакций, что свидетельствует о снижении их энергетической активности. Данное поведение термодинамических характеристик подтверждает, что процесс сульфатизации остаётся термодинамически целесообразным и стабильным при повышении температуры. Это также подчеркивает необходимость учета температурных условий для оптимизации процесса и обеспечения максимальной эффективности сульфатизации.

В процессе исследования были выявлены зависимости изменения энергии Гиббса (ΔG^0) от температуры в пределах от 298 К до 573 К. Анализ проводился при температурах 298, 323, 373, 423, 473, 523 и 573 К, что позволило получить детальную картину влияния температурных изменений на термодинамические характеристики процесса. Полученные данные представлены графически на

рисунке 2.1, где наглядно показано, как изменяется энергия Гиббса при повышении температуры.

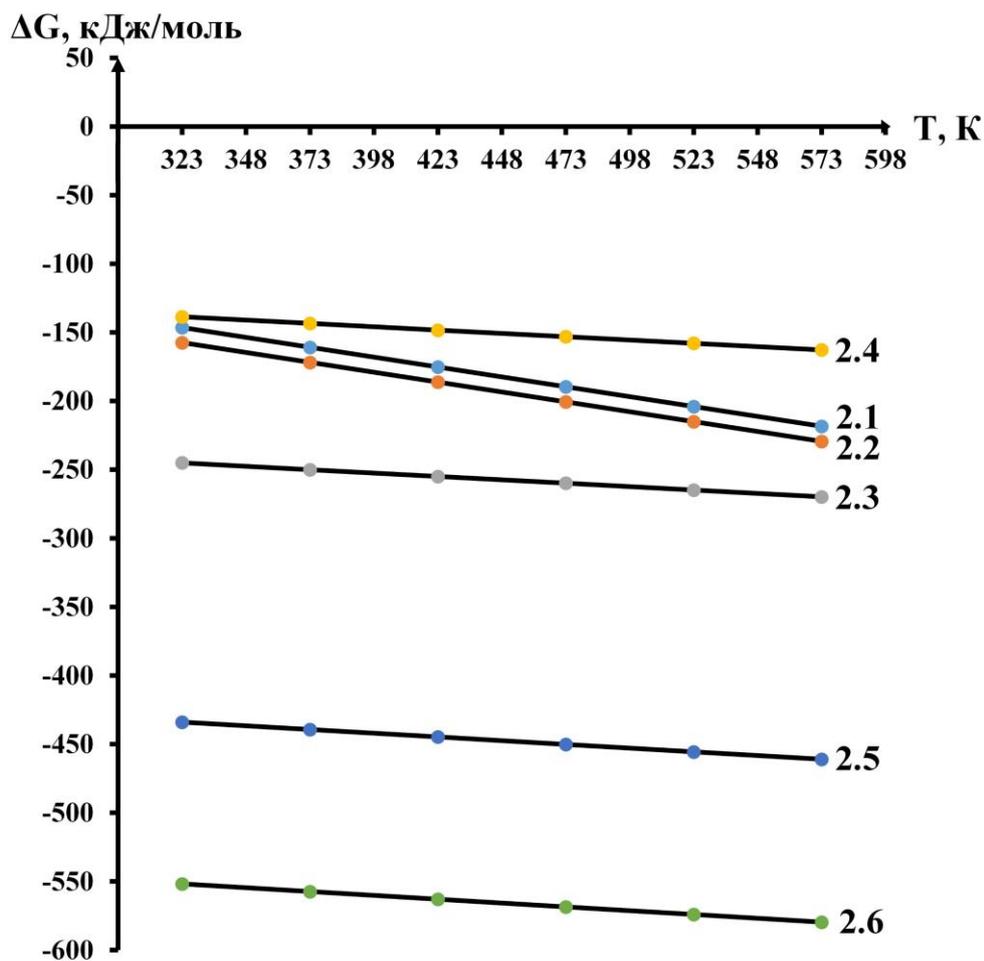


Рисунок 2.1 – Зависимость изменения свободной энергии Гиббса реакций (2.1-2.6) от температуры

Из рисунка 2.1 видно, что при увеличении температуры сульфатизации значения изменений энергии Гиббса протекающих реакций отрицательны и плавно уменьшаются.

Эти зависимости имеют важное значение для понимания термодинамической устойчивости и самопроизвольности протекания реакций в изучаемом температурном диапазоне. Результаты исследования позволяют сделать выводы о влиянии температуры на энергетические параметры процесса и могут быть использованы для дальнейшей оптимизации технологических условий.

Исходя из этого, полученные данные при термодинамических расчётах процесса сульфатизации каолиновых глин свидетельствуют о том, что почти все представленные реакции протекают в области температур от 323 до 573К.

2.3. Переработка прокаленных каолиновых глин месторождения «Зидди» способом сульфатизации и водная обработка сульфатизированного спека

В Таджикистане, в городе Яван, был создан мощный промышленный кластер, включающий заводы по производству криолита и фтористого алюминия. Кроме того, в этом регионе было построено предприятие по выпуску серной кислоты с производственной мощностью до 130 тысяч тонн в год. Это создало уникальные условия для решения актуальных задач в области переработки минерального сырья. В частности, появилась возможность организовать переработку каолиновых глин серноокислотным способом непосредственно в рамках одного промышленного комплекса. Такой подход позволяет не только оптимизировать производственные процессы, но и получать ценные продукты, такие как соли алюминия и глинозём, что способствует развитию химической промышленности региона и повышению его экономической эффективности.

В качестве исходных материалов для сульфатизации была использована каолиновая глина месторождения «Зидди», химический состав которой приведен на табл. 2.8.

Таблица 2.8 – Средний химический состав каолиновых глин месторождения «Зидди»

Содержание компонентов, масс. %							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	П.П.П.
65,4	21,4	3,2	1,8	0,8	0,6	0,7	5,9

Согласно рентгенофазовым анализам, породообразующими минералами каолиновых глин месторождения «Зидди» являются каолинит, магнетит и кварц.

В результате реакции исходного каолина с серной кислотой концентрацией 85-90%, применяемой в количестве 90-100% от стехиометрической нормы, при температуре сульфатизации 180-200 °С и длительности процесса 50-60 минут, степень извлечения оксида Al составила 55%.

Из литературных источников известно, что до сих пор не существует единого мнения относительно последовательности химических превращений, происходящих при обжиге каолинов, несмотря на значительное количество исследований, посвященных этой теме. Некоторые ученые придерживаются точки зрения, что в температурном диапазоне 500–600 °С происходит разрушение молекулы каолинита, сопровождающееся выделением гидроксильной воды. В результате этого процесса образуется смесь аморфных оксидов алюминия (Al_2O_3) и кремния (SiO_2).

Согласно данным, представленным в научной литературе, существует альтернативная точка зрения на процессы, происходящие при обжиге каолинов. Некоторые исследователи утверждают, что в результате термической обработки каолинита образуется метакаолинит ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). При этом отмечается, что при температуре около 930 °С метакаолинит подвергается распаду с образованием γ -глинозёма (Al_2O_3) и кремнезёма (SiO_2). При дальнейшем повышении температуры выше 900 °С начинаются процессы кристаллизации, приводящие к образованию таких минералов, как силлиманит или муллит, которые являются устойчивыми высокотемпературными фазами.

Однако механизмы и детали этих превращений остаются предметом дискуссий, что подчеркивает сложность и многогранность процессов, происходящих при термической обработке каолинов. Это делает данную область исследований актуальной и требующей дальнейшего изучения для разработки единой научной концепции.

В рамках дальнейшего исследования была проанализирована зависимость извлечения глинозёма от температуры и времени дегидратирующего обжига каолиновых глин из месторождения «Зидди». Результаты проведённых экспериментов приведены на рисунке 2.2.

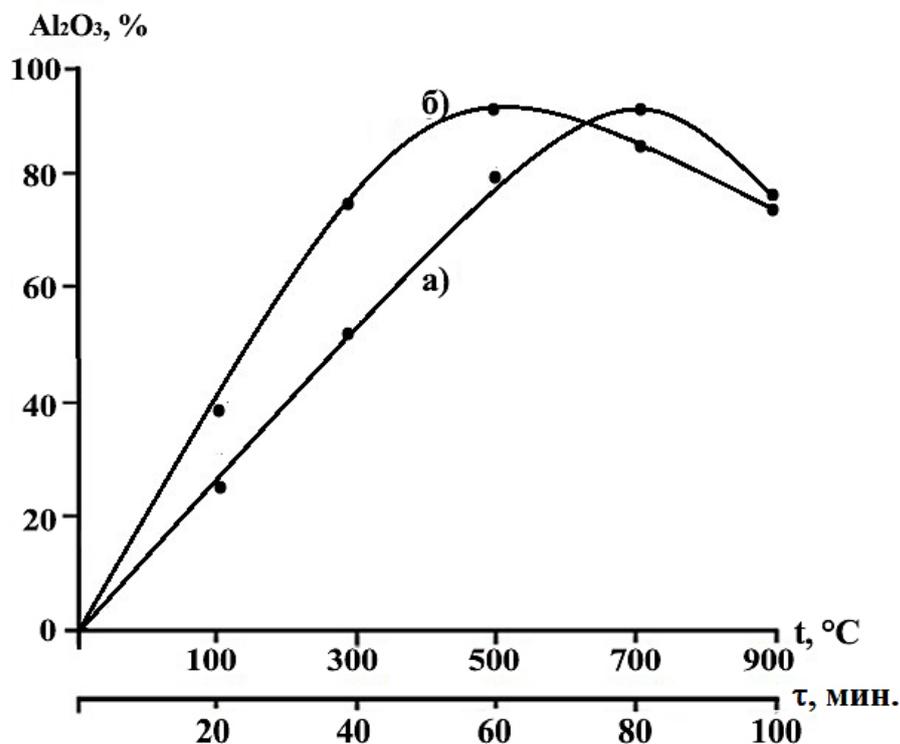
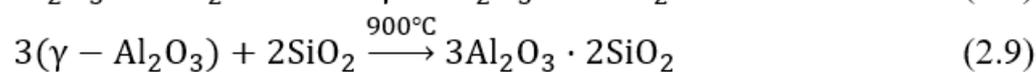
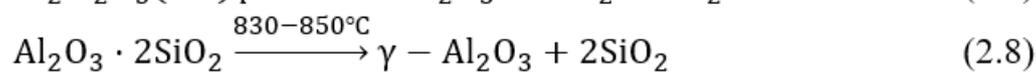
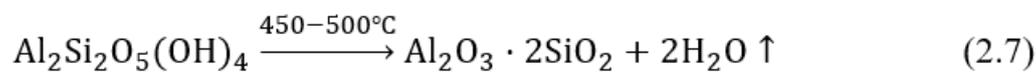


Рисунок 2.2 – Влияние температуры (а) и времени процесса (б) на степень извлечения глинозёма при дегидратирующем обжиге каолиновых глин

При дегидратирующем обжиге каолиновых глин возможно протекание следующих превращений:



В результате проведённых исследований (рис. 2.2) выяснилось, что при повышении температуры прокаливания до 700 °С происходит удаление конституционной воды по реакции (2.7) и степень извлечения глинозёма при сульфатизации достигает 90 %.

При дальнейшем повышении температуры наблюдается снижение

степени извлечения глинозёма: при 800 °С – 80%, а при 900 °С – 73,18% (рис. 2.2а). На наш взгляд, это связано с образованием при 850 °С небольшого количества α - Al_2O_3 и при 900 °С – муллита, трудно растворимых в кислоте (по реакциям 2.8 и 2.9).

Изучение воздействия температуры сульфатизации каолинитсодержащих глин с H_2SO_4 в диапазоне от 140 до 220 °С при стехиометрическом соотношении компонентов в шихте (рис. 2.3а) показало, что при повышении температуры до 190 °С степень извлечения Al_2O_3 достигает 90,12%.

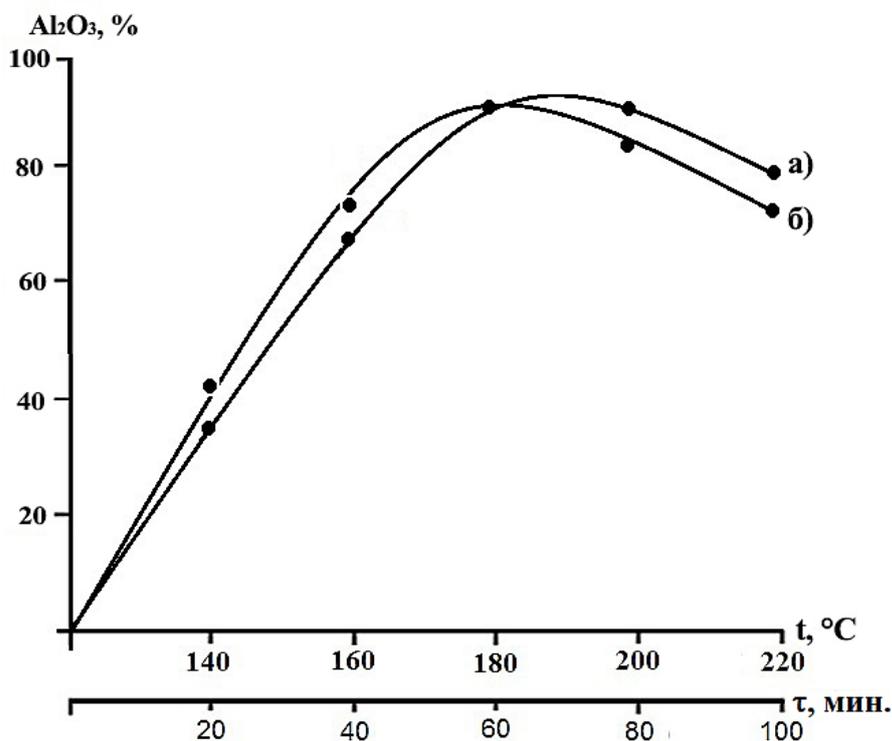


Рисунок 2.3 – Влияние температуры (а) и продолжительности процесса (б) на степень извлечения Al_2O_3 при сульфатизации глин серной кислотой

Дальнейшее повышение температуры выше 200 °С приводит к заметному снижению степени извлечения глинозёма. Это явление объясняется тем, что при таких температурах начинается разложение серной кислоты (H_2SO_4), которая играет ключевую роль в процессе переработки каолинов. Разложение серной кислоты приводит к уменьшению её концентрации в системе, что, в свою очередь, снижает эффективность взаимодействия кислоты с компонентами каолинов и, как следствие, уменьшает выход глинозёма.

Изучена зависимость степени извлечения глинозёма от продолжительности процесса, которая представлена на рис. 2.3б. Из анализа, представленного на рис. 2.3б, можно заключить, что при продолжительности процесса сульфатизации в 60 минут степень извлечения глинозёма достигает 90,13%. Однако, при увеличении времени реакции наблюдается снижение этой величины, что связано, по всей видимости, с испарением и разложением серной кислоты.

Влияние концентрации серной кислоты на извлечение Al_2O_3 при сульфатизации каолиновых глин показано на рис. 2.4а.

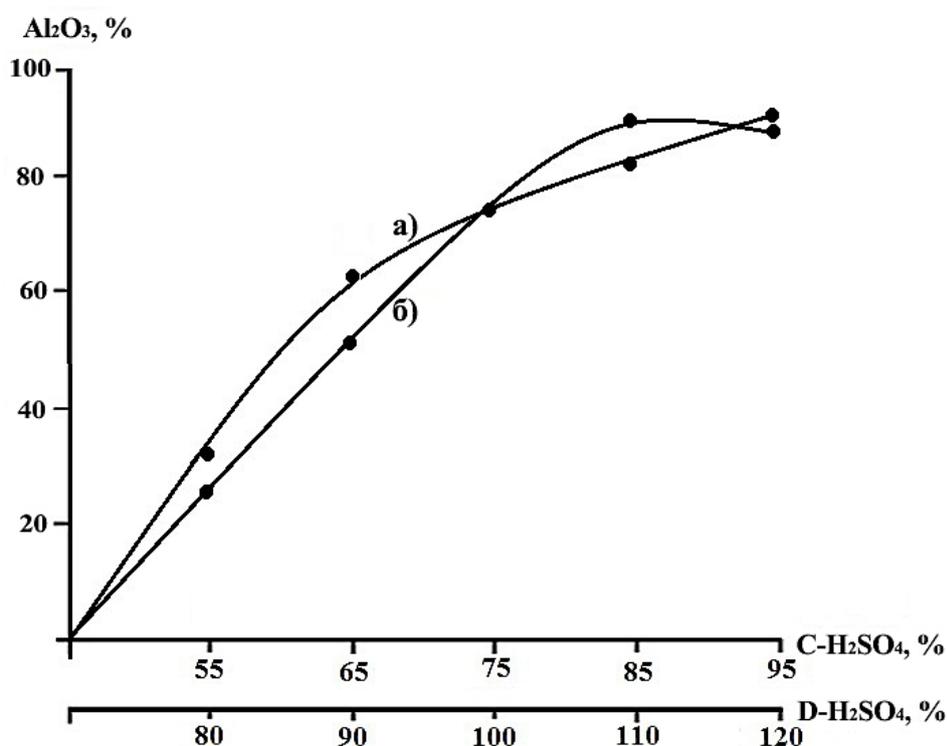


Рисунок 2.4 – Зависимость степени извлечения глинозёма из каолиновых глин от концентрации (а) и дозировки серной кислоты (б)

С увеличением концентрации кислоты с 55 до 95% степень извлечения оксида Al увеличивается с 25,4 до 90,3%.

Особую роль на степень извлечения глинозёма при сульфатизации каолиновых глин оказывает дозировка серной кислоты (рис. 2.4б). Максимальное извлечение Al_2O_3 (90,2%) наблюдается при дозировке H_2SO_4 в количестве 110% от стехиометрии.

На основании проведенных экспериментальных исследований были определены оптимальные параметры процесса переработки каолиновых глин с использованием серной кислоты. К ним относятся:

1. **Температура дегидратирующего обжига:** 500-700 °С. В этом температурном диапазоне происходит эффективное удаление гидроксильных групп из структуры каолинита, что способствует повышению реакционной способности сырья.
2. **Продолжительность обжига:** 60 минут. Данное время обеспечивает практически полное протекание процессов дегидратации и подготовку каолинов к последующей сульфатизации.
3. **Температура сульфатизации:** 180-220 °С. При этих температурах достигается максимальная эффективность взаимодействия каолинов с серной кислотой с незначительным её разложением.
4. **Продолжительность сульфатизации:** 60 минут. Оптимальное время для завершения реакции сульфатизации и достижения высокого выхода целевых продуктов.
5. **Концентрация серной кислоты (H₂SO₄):** 98%. Использование высококонцентрированной кислоты обеспечивает интенсивное протекание химических реакций.
6. **Дозировка серной кислоты:** 110% от стехиометрического количества. Небольшой избыток кислоты гарантирует полноту протекания реакции и компенсирует возможные потери.

При соблюдении указанных условий достигается высокая степень извлечения глинозёма – 90,3%. Эти параметры могут быть использованы для разработки технологических решений и оптимизации промышленных процессов переработки каолиновых глин.

При исследовании процесса сульфатизации каолиновых глин серной кислотой был проведён РФА исходных и конечных продуктов реакции, результаты которых представлены на рис.2.5.

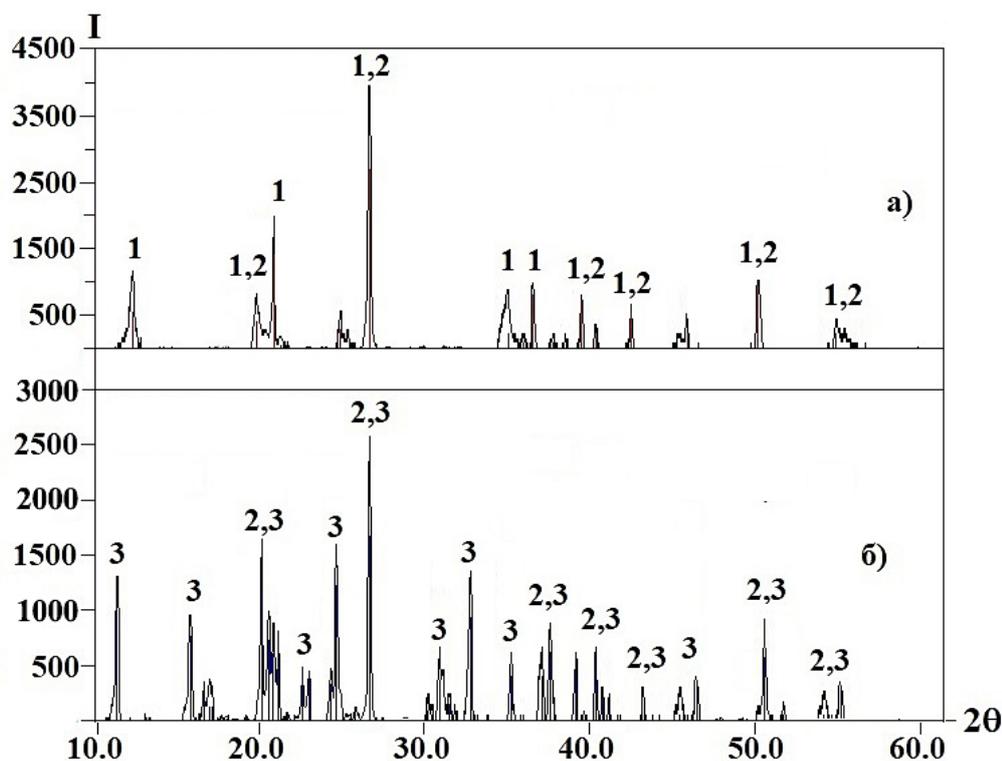


Рисунок 2.5 – Рентгенограммы: исходного каолина (а) и спека каолина с серной кислотой при оптимальных условиях (б):

1-каолинит ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$); 2-кварц (SiO_2); 3-алуноген ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)

Как видно из рентгенограммы 2.5а, основные линии составляют минералы каолинит и кварц. После сульфатизации каолиновых глин серной кислотой появляются новые линии (рис. 2.5б), характерные для алуногена ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$), что указывает на полноту протекания химических процессов.

С целью отделения сернокислого алюминия был изучен процесс водной обработки сульфатизированного спека (см. рис. 2.6). При водной обработке основными влияющими факторами являются температура растворения, длительность процесса и соотношение твёрдой и жидкой фаз.

На рисунке 2.6а показано, что максимальная степень извлечения сульфата алюминия (переведённого на глинозём) составляет 90,01% при температуре 90 °С. При дальнейшем повышении температуры степень извлечения глинозёма не изменяется. В этом технологическом процессе продолжительность реакции и соотношение Т:Ж оставались постоянными.

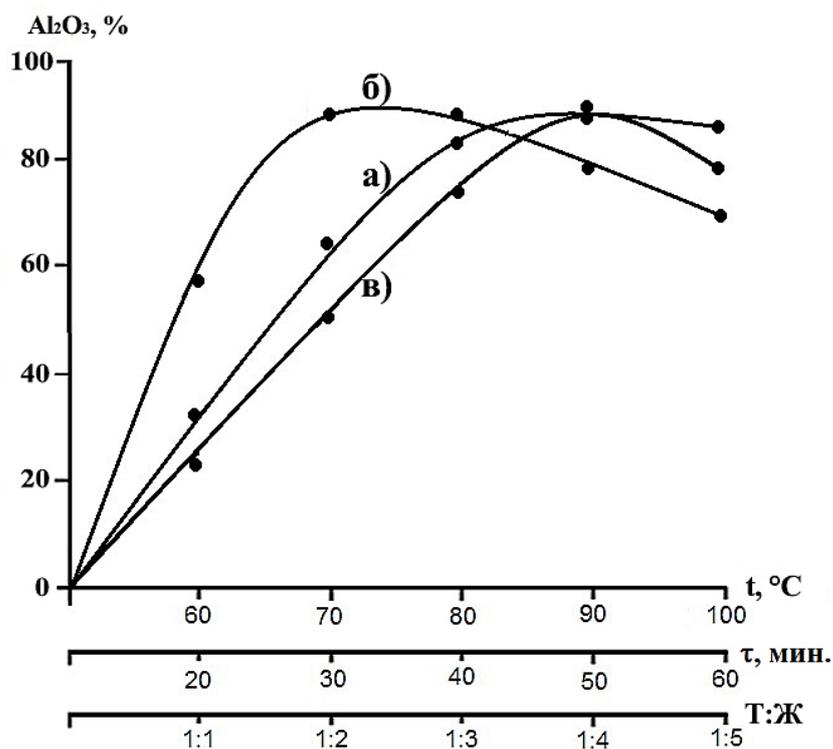


Рисунок 2.6 – Зависимость степени выхода глинозёма от температуры (а), длительности процесса (б) и соотношения Т:Ж (в)

Влияние продолжительности процесса было также исследовано, и результаты представлены на рисунке 2.6б. Из графика видно, что при продолжительности процесса 30 минут степень извлечения глинозёма достигает более 90,05%.

Что касается оптимального соотношения твёрдой фазы к жидкой, представленного на рисунке 2.6в, то максимальная степень извлечения глинозёма (90,03%) была получена при соотношении Т:Ж = 1:4.

Процесс сульфатизации каолинитсодержащих глин серной кислотой приводит к образованию солей сульфата алюминия, которые применяются в качестве коагулянта для очистки питьевой воды. После этого полученный раствор обрабатывают известково-щелочной смесью, а гидроксид алюминия подвергается переработке по традиционной технологии Байера для получения оксида алюминия. Этот продукт служит исходным сырьём для производства криолита, фтористого алюминия и глинозёма.

2.4. Сульфатизация исходных каолиновых глин месторождения «Зидди» и водная обработка сульфатизированного спека

Для проведения исследований по сульфатизации каолиновых глин использовали собранную лабораторную установку, обеспечивающую полноту взаимодействия серной кислоты с пробой при минимальных потерях кислоты (рис. 2.7). Расход серной кислоты определяли по стехиометрическому расчёту.

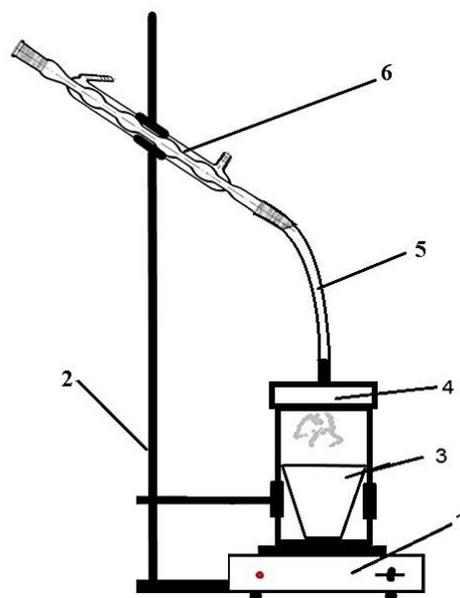


Рисунок 2.7 – Лабораторная установка для проведения сульфатизации
1-электрический нагреватель; 2-штатив; 3-фарфоровый тигель; 4-реактор; 5-соединитель; 6-обратный холодильник.

В процессе проведённых исследований установлено, что степень извлечения оксида алюминия из каолинитсодержащего сырья существенно зависит от совокупности технологических параметров, оказывающих влияние на эффективность процесса сульфатизации. К числу определяющих факторов относятся температура обработки, продолжительность взаимодействия глины с реагентом, а также концентрация и расход серной кислоты. Взаимосвязь между этими параметрами и выходом глинозёма была подтверждена экспериментально. Результаты лабораторных испытаний, иллюстрирующие влияние указанных факторов на эффективность извлечения алюминия, приведены в графической форме на рисунках 2.8 и 2.9.

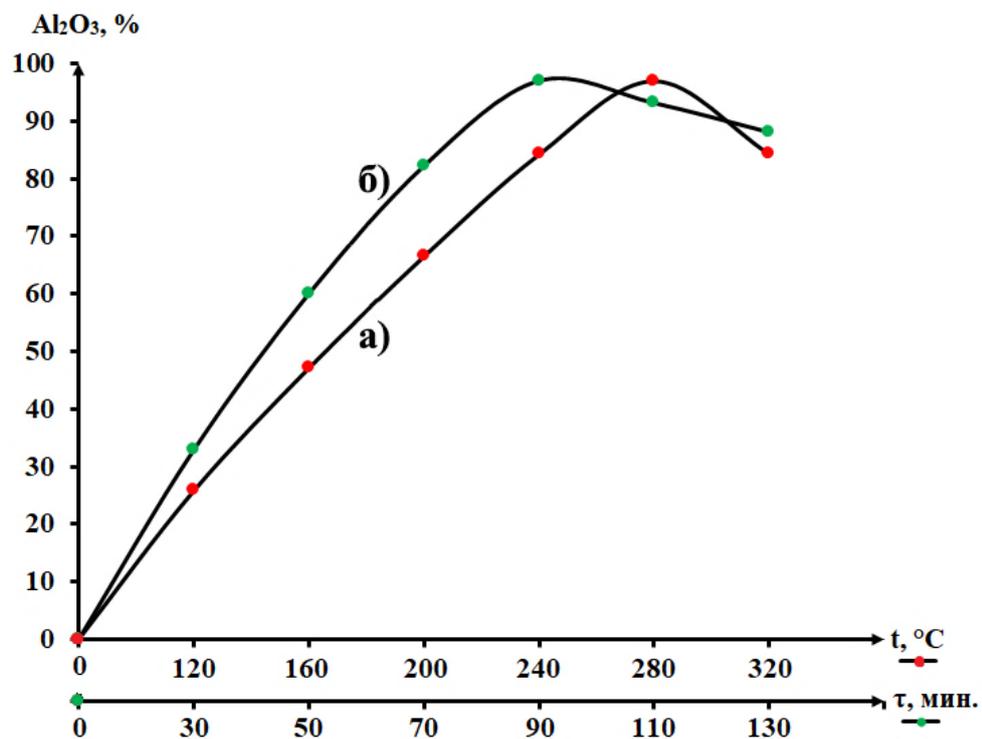


Рисунок 2.8 – Влияние температурного режима (а) и времени протекания процесса (б) на степень извлечения глинозёма из глин

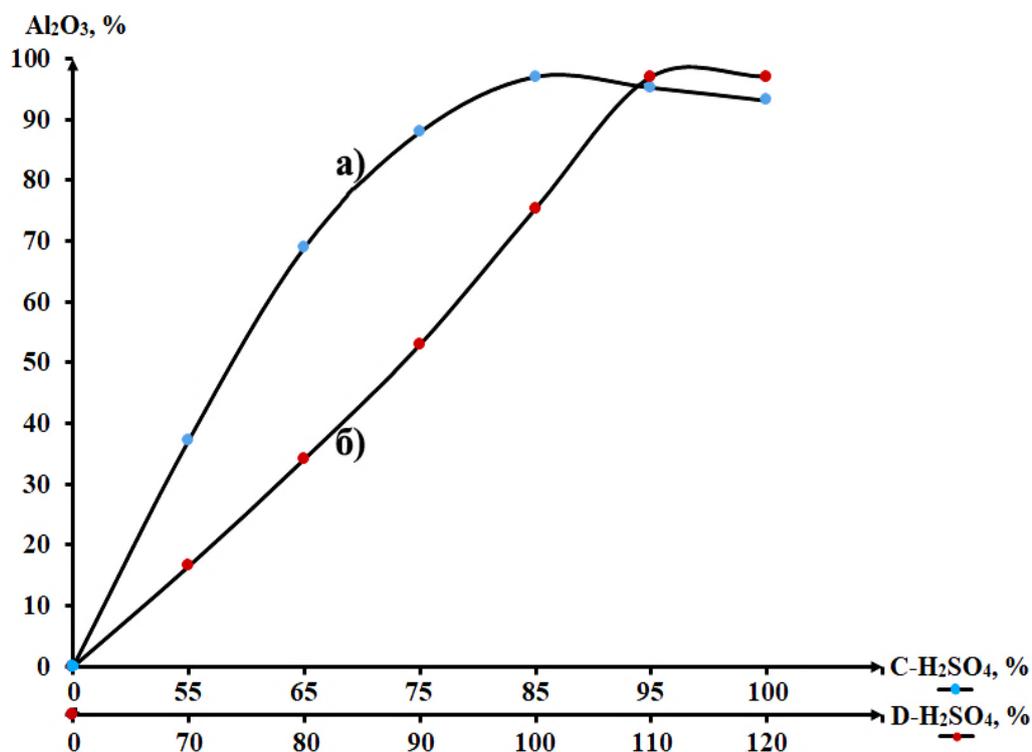


Рисунок 2.9 – Влияние концентрации серной кислоты (а), а также её расхода по отношению к массе сырья (б) на эффективность извлечения глинозёма из глин

В результате проведённых экспериментальных исследований, представленных на рисунках 2.8 и 2.9, были определены оптимальные параметры процесса сульфатизации каолиновых глин серной кислотой. К ним относятся:

- Температура сульфатизации: 280 °С.
- Продолжительность процесса: 90 минут.
- Дозировка серной кислоты: 110% от стехиометрического количества.
- Концентрация серной кислоты (H_2SO_4): 95%.

Соблюдение указанных параметров позволяет достичь высокой степени извлечения глинозёма и других целевых продуктов, что делает процесс технологически и экономически целесообразным.

По традиционной технологии Байера из образовавшегося сульфатизированного спека можно получить глинозём, при этом степень извлечения глинозёма достигает более 97%.

Для установления достоверности результатов, полученных при сульфатизации каолиновых глин, был проведен рентгенофазовый анализ исходного сырья (рис. 2.10) и полученного спека (рис. 2.11).

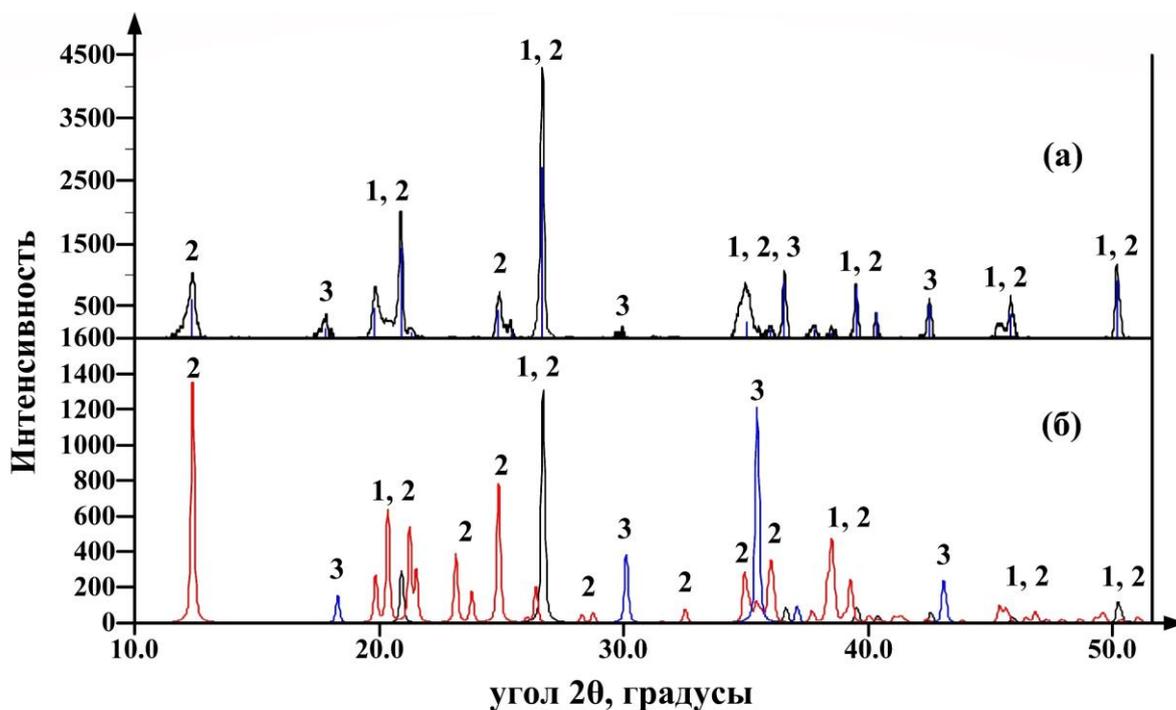


Рисунок 2.10 – Рентгенограмма исходной каолиновой глины месторождения «Зидди» (а) и стандартного эталона (б):

1 – кварц (SiO_2); 2 – каолинит ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$); 3 – магнетит (Fe_3O_4)

На основании данных рентгеноструктурного анализа (рис. 2.10а) установлено, что основные дифракционные пики соответствуют следующим минералогическим фазам: кварцу (PDF 86-1629), каолиниту (PDF 80-885) и магнетиту (PDF 85-1436), что также подтверждается спектром, приведённым на рис. 2.10б.

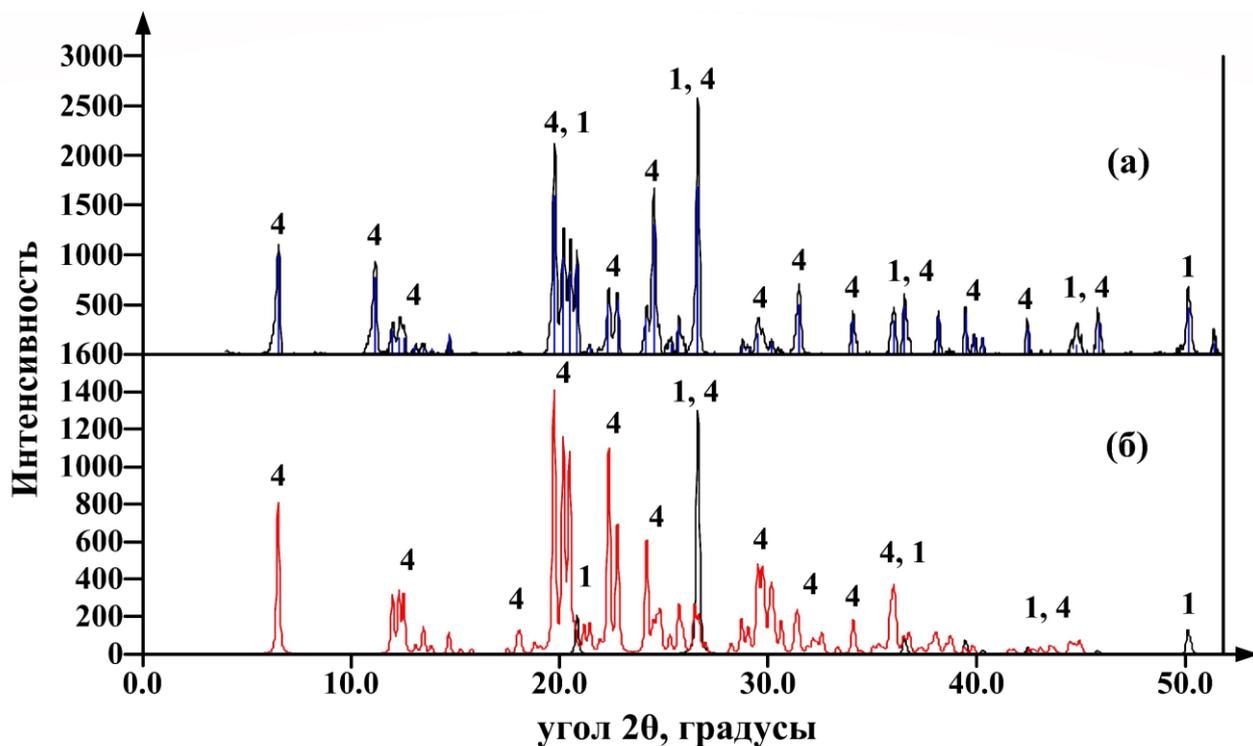


Рисунок 2.11 – Рентгенограмма сульфатизированного спёка (а) и стандартного эталона (б):

1 – кварц (SiO_2); 4 – алуноген ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)

Из рентгенограммы (рис. 2.11) видно, что после сульфатизации каолиновых глин серной кислотой появляются новые линии (рис. 2.11а), которые характерны для алуногена (номер по картотеке PDF 26-1010), что указывает на полноту протекания химических процессов. Так как содержание железа в составе каолиновых глин месторождения «Зидди» незначительно (3,2 %) и в оптимальных параметрах степень извлечения сульфата железа достигает не более чем 60%, то линии относящихся к соединениям сульфата железа не обнаруживаются.

С целью отделения сернокислого алюминия была изучена водная обработка спека. Исследование процесса водной обработки проводилось в термостатированном реакторе с мешалкой при заданных условиях. Полученная в результате водной обработки пульпа подвергалась фильтрации, и концентрация растворимых солей в фильтрате определялась по известной методике. На рисунке 2.12 представлены графики, иллюстрирующие, как температура, длительность обработки и соотношение твёрдой и жидкой фаз (Т:Ж) воздействуют на эффективность извлечения сульфата алюминия. Эти зависимости позволяют наглядно оценить роль каждого из параметров в оптимизации технологического процесса. Анализ данных, представленных на графике, помогает определить оптимальные условия для достижения максимальной эффективности извлечения сульфата алюминия при водной обработке. Эти параметры могут быть использованы для оптимизации технологического процесса и повышения его экономической целесообразности.

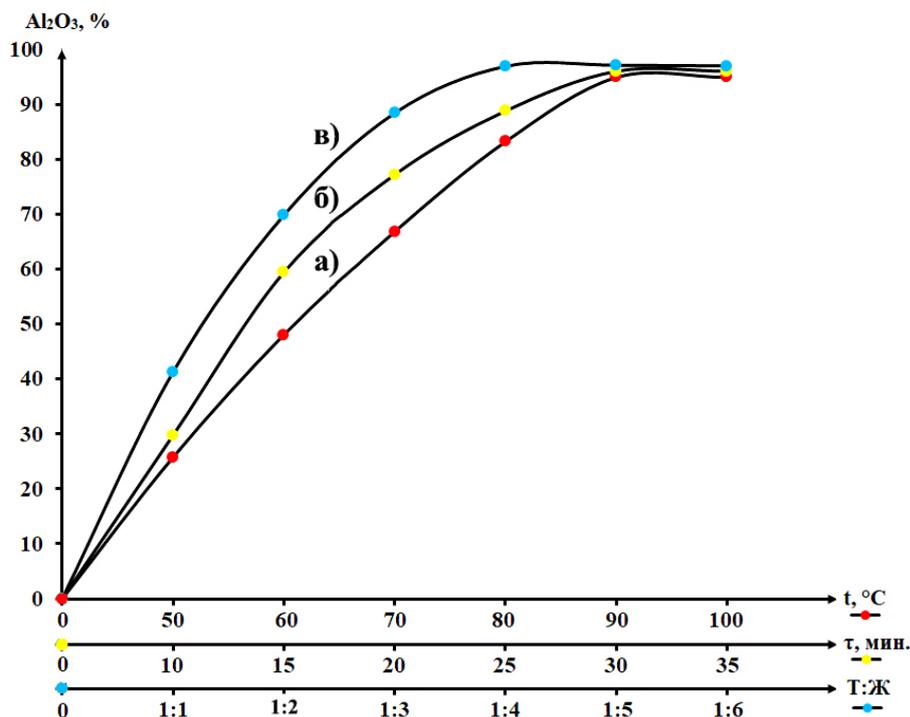


Рисунок 2.12 – Влияние температуры (а), времени обработки (б) и соотношения твёрдой и жидкой фаз (в) на степень извлечения глинозёма.

Анализ графика на рис. 2.12а показывает, что повышение температуры обработки в диапазоне от 50 до 90 °C сопровождается существенным ростом

степени извлечения глинозёма – от 25,0 до 97,7%. Также из рис. 2.12б видно, что максимальная степень извлечения сульфата алюминия (в пересчёте на глинозём) достигает более 97% при продолжительности обработки 30 мин. При этом неизменными параметрами являлись: температура – 90 °С и соотношение Т:Ж – 1:4. Установлено, что наивысший уровень извлечения глинозёма (98%) наблюдается при соотношении твёрдой фазы к жидкой (Т:Ж) 1:4 (рис. 2.12в).

Для подтверждения протекания процесса водной обработки спёка также был выполнен рентгенофазовый анализ (РФА) упаренной соли жидкой фазы, полученной после фильтрации пульпы (рис. 2.13), и твёрдого остатка (рис. 2.14).

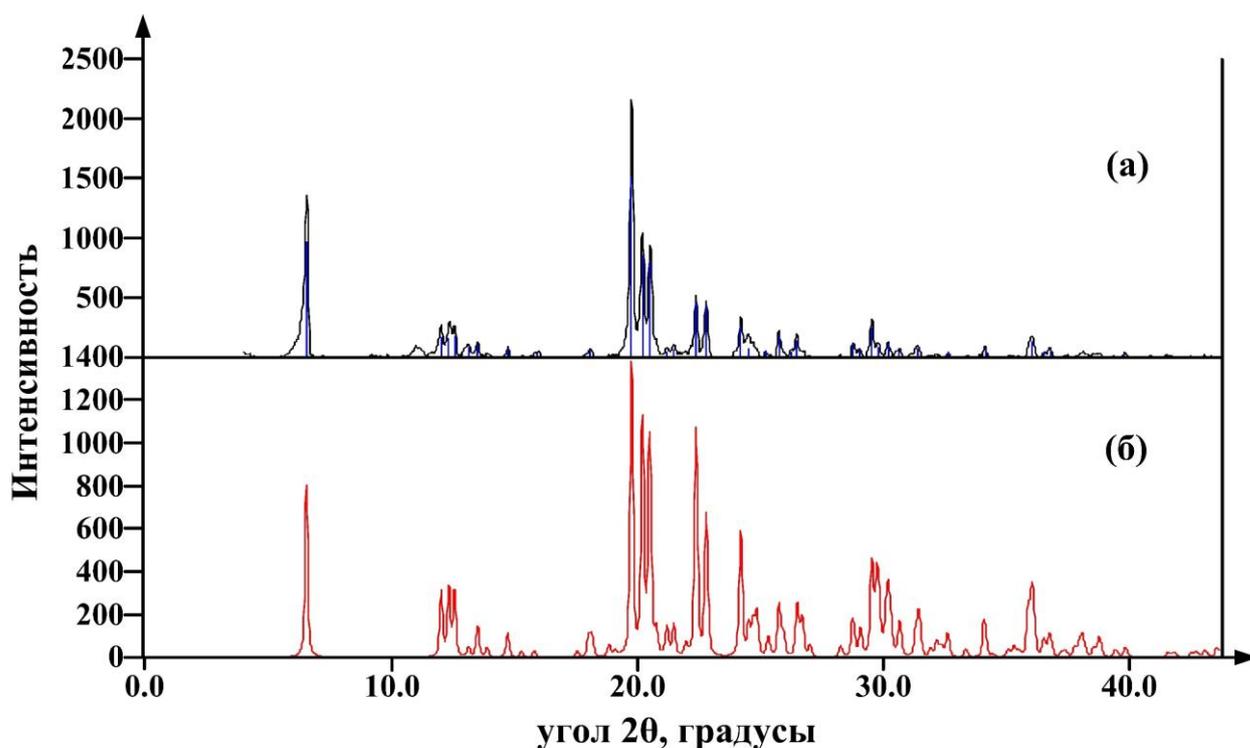


Рисунок 2.13 – Рентгенограмма сухой соли, полученной при упаривании сульфатсодержащего раствора после водной обработки спека (а) и стандартного эталона алуногена (б)

Как видно из рентгенограммы упаренной соли (рис. 2.13а), основными его компонентами являются алуноген (номер по картотеке PDF 26-1010), что подтверждает удаление линии кварца и образование очищенного коагулянта.

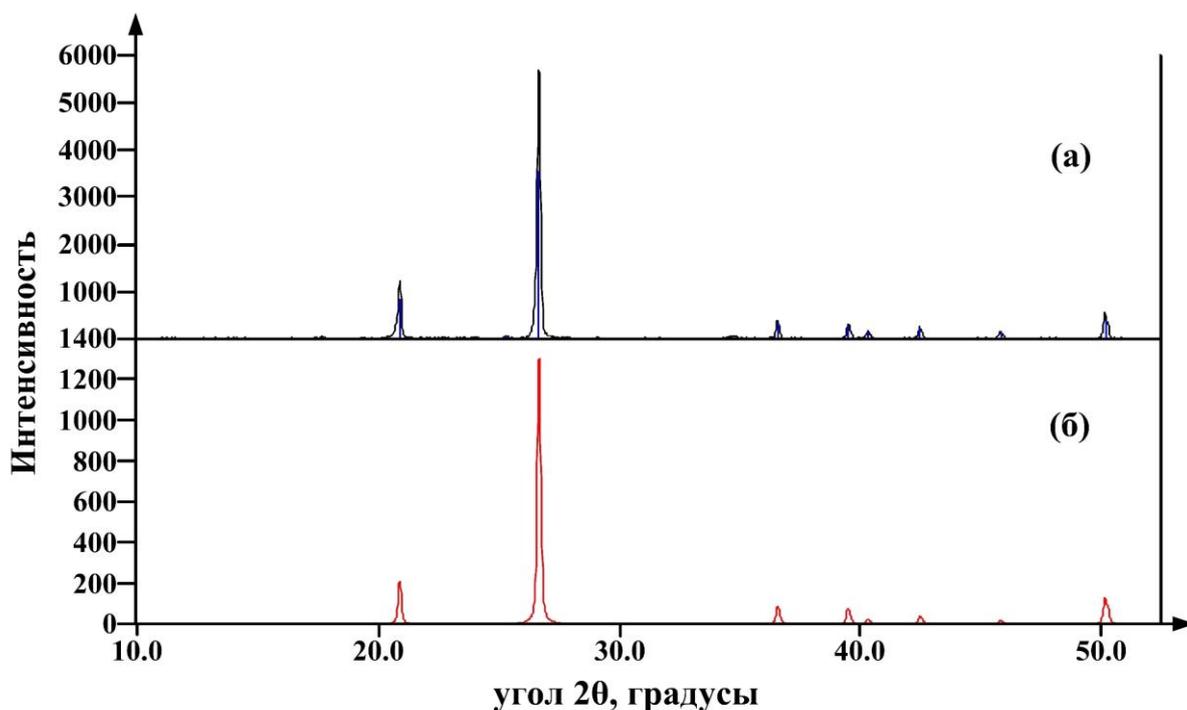


Рисунок 2.14 – Рентгенофазовый анализ твёрдого остатка, полученного после водной промывки сульфатизированного спека (а), сопоставленный с эталонной рентгенограммой кварца (б).

В твёрдом остатке после водной обработки при оптимальном режиме (рис. 2.14а), отсутствуют линии, принадлежащие алуногену ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), что объясняет полное растворение сульфатов с их переходом в раствор и получение минерала кварца (номер по картотеке PDF 85-795) с высокой чистоты.

Проведённые исследования позволили выяснить химизм процессов, протекающих при сульфатизации каолиновых глин месторождения «Зидди» и водной обработки сульфатизированного спека с получением очищенного коагулянта.

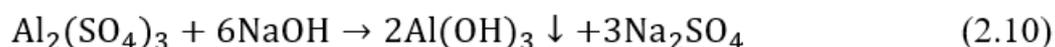
2.5. Обработка сульфатсодержащего раствора, полученного из сульфатизированной исходной каолиновой глины, известково-щелочным методом

Для преобразования сульфата алюминия в алюминат натрия исследовалась степень десульфатизации сульфатсодержащего раствора, полученного из сульфатизированного спека. Изучалось влияние объёма и

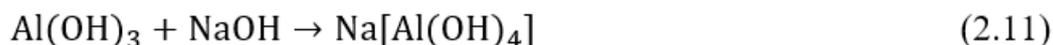
концентрации гидроксида натрия, а также количества оксида кальция на процесс десульфатизации.

При проведении известково-щелочной обработки сульфатсодержащего раствора могут происходить следующие реакции:

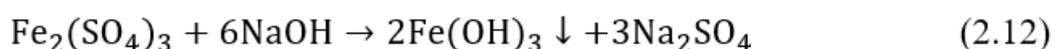
1. Взаимодействие сульфата алюминия с гидроксидом натрия:



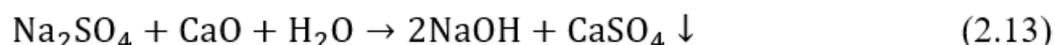
2. Образование алюмината натрия:



3. Реакция сульфата железа с гидроксидом натрия:



4. Осаждение сульфата кальция (гипса):



Эти реакции способствуют превращению сульфата алюминия в алюминат натрия и удалению сульфат-ионов из раствора в виде нерастворимого сульфата кальция. При добавлении оксида кальция в количестве от 0,5 до 4 г осаждение сульфата (десульфатизация) в виде CaSO_4 достигает 90-98%. Процесс десульфатизации протекает согласно реакциям (2.10) и (2.13). Кроме того, определено, что максимальная степень извлечения $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ достигает 98% при концентрации NaOH 75 г/л, согласно реакциям (2.10) и (2.11).

Результаты, полученные в ходе проведённых исследований, подробно представлены в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Влияние параметров известково-щелочной обработки на степень извлечения алюмината натрия (при объеме исследуемого раствора 50 мл)

№	Объем NaOH, мл	Концентрация NaOH, г/л	Масса CaO, г	Десульфатизация, %	Степень извлечения алюмината натрия, %
1	15	100	1,0	69,07	85,14
2	20	100	1,0	69,07	93,32

Продолжение таблицы 2.9

3	25	100	1,0	69,07	96,15
4	30	100	1,0	69,07	88,52
5	25	25	1,0	69,07	71,92
6	25	50	1,0	69,07	88,01
7	25	75	1,0	69,07	98,51
8	25	100	1,0	69,07	96,92
9	25	125	1,0	69,07	94,74
10	25	75	1,5	75,43	98,51
11	25	75	2,0	81,23	98,51
12	25	75	2,5	86,83	98,51
13	25	75	3,0	90,20	98,51
14	25	75	3,5	91,30	98,51
15	25	75	4,0	94,63	98,51
16	25	75	4,5	98,36	98,51

Как видно из таблицы 2.9, оптимальными условиями для процесса десульфатизации сульфатсодержащего раствора являются:

- объём NaOH – 25 мл,
- концентрация NaOH – 75 г/л,
- масса CaO – 3,0 г.

В ходе проведённых исследований было установлено, что в результате оптимизации технологического процесса достигается высокая степень десульфатизации, которая составляет 90,2 %. Это свидетельствует о практически полном удалении сернокислых соединений из системы. Одновременно с этим, эффективность извлечения алюмината натрия достигает предельных значений, доходя до 98,51 %.

Полученный раствор тетрагидроксиалюмината натрия по известной технологии Байера можно переработать с целью получения гидроксида алюминия и глинозёма или использовать в производстве фтористого алюминия и криолита.

2.6. Математическое моделирование переработки каолиновых глин месторождения «Зидди» методом сульфатизации

Возможность осуществления селективного разделения труднорастворимого в кислотах кремнезёма от глинозёма на первом технологическом переделе сульфатизации, позволяет разрабатывать технологические схемы переработки высококремнистого алюминиевого сырья.

Поэтому изучение математического моделирования переработки каолиновых глин месторождения «Зидди» методом сульфатизации даёт возможность получения сульфата алюминия, с последующей его переработкой для выделения гидроксида алюминия и глинозёма. Обеспечение действующих в республике предприятий по производству алюминия и фтористых солей является актуальной задачей.

Большинство типов корреляции двух переменных характеризуется сведениями, которые изображаются прямыми на логарифмических, полулогарифмических или в обычных шкалах.

Для подбора параметров в эмпирических зависимостях широко пользуются такими методами, как методы избранных точек, средних, наименьших квадратов и номографическими методами.

Целью наших исследований являлось определение степени влияния основных факторов, таких как температура, продолжительность процесса, дозировка и концентрация серной кислоты на степень извлечения глинозёма. В работе использован аппарат корреляционного и регрессионного анализа. Построены парные регрессионные модели (табл. 2.10 – 2.16).

Предположим, опытные данные (x_i, y_i) , $i = \overline{1, n}$ изображают в декартовой системе координат примерно прямую, т.е. описываются зависимостью вида

$$y = ax + b. \quad (2.2)$$

Для быстрого вывода эмпирической формулы при не очень больших экспериментальных точках, неизвестные параметры a и b находятся методом избранных точек. Для этого координаты двух точек, расположенных в начале и

в конце прямой, ставят в уравнение (2.2). Образуется система двух уравнений с двумя неизвестными. Решая её, находятся параметры a и b .

Другим методом нахождения неизвестных параметров в эмпирических зависимостях является метод средних. Здесь должно выполняться следующее условие: экспериментальные данные хотя бы для одного переменного должны располагаться в возрастающем или в уменьшающемся порядке.

При вставлении координат точек в уравнение (2.2), получающиеся уравнения разбиваются на две группы и по отдельности их суммируют. Полученные уравнения объединяют в систему и, решая их, находят неизвестные параметры a и b .

Универсальным методом нахождения параметров в эмпирических формулах является метод наименьших квадратов. Неизвестные коэффициенты определяются из следующих равенств:

$$\begin{aligned} a &= \left[n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i \right] / \left[n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right], \\ b &= \left[\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i \right] / \left[n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right], \end{aligned} \quad (2.3)$$

где n -количество точек в опытных данных.

Следует отметить, что процентные отклонения (ПО) для каждой пары точек (x_i, y_i) находились из следующего выражения:

$$(y_{\text{выч.}} - y_{\text{эд}}) \cdot \frac{100\%}{y_{\text{эд}}}. \quad (2.4)$$

Используя указанные методы, нами получены эмпирические формулы зависимости извлечения оксида алюминия от таких влияющих факторов, как температура сульфатизации, продолжительность процесса, дозировка и концентрация серной кислоты, а также при изменении температуры водной обработки, продолжительности процесса и соотношения Т:Ж (табл. 2.10 – 2.16).

Таблица 2.10 – Зависимость степени извлечения глинозёма от температуры сульфатизации

ЭД		Метод избранных точек		Метод средних		Метод наименьших квадратов	
		$y = 0,445x_1 - 27,6$		$y = 0,4613x_1 - 28,132$		$y = 0,44825x_1 - 25,522$	
t°С (x ₁)	Al ₂ O ₃ , % (y)	у _{выч.}	ПО	у _{выч.}	ПО	у _{выч.}	ПО
120	25,8	25,8	0	27,2	+5,52	28,3	+9,56
160	47,1	43,6	-7,43	45,7	-3,02	46,2	-1,92
200	66,5	61,4	-7,67	64,1	-3,57	64,1	-3,57
240	84,23	79,2	-5,97	82,6	-1,96	82,1	-2,58
280	97,01	97,0	0	101,0	+4,14	100,0	+3,07
			СПО:4,2		СПО:3,6		СПО:4,1

Примечание: ЭД – экспериментальные данные; ПО – процентные отклонения; СПО – среднее процентное отклонение.

Таблица 2.11 – Зависимость степени извлечения глинозёма от продолжительности процесса сульфатизации

ЭД		Метод избранных точек		Метод средних		Метод наименьших квадратов	
		$y = 1,0687x_2 + 0,839$		$y = 1,07875x_2 + 3,31$		$y = 1,075325x_2 + 3,493$	
τ, мин (x ₂)	Al ₂ O ₃ , % (y)	у _{выч.}	ПО	у _{выч.}	ПО	у _{выч.}	ПО
30	32,9	32,2	0	35,7	+8,43	35,8	+8,66
50	60,02	54,3	-9,57	57,2	-4,62	57,3	-4,6
70	82,2	75,6	-7,97	78,8	-4,11	75,3	-8,43
90	97,02	97,0	0	100,4	+3,48	100,3	+3,35
			СПО:4,4		СПО:5,2		СПО:6,3

Таблица 2.12 – Зависимость степени извлечения глинозёма от дозировки
КИСЛОТЫ

ЭД		Метод избранных точек		Метод средних		Метод наименьших квадратов	
		$y = 1,9917x_3 - 122,056$		$y = 2,628x_3 - 170,325$		$y = 1,9623x_3 - 115,791$	
D _{H2SO4} (x ₃)	Al ₂ O ₃ , %(y)	у _{выч.}	ПО	у _{выч.}	ПО	у _{выч.}	ПО
80	37,21	37,21	0	39,9	+7,27	41,2	+10,7
90	68,9	57,2	-16,98	66,2	-3,92	60,8	-11,73
100	87,92	77,1	-12,29	92,5	+5,18	80,4	-8,51
110	97,03	97,03	0	118,8	+22,39	100,1	+3,12
			СПО:7,3		СПО:9,7		СПО:8,5

Таблица 2.13 – Зависимость степени извлечения глинозёма от концентрации
КИСЛОТЫ

ЭД		Метод избранных точек		Метод средних		Метод наименьших квадратов	
		$y = 2,0115x_4 - 94,1125$		$y = 1,99x_4 - 94,08$		$y = 2,021x_4 - 96,4034$	
C _{H2SO4} (x ₄)	Al ₂ O ₃ , %(y)	у _{выч.}	ПО	у _{выч.}	ПО	у _{выч.}	ПО
55	16,52	16,5	0	15,4	-6,96	14,8	-10,7
65	34,12	36,6	+7,37	35,3	+3,37	35,0	+2,47
75	52,93	56,8	+7,28	55,2	+4,23	55,2	+4,24
85	75,3	76,9	+2,08	75,1	-0,3	75,4	+0,11
95	96,98	97,0	0	95,0	-2,07	95,6	-1,43
			СПО:3,4		СПО:3,4		СПО:3,8

Таблица 2.14 – Зависимость степени извлечения глинозёма от температуры при водной обработке

ЭД		Метод избранных точек		Метод средних		Метод наименьших квадратов	
		$y = 1,4242x_1 - 45,41$		$y = 1,5156x_1 - 43,793$		$y = 1,4823x_1 - 41,499$	
t°С (x ₁)	Al ₂ O ₃ , % (y)	У _{выч.}	ПО	У _{выч.}	ПО	У _{выч.}	ПО
50	25,8	25,8	0	32,0	+23,98	32,6	+26,42
60	48,12	40,0	-16,79	47,1	-2,03	47,4	-1,42
70	66,91	54,3	-18,87	62,63	-6,89	62,3	-6,95
80	83,31	68,5	-17,74	77,4	-7,03	77,1	-8,97
90	96,91	82,8	-14,59	92,6	-4,44	91,9	-5,16
100	97,01	97,0	0	107,8	+11,09	106,7	+10,2
			СПО:11,3		СПО:9,2		СПО:9,8

Таблица 2.15 – Зависимость степени извлечения глинозёма от продолжительности процесса при водной обработке

ЭД		Метод избранных точек		Метод средних		Метод наименьших квадратов	
		$y = 3,3605x_2 - 3,805$		$y = 3,4472x_2 + 1,56$		$y = 3,2766x_2 + 4,972$	
τ, МИН (x ₂)	Al ₂ O ₃ , % (y)	У _{выч.}	ПО	У _{выч.}	ПО	У _{выч.}	ПО
10	29,8	29,8	0	36,0	+20,91	37,7	+26,64
15	59,5	46,6	-21,64	53,3	-10,47	54,1	-9,04

20	77,3	63,4	-17,98	70,5	-8,79	70,5	-8,79
25	88,91	80,2	-9,79	87,7	-1,32	86,9	-2,28
30	97,01	97,0	0	105,0	+8,46	103,3	+6,45
			СПО:9,9		СПО:10,0		СПО:10,6

Таблица 2.16 – Зависимость степени извлечения глинозёма от соотношения Т:Ж при водной обработке

ЭД		Метод избранных точек		Метод средних		Метод наименьших квадратов	
		$y = 139,35x_3 - 111,975$		$y = 154,373x_3 - 128,5$		$y = 138,62x_3 - 101,45$	
Т:Ж (x ₃)	Al ₂ O ₃ , % (y)	у _{выч.}	ПО	у _{выч.}	ПО	у _{выч.}	ПО
1:1	41,31	41,3	0	41,3	0	51,0	+23,53
1:2	69,89	55,2	-20,95	56,8	-18,8	64,9	-7,15
1:3	88,5	69,2	-21,83	72,2	-18,44	78,8	-11,0
1:4	97,03	83,1	-14,34	87,6	-9,7	92,6	-4,54
1:5	96,98	97,1	0	103,1	+6,19	106,5	+9,72
			СПО:11,4		СПО:10,6		СПО:11,2

Математическое моделирование позволило установить зависимости между технологическими параметрами и степенью извлечения глинозёма. Полученные модели подтверждают возможность оптимизации процесса, обеспечивая его эффективность и экономическую целесообразность.

2.7. Принципиальная технологическая схема переработки каолиновых глин месторождения «Зидди» способом сульфатизации

На основе проведенных исследований по сульфатизации каолиновых глин месторождения «Зидди» была разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки каолиновых глин с целью получения ряда ценных компонентов (см. рис. 2.15).

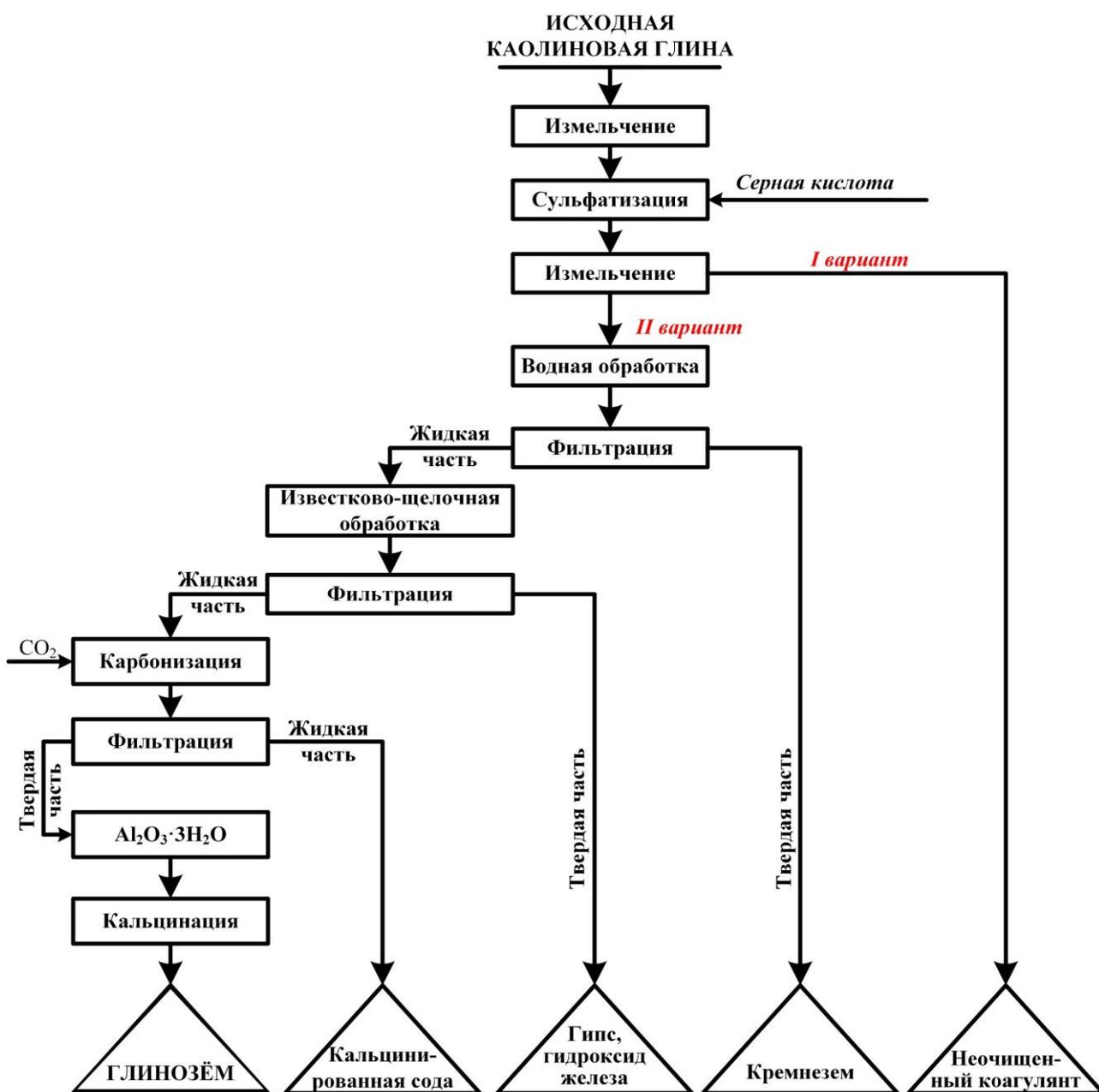


Рисунок 2.15 – Принципиальная технологическая схема переработки каолиновых глин Таджикистана методом сульфатизации

Переработка каолиновых глин Таджикистана методом сульфатизации заключается в том, что каолиновые глины месторождения «Зидди» измельчают до размера фракции не более 0,5 мм, подвергают сульфатизации концентрированной серной кислотой в течение 90-120 мин. при температуре 250-300 °С и 110%-ной дозировке от стехиометрии. Полученный сульфатизированный спек по первому варианту можно использовать в качестве неочищенного коагулянта или согласно второму варианту его измельчают до

размера частиц 0,1 мм с дальнейшей водной обработкой при соотношении Т:Ж-1:4, при $t = 80-90$ °С, в течение 0,5 ч. Полученная после промывки пульпа подвергается фильтрации, в ходе которой отделяется нерастворимый мелкодисперсный остаток, обогащённый кварцем и пригодный для использования в качестве сырья при производстве стройматериалов. Отфильтрованный сульфатсодержащий раствор представляет собой очищенный жидкий коагулянт. Сульфатсодержащий раствор подвергается известково-щелочной обработке с последующей фильтрацией с отделением в твердой части смеси гипса и гидроксида железа и в жидкой части раствора тетрагидроксоалюмината натрия.

Далее полученный алюминатный раствор подвергается карбонизации с отделением в твердой фазе гидроксида алюминия, который можно использовать при производстве фторсодержащих солей и очищенного коагулянта, а в жидкой фазе – раствор Na_2CO_3 , который используется в системе газоочистки производства Al . $\text{Al}(\text{OH})_3$ в свою очередь кальцинируется с получением металлургического глинозёма.

ГЛАВА III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ КАОЛИНОВЫХ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЧАШМА-САНГ» СЕРНОКИСЛОТНЫМ СПОСОБОМ

3.1. Геологическое описание каолинитсодержащих глин Чашма-Сангского месторождения

Месторождение расположено на южном склоне Гиссарского хребта, на водоразделе рек Хонако и Суффа, и охватывает площадь 0,2 км². В геологической структуре региона присутствуют мезозойские отложения, типичные для угольных месторождений Южного Гиссара. Эти отложения залегают на размытой палеозойской основе с угловыми и азимутальными несогласиями. В районе месторождения Чашма-Санг юрские отложения образуют субгоризонтальные денудационно-эрозионные останцы, ориентированные в юго-восточном направлении.

Основу юрской толщи составляют углистые каолинитовые аргиллиты, перемежающиеся с тонкими слоями алевропесчаников и песчаников, с общей мощностью около 30 м. Выше расположены кварцевые песчаники, гравеллиты и конгломераты, перемежающиеся с линзами и слоями аргиллитов и алевролитов, с мощностью в пределах 120-150 м. В верхней части юрского разреза встречаются известняки с мощностью 20-30 м.

На территории месторождения была выполнена геологическая съемка в масштабе 1:500, с использованием топографической карты того же масштаба. Месторождение было разделено на три участка: Западный, Центральный и Восточный. Из них два участка (Центральный и Восточный) были исследованы на стадии предварительной разведки.

Центральный участок характеризуется продуктивным горизонтом, который прослеживается на протяжении 300 м. Этот горизонт представлен глинами и аргиллитами, с незначительными линзами и прослоями песчаников и алевропесчаников мощностью до 2-3 м. Мощность горизонта варьируется от 21

до 58 м.

На Восточном участке каолиновые глины протягиваются на 340 м, а мощность горизонта варьируется от 17 до 54 м.

В целом, горизонт каолиновых глин и кварцевых песчаников, имеющий относительно монолитное строение, образует синклиналию складку с постепенным погружением в северо-западном направлении.

Каолиновые глины характеризуются низкой и средней дисперсностью. Их гранулометрический состав таков: фракция от 0,5 до 0,1 мм – 9,7%, от 0,1 до 0,05 мм – 7,38%, а фракция менее 0,01 мм составляет 45,63%. Основным компонентом этих глин является каолинит $(Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8)$.

В качестве примесей в их составе встречаются гидрослюда $(Na,Al)(AlSi_3O_{10}(OH)_2)$, до 5-10%, хлорит $((Mg,Fe)_3(OH)_2(Al_3O_{10}))$ и $(Mg,Fe)_3(OH)_6$, а также кварц в тонкодисперсной форме (SiO_2) .

После прокаливания каолиновая глина содержит в среднем: оксид кремния - 67,78%, оксид алюминия - 23,5%, оксид железа - 2,24%.

Каолиновые глины, по уровню содержания глинозема, классифицируются как полукислые. Они отличаются высоким содержанием кремнезема и средним уровнем присутствия окислов, оказывающих влияние на окраску. Температура плавления этих глин варьируется в пределах от 1590 до 1900 °С, с усреднённым значением 1674 °С. Средние показатели химического состава каолиновых глин для различных участков представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Химический состав каолинитсодержащих глин по участкам

№	Полезные ископаемые, участки	Содержание полезных компонентов после прокаливания в %			
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
1	Центральный участок	68,4	23,4	1,9	0,8
2	Восточный участок	66,9	23,6	2,5	0,7
3	По месторождению	67,6	23,5	2,2	0,7

В ходе технологических испытаний были использованы кирпичи,

произведенные из каолиновых глин, добытых на Чашма-Сангском месторождении. Эти кирпичи применялись для футеровки цокольной части более 100 электролизеров, которые успешно прошли промышленные испытания. В результате аттестации, проведенной Таджикстандартом в 2007 году, установлено, что кирпичи соответствуют требованиям ГОСТ 8961-73 и 390-96.

Также установлено, что глины из Чашма-Сангского месторождения подходят в качестве пластификатора при производстве шамотных кирпичей марки ШБ-1. Это подтверждает, что по качественным характеристикам не уступают глинам Ангреновского месторождения. На основе проведенных исследований и временных данных были рассчитаны запасы каолиновых глин. Общие геологические запасы по категориям C_1+C_2 составляют 1 958 892 тонны, из которых 478 190 тонн (23,5%) относятся к категории C_1 , а 1 480 702 тонны (76,5%) – к категории C_2 . Запасы каолиновых глин на ГКЗ не утверждены [264].

3.2. Сульфатизация каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг»

Каолиновая глина, в основном, применяется для получения $Al(OH)_3$, Al_2O_3 , фарфора, фаянса, керамики для электрохимической и строительной областей, огнеупорных изделий, цемента, коагулянта и др.

Исходя из этого был исследован процесс сульфатизации каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» с целью получения очищенных и неочищенных коагулянтов, криолита, гидроксида алюминия и глинозема в лабораторных условиях.

На первоначальном этапе исследований особое внимание было уделено детальному анализу химического состава каолиновой глины, добываемой на месторождении «Чашма-Санг». Этот анализ позволил установить количественное содержание основных и второстепенных компонентов, что имеет решающее значение для дальнейшей технологической переработки сырья. Полученные результаты представлены в таблице 3.2 и служат основой для оценки пригодности данной глины к последующим стадиям переработки.

Таблица 3.2 – Химический состав каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг»

Содержание компонентов, масс. %							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	П.П.П.
62.1	20.5	6.9	0.5	1.8	0.8	0.6	6.1

С целью подтверждения проведенных химических анализов, а также определения минералогического состава каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» был проведен РФА на модернизированном приборе «ДРОН-2» с программным обеспечением (рис. 3.1).

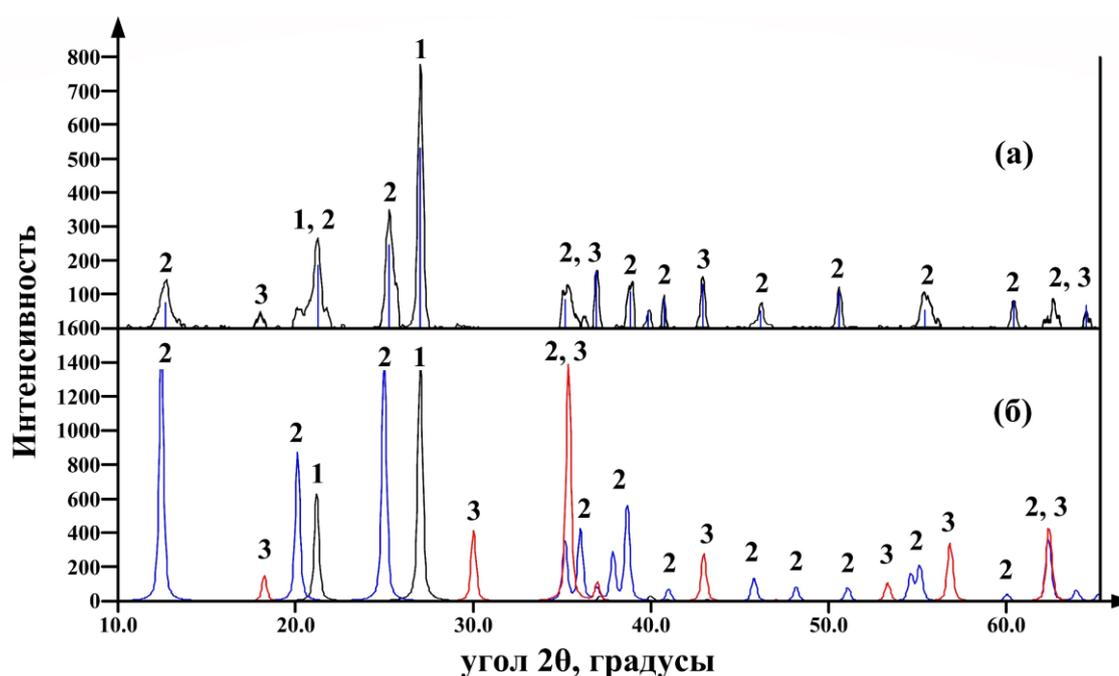
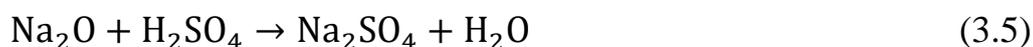
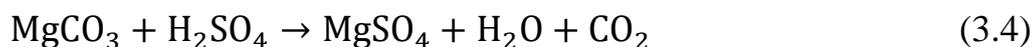
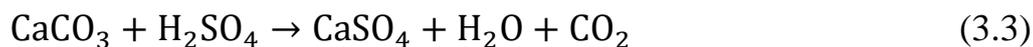
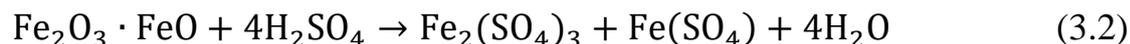


Рисунок 3.1 – Рентгенограмма каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» (а) и стандартного образца (б):

1 – кварц (SiO_2); 2 – каолинит ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$); 3 – магнетит (Fe_3O_4)

Как показано в рентгеновском фазовом анализе (рис. 3.1), основные пики соответствуют минералам кварцу (картотечный номер PDF 83-2470), каолиниту (PDF 29-1488) и магнетиту (PDF 86-1347).

На основе анализа химического и минералогического состава и с использованием стехиометрических расчетов был изучен процесс сульфатизации каолиновой глины из месторождения «Чашма-Санг». В ходе сульфатизации данной каолиновой глины могут протекать следующие химические реакции.



На процесс сульфатизации оказывают влияние несколько ключевых факторов, среди которых можно выделить температуру, продолжительность реакции, концентрацию и дозировку серной кислоты. Оптимизация данных параметров играет решающую роль в повышении эффективности химической реакции и степени извлечения целевого компонента.

В ходе проведённых исследований была изучена взаимосвязь между этими параметрами и показателями процесса, что позволило выявить закономерности, определяющие наилучшие условия для сульфатизации. Графическое представление экспериментальных данных, демонстрирующее влияние различных факторов на протекание реакции, приведено на рисунках 3.2 и 3.3.

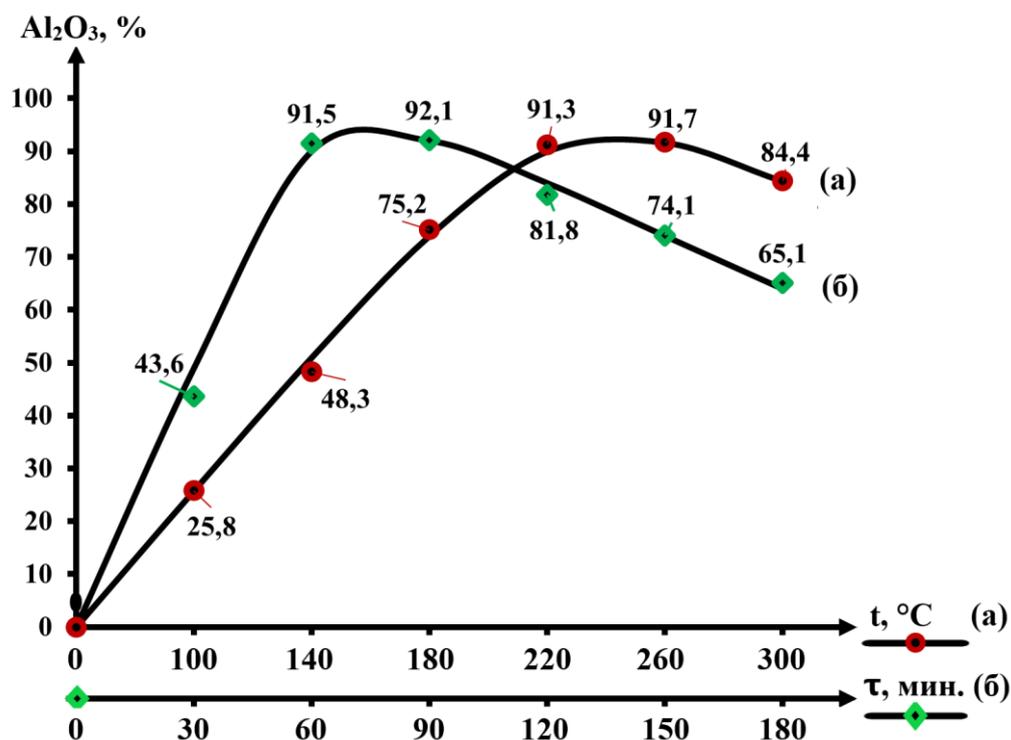


Рисунок 3.2 – Влияние температуры (а) и продолжительности процесса (б) на извлечение глинозёма при сульфатизации с серной кислотой 95% концентрации и дозировке 100% от теории.

Анализ данных, представленных на рисунке 3.2а, показывает, что повышение температуры оказывает значительное влияние на скорость сульфатизации каолиновой глины. В результате интенсификации процесса степень извлечения Al_2O_3 возрастает с 25,8% при 100 °С до 91,7% при 260 °С. Повышение температуры выше 280 °С снижает степень извлечения глинозёма, вероятно из-за испарения и разложения серной кислоты. На рис. 3.2б показано, что при 30 мин сульфатизации степень извлечения оксида Al составляет 43,6%, а с увеличением времени до 60-90 мин она достигает 92,1%. Однако при продолжительности процесса от 90 до 180 минут степень извлечения снижается с 92,1% до 65,1%, что связано с разложением сульфата алюминия и образованием нерастворимого оксида алюминия и серного ангидрида. Зависимость извлечения глинозёма от концентрации и дозировки серной кислоты показана на рис. 3.3.

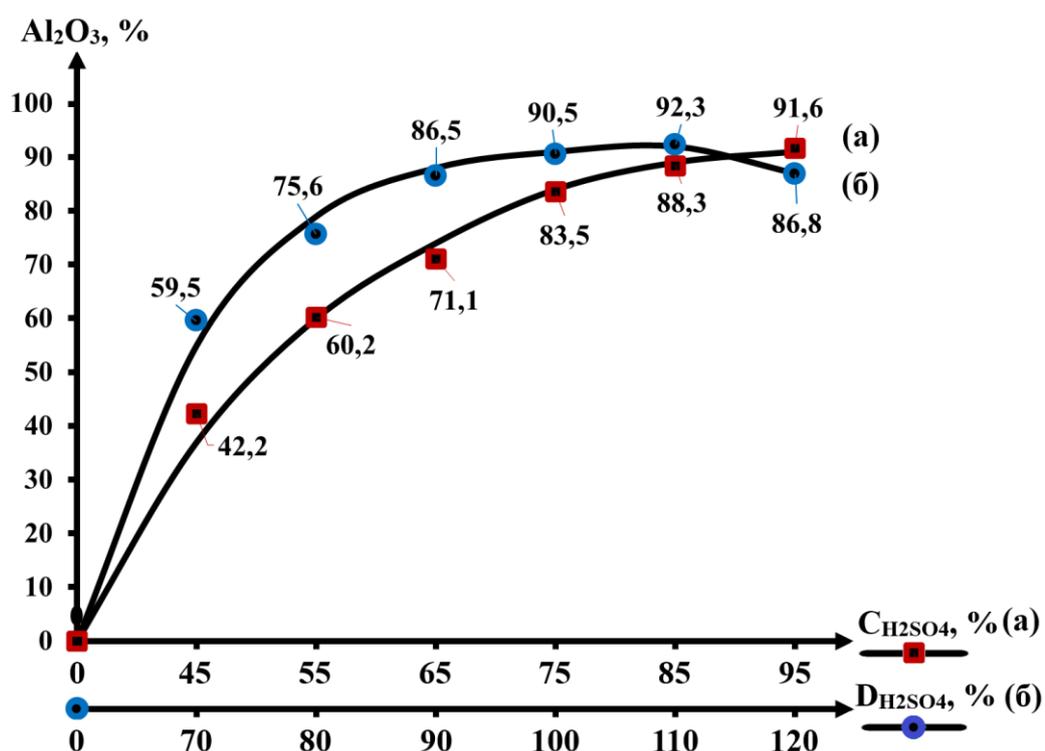


Рисунок 3.3 – Влияние концентрации серной кислоты (а) и ее дозировки (б) на степень извлечения оксида Al при температуре 260 °С и продолжительности 90 минут

Как показано на данных, представленных на рисунке 3.3а, повышение концентрации серной кислоты с 45% до 95% приводит к значительному увеличению степени извлечения глинозёма: с 42,2% до 91,6%. Это связано с тем, что при высокой концентрации кислоты её реакционная активность возрастает, что, в свою очередь, способствует более эффективному разрушению алюмосиликатной структуры каолинита. В дополнение к этому было проведено исследование воздействия дозировки серной кислоты на степень извлечения глинозёма. Для этого проведены стехиометрические расчёты, учитывающие количественное взаимодействие компонентов каолиновой глины с серной кислотой. Результаты этих исследований представлены на рисунке 3.3б и позволяют определить оптимальное соотношение реагентов, обеспечивающее максимальный выход Al_2O_3 при минимальных затратах кислоты.

Как видно из графика 3.3б, при изменении дозировки серной кислоты от 70% до 110% по стехиометрическому расчёту степень извлечения глинозёма возрастает с 59,5% до 92,3%. Это подтверждает, что повышение дозировки кислоты способствует улучшению реакции сульфатизации и увеличению выхода оксида Al.

Однако, при увеличении дозировки серной кислоты выше 110% наблюдается снижение степени извлечения оксида Al. Это может быть связано с повышением вязкости смеси, что ограничивает диффузию молекул кислоты, замедляя её взаимодействие с молекулами каолинита. Как результат, степень извлечения глинозёма снижается. Исходя из полученных данных, оптимальными параметрами процесса сульфатизации каолинитсодержащей глины месторождения «Чашма-Санг» являются: температура 220-260 °С, продолжительность 60-90 минут, концентрация серной кислоты 95-98%, и ее дозировка 100-110% от стехиометрии. При таких условиях степень извлечения Al_2O_3 превышает 90%. Для подтверждения эффективности сульфатизации каолиновой глины был проведён рентгенофазовый анализ сульфатизированного спека, результаты которого представлены на рисунке 3.4.

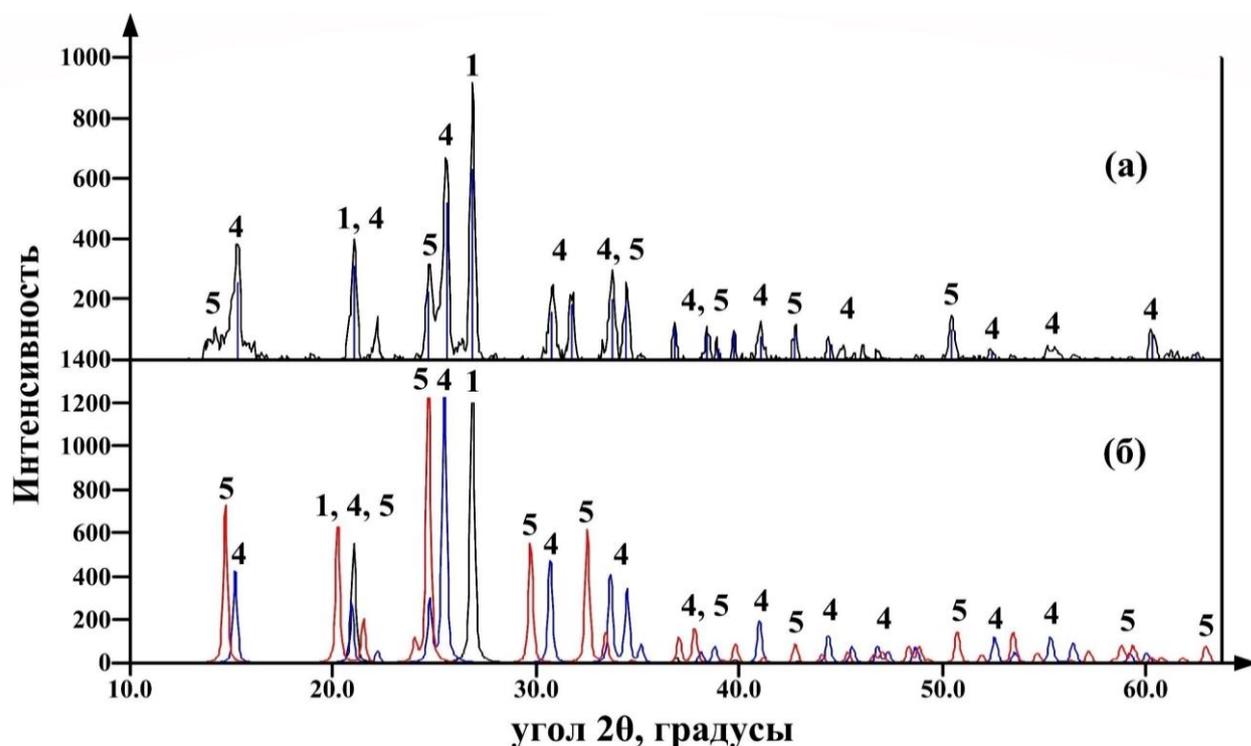


Рисунок 3.4 – РФА сульфатизированного спека (а) и эталонного образца (б):
 1 – кварц (SiO_2); 4 – миллозевичит ($Al_2(SO_4)_3$); 5 – микасаит ($Fe_2(SO_4)_3$)

По данным РФА сульфатизированного спека (рис. 3.4а), после сульфатизации глины Чашма-Сангского месторождения помимо кварца (номер по картотеке PDF 83-2468) обнаружены новые пики, соответствующие безводным минералам миллозевичиту (PDF 30-43) и микасаиту (PDF 33-679).

Таким образом, рентгенограмма подтверждает процесс сульфатизации каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» и доказывает образование сульфата алюминия. Полученный сульфатизированный спёк можно использовать в качестве неочищенного коагулянта.

3.3. Водная обработка сульфатизированного спека полученного из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг»

Для отделения растворимых сульфатов из сульфатизированного спёка каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» был проведён анализ процесса водной обработки. Основными факторами, оказывающими влияние на эффективность водной обработки, являются: температура, продолжительность

процесса и соотношение твердой и жидкой фаз. Эти параметры играют важную роль в оптимизации процесса, так как они непосредственно влияют на скорость и полноту извлечения растворимых сульфатов.

Результаты проведённых исследований, которые показывают взаимосвязь этих факторов с процессом отделения сульфатов, представлены на рисунке 3.5. Эти данные позволяют определить наиболее эффективные условия для водной обработки, что является важным шагом для дальнейшего улучшения качества и выходных характеристик конечного продукта.

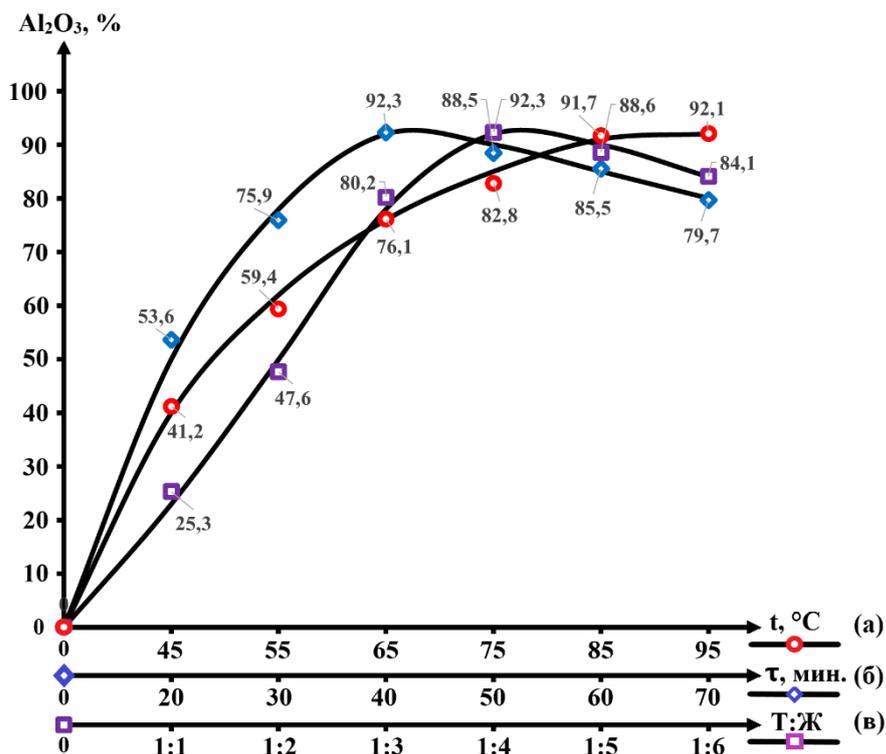


Рисунок 3.5 – Зависимость степени извлечения Al₂O₃ от t (а), τ (б) и Т:Ж (в)

Исследования показали, что повышение температуры от 45 °C до 95 °C способствует увеличению степени выделения сульфата алюминия (в пересчете на оксид алюминия) с 41,2% до 92,1%. Это подтверждается результатами, представленными на рисунке 3.5а, где видно, что температура оказывает значительное влияние на процесс выделения сульфатов, улучшая извлечение алюминия из сульфатизированного спёка. Кроме того, изменения продолжительности процесса водной обработки также оказывают заметное влияние на степень отделения глинозёма. При увеличении времени обработки с

20 до 40-50 минут (рис. 3.5б) степень отделения глинозёма возрастает с 53,6% до 92,3%, что свидетельствует о важности оптимальной продолжительности обработки для достижения максимальной эффективности.

При увеличении продолжительности процесса более 50 минут степень выделения сульфата алюминия снижается, что связано с испарением раствора сульфата алюминия и его кристаллизацией при температуре 95 °С. В то же время при соотношении твердой и жидкой фаз, равном Т:Ж – 1:4-5 (рис. 3.5в), степень отделения сульфата алюминия составляет более 90 %, добавление большего количества воды приводит к снижению степени извлечения глинозёма, которое связано с гидролизом образовавшегося разбавленного раствора сульфата алюминия.

Для подтверждения процесса водной обработки сульфатизированного спёка после фильтрации пульпы был проведен РФА выпаренной пробы раствора сульфата алюминия (рис. 3.6) и твердого остатка (рис. 3.7).

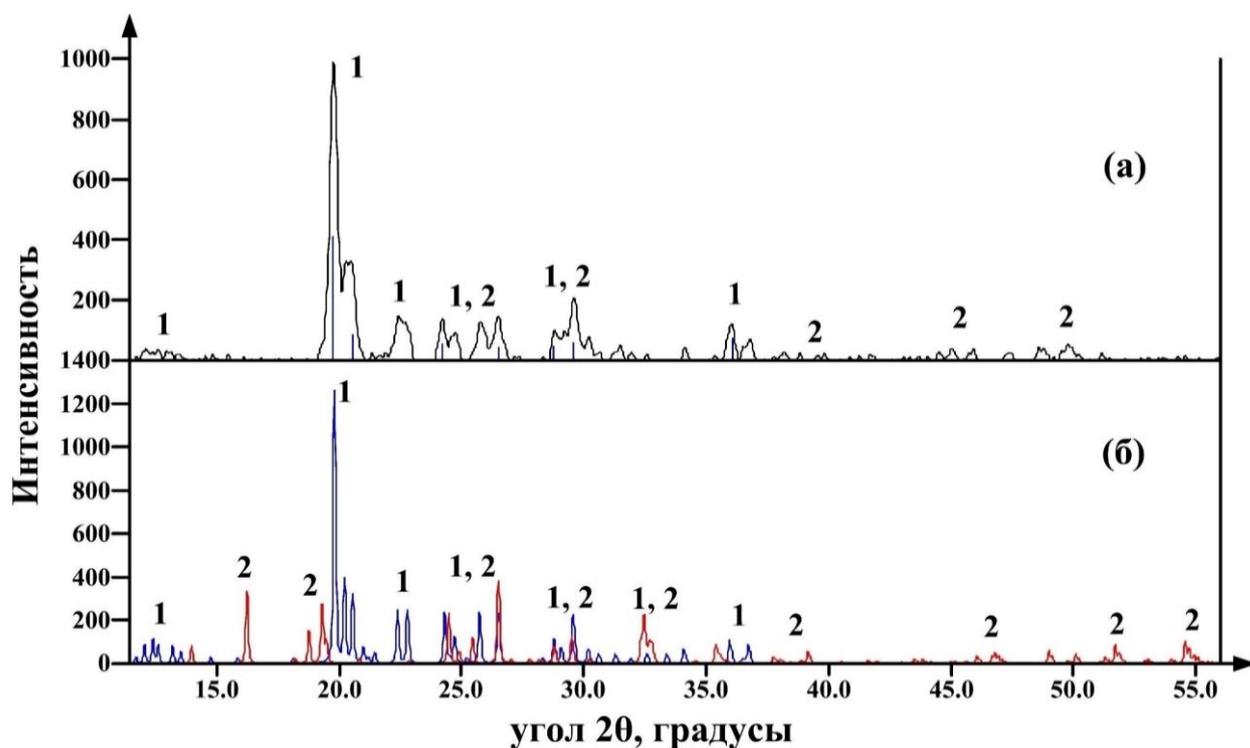


Рисунок 3.6 – Рентгенограмма выпаренной соли, полученной из фильтрата (а) и стандартных образцов (б)

1 – алуноген ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$); 2 – кокимбит ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$)

Из рентгенограммы (рис. 3.6а) видно, что основные линии относятся к минералу алуногену (номер по картотеке PDF 16-360) и незначительному количеству кокимбиту (номер по картотеке PDF 70-2161), что подтверждает образование кристаллогидратов сульфатов алюминия и железа при водной обработке.

На рис. 3.7 показан РФА твердого остатка, который отделяется фильтрацией после водной обработки.

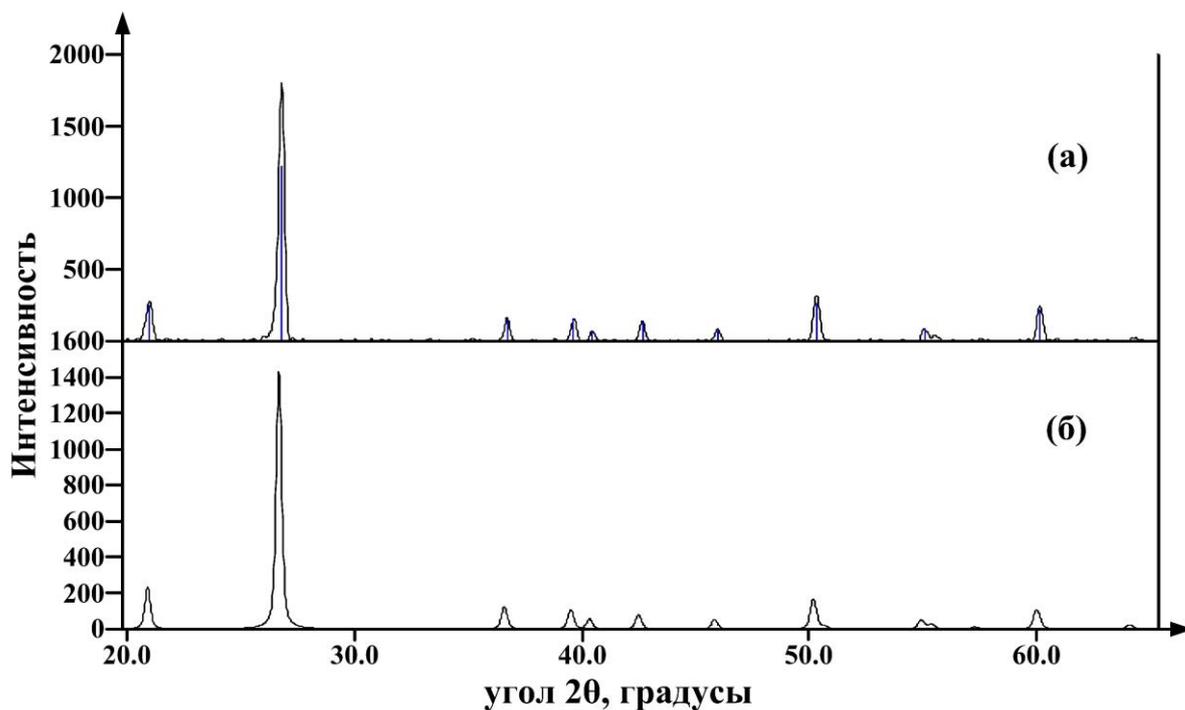


Рисунок 3.7 – Рентгенограмма твердой части после водной обработки сульфатизированного спёка (а) и стандартного образца кварца (б)

Также РФА твердого остатка (рис. 3.7а) свидетельствует о том, что все обнаруженные линии относятся к минералу кварц (номер по картотеке PDF 46-1045), и тем самым подтверждается полное растворение минералов алуногена и кокимбита в воде.

С целью установления температурных изменений полученного кристаллогидрата сульфата алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) был проведен дифференциальный термический анализ (ДТА) на приборе LabSys Evo при шаге изменения температуры 10 °С/мин., результаты ДТА приведены на рис. 3.8.

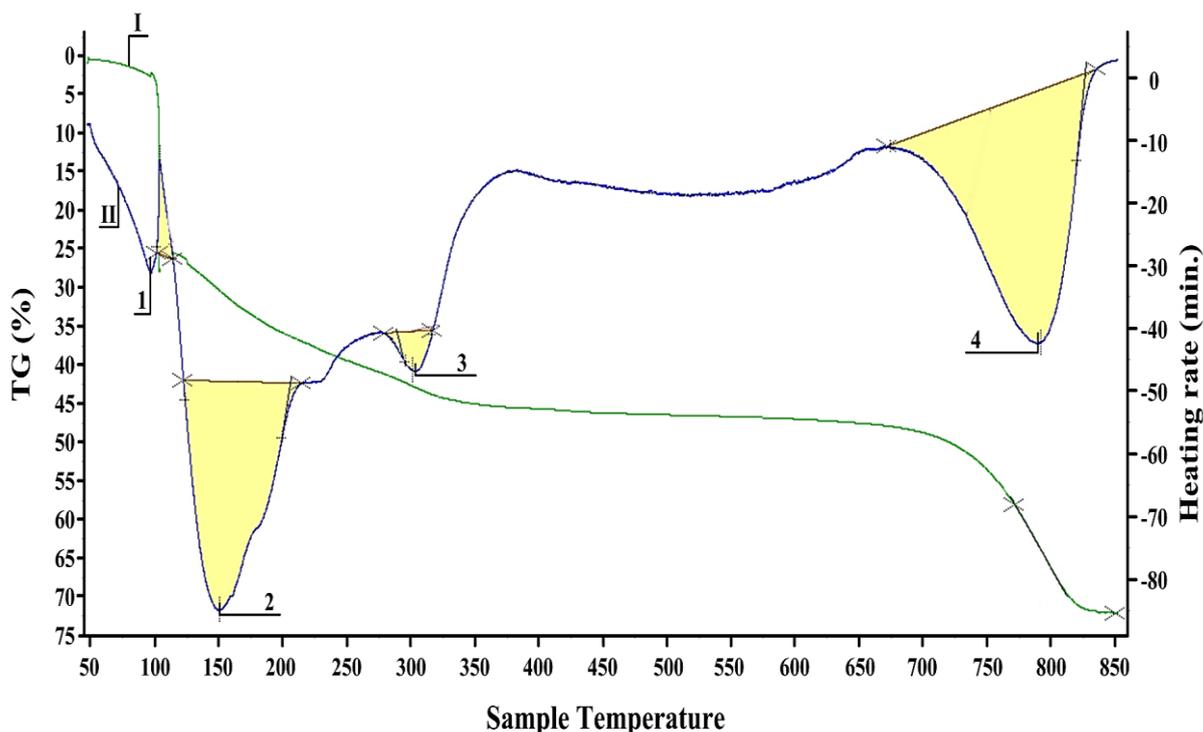
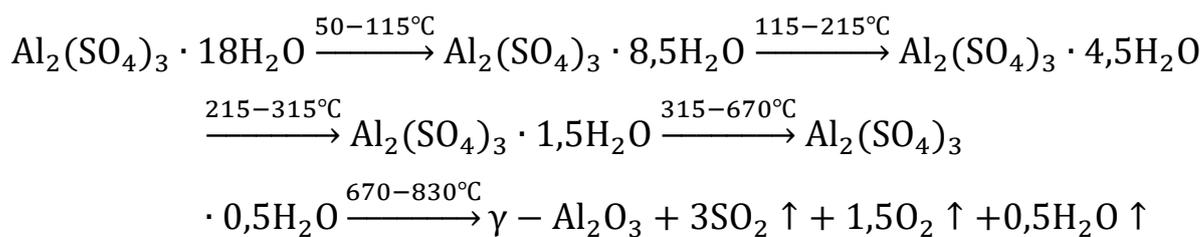


Рисунок 3.8 – ДТА кристаллогидрата сульфата алюминия, полученного сульфатизацией каолиновой глины:

I-линия ТГ; II-линия ДТА; 1,2,3,4-эндотермические эффекты

Согласно ДТА (рис. 3.8), термическое разложение кристаллогидрата сульфата алюминия схематично протекает следующим образом.



Как видно из рисунка 3.8, при изменении температуры от 25 до 830 °C на линии ДТА (рисунка 3.8, II) появляются 4 глубоких эндотермических эффекта (метки 1,2,3,4), характеризующихся, соответственно, потерей массы на линии ТГ (рисунка 3.8, I). Согласно реакционной схеме термического разложения кристаллогидрата сульфата алюминия, а также данным, представленным на линии ТГ/ДТА (рисунка 3.8, I, II), первый эндотермический эффект, обозначенный на графике как отметка 1 (рисунка 3.8), наблюдается в температурном интервале от 50 до 115 °C. Этот эффект связан с потерей 9,5

молекул воды из кристаллогидрата сульфата алюминия и переходом сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ в форму $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$. Этот процесс указывает на частичную дегидратацию гидрата и на изменение его структуры, что важно для дальнейших стадий термического разложения и переработки материала. Второй эндотермический эффект (рисунок 3.8, метка 2) возникает в интервале температур от 115 до 215 °С, что соответствует потере 4,5 молекулы воды с образованием $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При третьем эндотермическом эффекте (рисунок 3.8, отметка 3) в интервале температур от 215 до 315 °С происходит удаление 3 молекул воды с превращением $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ в $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Дальнейший нагрев в интервале температур от 315 до 670 °С приводит к потере до 1,0 молекул воды и, соответственно, к образованию $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, до температуры 670 °С общая потеря воды составляет более 97%. Согласно четвёртому глубокому эндотермическому эффекту (рисунок 3.8, метка 4), при температуре 670 °С начинается полное удаление молекулярной воды ($0,5\text{H}_2\text{O}$), и до 830 °С наблюдается процесс разложения сульфата алюминия. В результате этого разложения образуется гамма-модификация глинозёма ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), а также выделяются диоксид серы (SO_2), кислород (O_2) и пары воды (H_2O). Этот процесс, согласно данным линии ТГ (рисунок 3.8, отметка I), сопровождается потерей массы на 37%, что свидетельствует о завершении основного этапа разложения и переходе в стабильную форму глинозёма. По результатам дифференциально-термического анализа было установлено, что при термической обработке кристаллогидрата сульфата алюминия, полученного из сульфатизированных каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг», при температуре до 830 °С возможно получение технического глинозёма.

Проведенные исследования позволяют разработать технологию выделения сульфата алюминия (очищенного коагулянта) из местного глиноземсодержащего сырья, причем, в ходе переработки сульфата алюминия из него могут быть получены Na_3AlF_6 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , которые являются

основным сырьем для производства металлического алюминия и фторсодержащих продуктов.

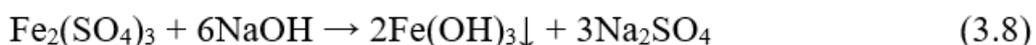
3.4. Щелочное воздействие на сульфатсодержащий раствор, карбонизация алюминатного раствора и термическая обработка байерита

Гидроксид алюминия имеет широкое применение в различных сферах промышленности, где он служит основой для производства важнейших материалов. В первую очередь, он является основным сырьем для получения глинозёма, который в дальнейшем используется для производства алюминия в процессе электролиза. Кроме того, $\text{Al}(\text{OH})_3$ применяется для получения коагулянтов, которые используются в процессе водоочистки для удаления загрязняющих веществ. В металлургической и химической отраслях он играет важную роль в производстве таких материалов, как криолит, фторид алюминия и других химических соединений, которые необходимы для различных производственных процессов и технологических приложений [265-268]. $\text{Al}(\text{OH})_3$ в промышленных масштабах получают по методу Байера из высококачественных бокситов [269], однако запасы этих минералов постепенно иссякают. Нехватка высококачественных бокситов озадачивает ученых исследовать альтернативные варианты и методы производства гидроксида алюминия, используя высококремнистые, низкокачественные глинозёмсодержащие руды [270-272].

Таким образом, основываясь на ранее проведённых лабораторных исследованиях, направленных на получение сульфата алюминия из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» методом сульфатизации, были проведены дополнительные эксперименты для разработки технологии получения $\text{Al}(\text{OH})_3$ (байерита) и Al_2O_3 . Цель этих исследований – оптимизация процессов, обеспечивающих эффективное извлечение и переработку алюминиевых соединений. Это приведет к улучшению качества и повышению выходных характеристик таких продуктов, как гидроксид алюминия, который широко используется в различных отраслях промышленности.

Химический состав исследуемой пробы каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» следующий (масс. %): SiO₂ - 62.1, Al₂O₃ - 20.5, Fe₂O₃ - 6.9, K₂O - 0.5, CaO - 1.8, MgO - 0.8, Na₂O - 0.6, п.п.п - 6.1. РФА подтвердил наличие минералов каолинита, кварца и магнетита.

В ходе щелочной обработки сульфатсодержащего раствора происходят следующие химические реакции:



Как видно из реакций, при щелочной обработке сульфатсодержащего раствора образуется раствор тетрагидроксоалюмината натрия (реакция 3.7) и осадок гидроксида железа (реакция 3.8).

Для подтверждения протекания процесса щелочной обработки сульфатсодержащего раствора и выяснения химических реакций, а также для установления оптимальных технологических параметров в лабораторных условиях, были проведены исследования, которые охватывают влияние температуры, продолжительности процесса, концентрации гидроксида натрия и каустического модуля.

Эти эксперименты позволили оценить их влияние на степень извлечения алюмината натрия и гидроксида железа, что является важным для дальнейшей оптимизации процесса. Полученные результаты, отражающие зависимость этих факторов от эффективности извлечения, приведены в таблице 3.3.

По данным таблицы 3.3, при изменении температуры от 25 до 85 °С степень извлечения алюмината натрия в раствор увеличивается с 24,6 до 52,7%. При этом степень отделения гидроксида железа остаётся стабильной на уровне 98%, что свидетельствует о высокой эффективности этого этапа процесса. Растворимость гидроксида алюминия, присутствующего в осадке гидроксида железа, увеличивается, что снижает его содержание в осадке с 74,5% до 46,4% и улучшает чистоту гидроксида железа. Это повышает качество конечного продукта.

Таблица 3.3 – Степень извлечения алюмината натрия (в пересчете на Al_2O_3) и гидроксида железа при щелочной обработке

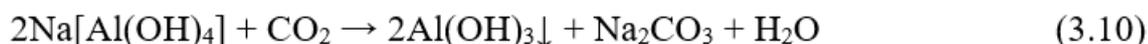
№	Параметры щелочной обработки				Степень извлечения $NaAl(OH)_4$, %	Степень извлечения гидроксида железа в осадок, %	
	t, °C	τ , мин.	C_{NaOH} , %	Каустический модуль		$Fe(OH)_3$	$Al(OH)_3$ в виде примеси
1	25	15	50	1	24,6	98,01	74,5
2	45				38,5	97,52	60,6
3	65				47,8	98,51	51,3
4	85				52,7	98,53	46,4
5	85	10			50,6	98,71	48,5
6		20			57,8	98,85	41,3
7		25			68,4	98,73	30,7
8		30			71,7	98,79	27,4
9		30	10		72,6	98,54	26,5
10			20		71,8	98,61	27,3
11			30		68,5	98,98	30,6
12			40		63,1	98,21	35,8
13	10		1,5		81,3	98,81	17,8
14	10	2,0	85,7		98,54	13,4	
15		2,5	92,3		98,74	6,8	
16	85	30	10	3,0	99,1	98,81	0,9

С увеличением продолжительности процесса с 10 до 30 минут степень извлечения алюмината натрия возросла с 50,6% до 71,7%, а содержание гидроксида алюминия в гидроксида железа уменьшилось с 48,5% до 27,4%. Увеличение концентрации гидроксида натрия способствует образованию насыщенного раствора алюмината натрия, который разлагается, образуя гидроксиды алюминия и натрия. Однако при этом процесс фильтрации

гидроксида железа усложняется из-за формирования насыщенного раствора сульфата натрия. Поэтому рекомендуется использовать 10% раствор гидроксида натрия. Важным параметром является каустический модуль, который в экспериментах варьировался от 1,0 до 3,0. При увеличении каустического модуля с 1,0 до 3,0 содержание примесного гидроксида алюминия в гидроксиде железа снизилось с 17,8% до 0,9%. Одновременно, степень извлечения алюмината натрия в раствор увеличивается с 81,3% до 99,1%, что подтверждает улучшение эффективности процесса при повышении каустического модуля. Оптимальными параметрами для процесса щелочной обработки растворов сульфата алюминия и сульфата железа были определены: температура – 85 °С, продолжительность – 30 минут, концентрация гидроксида натрия – 10%, каустический модуль – 3,0. Эти условия обеспечивают высокую эффективность процесса: степень извлечения алюмината натрия превышает 99%, осаждение гидроксида железа – более 98%, а содержание гидроксида алюминия в осадке гидроксида железа снижается до 0,9%.

После установления оптимальных параметров процесса щелочной обработки сульфатсодержащего раствора был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) твердой фазы – гидроксида железа. Результаты показали, что на рентгенограмме не наблюдаются характерные дифракционные линии, что свидетельствует о том, что полученный гидроксид железа является аморфным. Это подтверждает, что процесс щелочной обработки способствует образованию гидроксида железа без выраженной кристаллической структуры. Полученный гидроксид железа после прокаливания можно использовать: при выплавке чугуна, как катализатор в производстве аммиака, компонент керамики, цветных цементов и минеральных красок, при термитной сварке стальных конструкций, как полирующее средство (красный крокус) для стали и стекла, в ракетомоделировании применяется для получения катализированного карамельного топлива, как основной компонент железного сурика, как катализатор в нефтехимической промышленности и др. [273-275].

После фильтрации гидроксида железа жидкую часть, состоящую из раствора алюмината натрия и сульфата натрия, подвергали карбонизации. При карбонизации раствора алюмината натрия возможно протекание следующих реакций.



Процесс карбонизации был проведен при комнатной температуре, продолжительности 30 мин. и при расходе углекислого газа 1 л/мин.

После карбонизации раствора алюмината натрия и получения гидроксида алюминия в виде осадка твердая часть была подвергнута химическому анализу. Результаты анализа, проведенного на полученном осадке, были сравнены с характеристиками стандартного гидроксида алюминия, и результаты представлены в таблице 3.4. Эти данные позволяют оценить чистоту и состав полученного гидроксида алюминия, а также подтвердить эффективность выбранной технологии по его производству.

Таблица 3.4 – Химический состав образца по сравнению со стандартным гидроксидом алюминия

№	Наименование показателей	Норма для марок				Испытуемой гидроксид алюминия
		Гидроксид алюминия ТУ 1711-001-00658716-99				
		ГД 15	ГД 12	ГД 6	ГД 1	
1.	Массовая доля гидроксида алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$), % не менее	84	87	93	98	99,2
2.	Массовая доля диоксида кремния (SiO_2), в %, не более	0,08		0,1		0,06
3.	Массовая доля оксида железа, (Fe_2O_3), в %, не более	0,02		0,03		0,03
4.	Массовая доля влаги, %, не более	15	12	6	1	0,4

Для подтверждения химического анализа и установления минералогического состава был проведен рентгенофазовый анализ, результаты которого представлены на рис. 3.9.

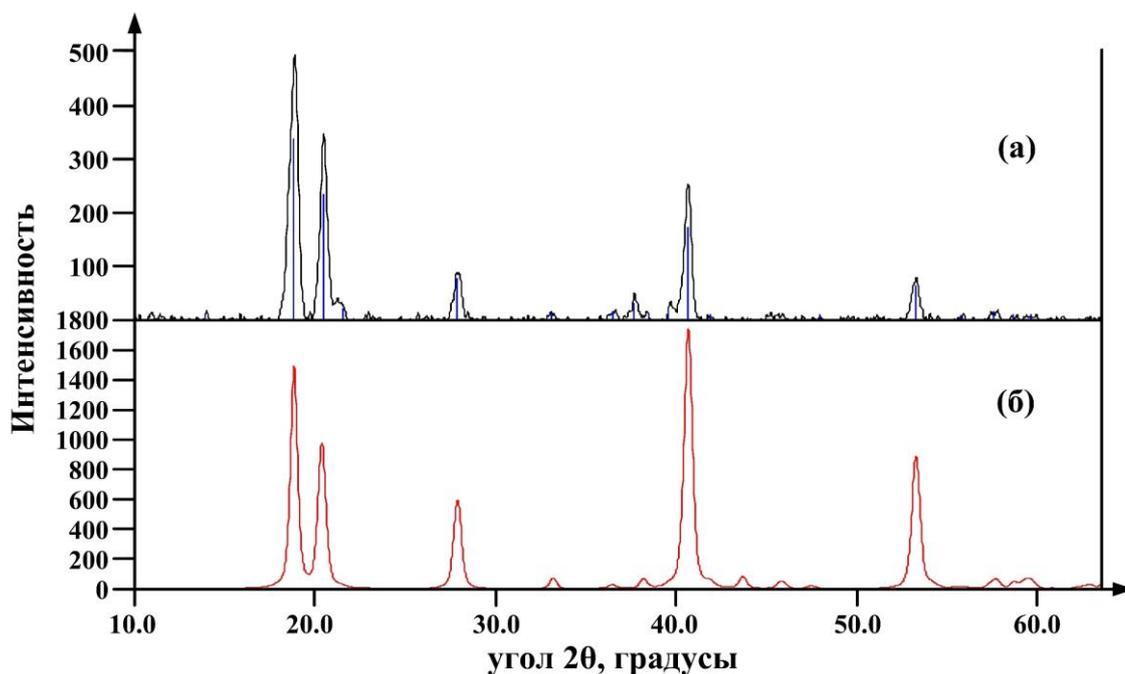


Рисунок 3.9 – РФА гидроксида алюминия, полученного из каолинитсодержащих глин Чашма-Сангского месторождения:
a – рентгенограмма анализируемой пробы; *б* – рентгенограмма эталона байерита ($Al(OH)_3$)

Как видно из рентгенограммы (рисунок 3.9) практически все найденные линии полученного продукта соответствуют линиям минерала байерит (номер по картотеке PDF 74-1119), тем самым подтверждаются результаты химического анализа. Результаты физико-химических анализов показали, что гидроксид алюминия, полученный из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг», полностью соответствует стандартам ГОСТ 11841-76 для технического гидроксида алюминия и ТУ 1711-001-00658716-99. Этот гидроксид может быть использован в различных отраслях, включая производство фторсодержащих солей, коагулянтов, глинозема, а также в качестве наполнителя, антипирена и носителя катализаторов [276].

После кальцинации гидроксида алюминия при температуре 900-1000 °С было получено определенное количество глинозема, химический состав которого приведен в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Сравнение химического состава образца со стандартным глиноземом

№	Наименование показателей	Глинозем. ГОСТ 6912.1-93				Глинозем полученной из каолина
		Норма для марок				
		Г-00	Г-0	Г-1	Г-2	
1.	Al ₂ O ₃ , %, не менее	98,9	98,5	98,5	98,5	98,8
2.	SiO ₂ , %, не более	0,02	0,03	0,5	0,8	0,02
3.	Fe ₂ O ₃ , %, не более	0,03	0,05	0,04	0,02	0,05
4.	П.П.П., %, не более	0,6	0,7	0,7	0,8	0,5

Как видно из таблицы 3.5, в анализируемой пробе количество оксида алюминия составляет более 98%, а содержание остальных компонентов глинозема находится в пределах нормы.

Для проверки результатов химических анализов и получения глинозема из минерала байерит был выполнен рентгенофазовый анализ полученного глинозема. Результаты анализа представлены на рисунке 3.10.

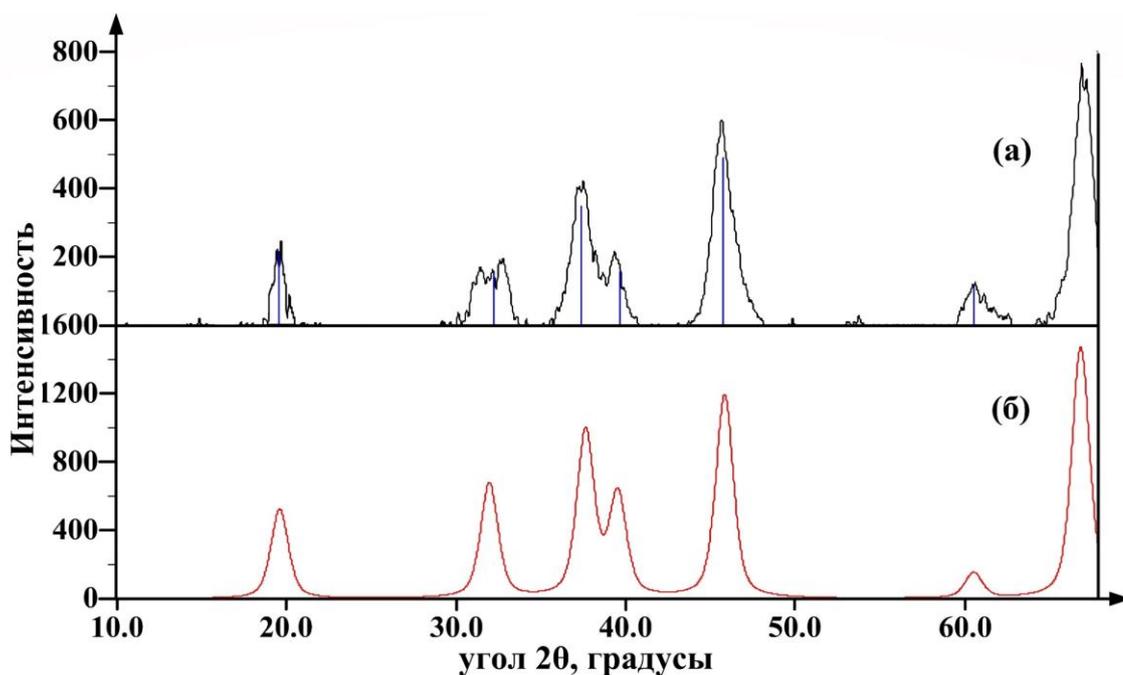


Рисунок 3.10 – Рентгеновская дифракция оксида алюминия, полученного после кальцинации минерала байерита:

а – рентгенограмма исследуемой пробы; *б* – рентгенограмма эталонной гамма-модификации оксида алюминия (γ -Al₂O₃)

Рентгенограмма (рис. 3.10) показывает, что при термической обработке гидроксида алюминия (байерита) при температуре 900 °С происходит переход в гамма-модификацию Al_2O_3 (PDF 29-63), что подтверждает формирование глинозема.

Кроме того, после фильтрации гидроксида алюминия в жидкой фазе остаётся смесь растворов сульфата (реакции 3.7, 3.8) и карбоната натрия (реакции 3.9, 3.10). Для подтверждения протекания указанных реакций, был проведен РФА. Рентгенограмма сухой соли, полученной при упаривании образующихся растворов после карбонизации алюмината натрия приведена на рис. 3.11.

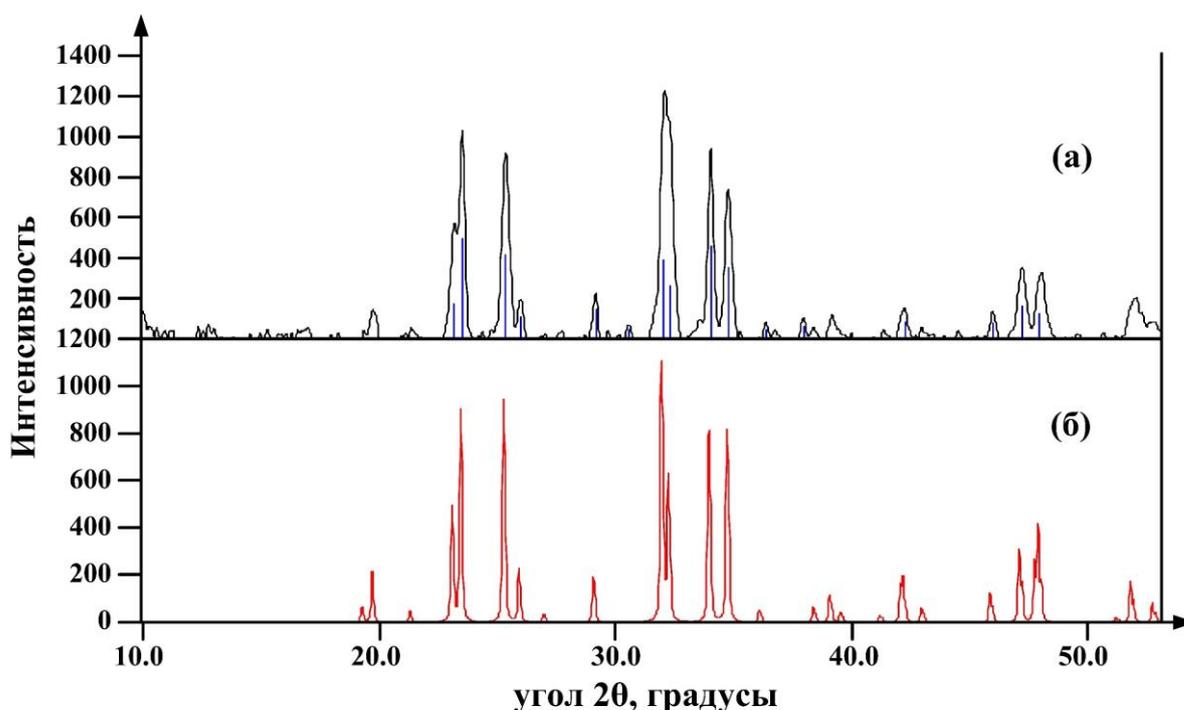


Рисунок 3.11 – Рентгенограмма выпаренной соли: *а* – рентгенограмма анализируемой пробы; *б* – рентгенограмма эталона буркеита ($Na_6(CO_3)(SO_4)_2$)

Рентгенограмма (рис. 3.11) показывает, что основные линии соответствуют минералу буркеиту (PDF 24-1134), что подтверждает протекание процесса щелочной обработки сульфатсодержащего раствора и карбонизации раствора $Na[Al(OH)_4]$. Литературные данные указывают, что минерал буркеит используется как сырьё для производства моющих средств [277], а также при

получении криолита мокрым способом, переработке фторкремневой кислоты для получения Na_2SiF_6 , в технологии производства глинозема спекательным методом и других процессах.

На основе проведенных исследований можно заключить, что гидроксид алюминия, полученный методом сульфатизации каолинитсодержащих глин Чашма-Сангского месторождения, соответствует установленным стандартам и может быть успешно использован в указанных отраслях промышленности.

3.5. Термодинамическая оценка процесса получения фторида натрия как компонента для синтеза криолита из смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот

При производстве плавиковой кислоты путем сернокислотного разложения флюорита в реакционной печи, образуется побочный продукт – кремнефтористоводородная кислота (КФВК) – за счет поглощения тетрафторида кремния, выделяющегося в ходе этого процесса.

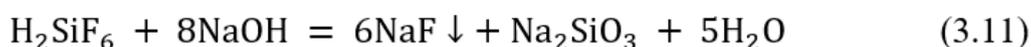
Кроме того, растущий спрос на удобрения и увеличение количества предприятий по производству фосфорной кислоты усилили потребность в утилизации побочных продуктов, таких как КФВК. В настоящее время КФВК находит применение в производстве различных соединений, включая фторид алюминия, фторид натрия, кремнефторид натрия, силикагель и др.

В настоящее время в Республике Таджикистан функционирует предприятие ООО «ТАЛКО Кемикал», которое занимается производством фтористоводородной и серной кислот, а также фтористых солей. При максимальной производственной мощности ежегодно образуется около 4 тыс. тонн побочного продукта – смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот, что обуславливает необходимость её эффективной переработки.

Переработка отходов производства, особенно при получении фтористых солей, с использованием местных ресурсов является актуальной задачей с экономической и экологической точек зрения. Самым простым способом переработки смеси кислот является нейтрализация с использованием

каустической или кальцинированной соды, что приводит к образованию фторсиликата натрия и фторида натрия. В связи с этим были проведены лабораторные исследования, направленные на разработку технологии получения фторида натрия, аморфного кремнезема и жидкого стекла из смеси кислот с использованием гидроксида натрия. Эти исследования позволили оценить эффективность процесса и выявить оптимальные условия для получения целевых продуктов, что может обеспечить экономически выгодную переработку опасных химических отходов с получением полезных материалов для промышленности.

Взаимодействия смеси КФВК и плавиковой кислот с гидроксидом натрия протекает следующим образом:



Как показано в реакциях, при взаимодействии кремнефтористоводородной кислоты с NaOH (реакция 3.11) образуются NaF и Na₂SiO₃, тогда как при реакции плавиковой кислоты с NaOH (реакция 3.12) образуется только фторид натрия. Эти реакции показывают, как изменение состава исходных веществ влияет на образование различных продуктов, что важно для оптимизации процесса переработки и получения целевых химических соединений.

Для оценки изменения энтальпии (ΔH) и свободной энергии Гиббса при неизменном значении энтропии (ΔS), была проведена термодинамическая оценка данного процесса в температурном диапазоне от 303 до 363 К. Важно отметить, что процесс получения фторида натрия из смеси кислот сопровождается экзотермическим выделением тепла.

Термодинамические характеристики этого процесса представлены в таблице 3.6, где указаны соответствующие данные, позволяющие оценить энергетическую эффективность реакции.

Таблица 3.6 – Термодинамические параметры реакций

№ реакции	-ΔН, кДж моль	ΔS, кДж моль	Термодинамика переработки смеси КФВК и плавиковой кислот с гидроксидом натрия						
			-ΔG, кДж; К						
			303	313	323	333	343	353	363
3.11	-680,36	-0,0016	-680,36	-680,35	-680,33	-680,32	-680,30	-680,28	-680,27
3.12	-97,54	0,0690	-118,72	-119,42	-120,12	-120,82	-121,52	-122,22	-122,92

Как следует из таблицы 3.6, значения энергии Гиббса для обеих реакций отрицательны, что указывает на их термодинамическую осуществимость. С повышением температуры реакция 3.12 становится более экзотермичной (ΔН уменьшается), что усиливает отрицательные значения ΔG. В то же время для реакции 3.11 ΔG остаётся практически постоянной, но остаётся более отрицательной по сравнению с реакцией 3.12. Это свидетельствует о самопроизвольности взаимодействия смеси кислот с гидроксидом натрия в исследуемом температурном диапазоне. Зависимость ΔG от температуры для обеих реакций представлена на рисунке 3.12.

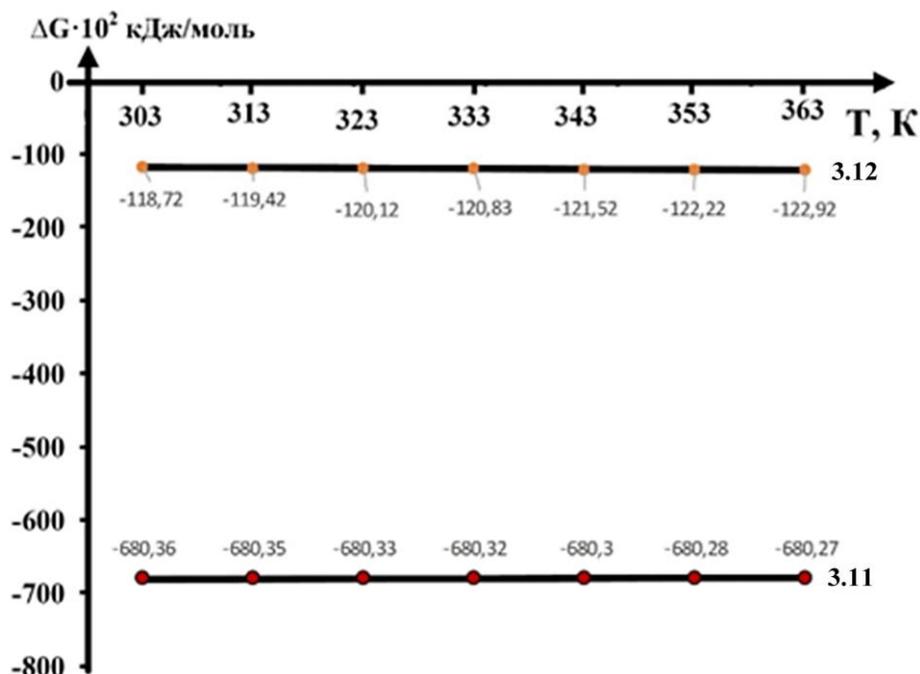


Рисунок 3.12 – Влияние температуры на изменение ΔG реакций

Из графика 3.12 видно, что с повышением температуры значения энергии Гиббса для реакций становятся отрицательными. На основе полученных термодинамических данных можно заключить, что реакции (3.11, 3.12) по получению фторида натрия из смеси КФВК и плавиковой кислоты с гидроксидом натрия происходят самопроизвольно, при этом изменение ΔG с увеличением температуры от 303 до 363 К остается незначительным.

3.6. Процесс получения фторида натрия как компонента для производства криолита из раствора сульфата алюминия

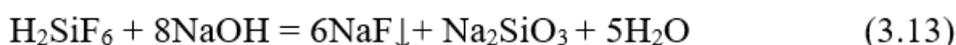
В алюминиевой промышленности используется множество фторсодержащих солей, включая фториды алюминия, кальция и калия, которые значительно способствуют снижению температуры плавления и повышению проводимости расплава, что делает процесс более эффективным и экономичным [265-267, 278].

Фторид натрия, в свою очередь, используется в различных отраслях, таких как производство флюсов для очистки металлов в расплавленном состоянии, фармацевтическая промышленность, синтез фреонов, а также при изготовлении стекла, эмалей, керамики, жаропрочных материалов и кислотостойких цементов [279-281]. Этот компонент также играет важную роль в электролитическом процессе получения алюминия, где он необходим для регулирования соотношения криолита [282].

Компания ООО «ТАЛКО Кемикал» при максимальной производительности плавиковой кислоты получает побочный продукт – смесь, содержащую 25% КФВК и плавиковую кислоту, объемом около 4 тысяч тонн в год. Несмотря на его побочный характер, эта смесь представляет собой ценное сырье для производства фторсиликатных соединений и других химических веществ. С учетом производственных объемов компания активно разрабатывает технологии переработки смеси, с целью снижения экологического воздействия и повышения экономической эффективности. КФВК также образуется в производстве фосфорных удобрений и используется для получения других

химических продуктов, таких как AlF_3 , Na_3AlF_6 , SiF_4 и NaF [283-290]. Наиболее эффективным способом переработки смеси кислот является нейтрализация с применением натрийсодержащих солей, в результате чего образуются кремнефторид (КФН) и фторид натрия [291-293]. В нашей технологии фторид натрия используется для получения криолита из растворов алюмокалиевых квасцов и сульфата алюминия.

Для решения поставленной задачи выполнены лабораторные исследования, в ходе которых разработана методика синтеза фторида натрия, аморфного кремнезёма и жидкого стекла на основе системы КФВК-HF-NaOH. Реакция осуществляется в три стадии, причём первая приводит к образованию NaF и Na_2SiO_3 (3.13), а вторая – исключительно к выделению фторида натрия за счёт взаимодействия HF с NaOH (3.14).



Вторая стадия включает гидролиз Na_2SiO_3 с образованием аморфного SiO_2 и NaOH (реакция 3.15)



Экспериментальные исследования влияния температурного фактора, временного интервала и концентрации NaOH на ход реакций 3.13-3.15 при нейтрализации кислотной смеси позволили получить данные, систематизированные в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Зависимость выхода очищенного NaF от технологических параметров

№	Технологические параметры			Выход NaF, %	Содержание примесей, %	
	t, °C	τ, мин.	C_{NaOH} , %		SiO ₂	Na ₂ SiF ₆
1	25	15	25	88,9	-	9,7
2	65			86,5	3,5	5,2
3	75			82,2	5,6	4,3

Продолжение таблицы 3.7

4	85	15	25	78,3	10,7	-	
5	25	5		86,9	-	12,8	
6		10		88,1	-	8,3	
7		20		87,3	3,4	5,2	
8		25		86,8	5,6	3,5	
9		30		86,1	7,8	0,5	
10		15		5	15,2	10,9	72,2
11				10	35,6	8,9	53,3
12				15	67,3	5,4	25,4
13			25	88,7	0,5	10,5	
14	35		90,1	-	-		
15	25	15	45	93,4	-	-	

Анализ данных таблицы 3.7 показывает, что повышение температуры снижает выход фторида натрия из-за усиленного испарения кислот и гидролиза метасиликата натрия с образованием загрязняющего аморфного кремнезема. Оптимальная продолжительность нейтрализации составляет 15 минут: при меньшем времени остается непрореагировавший КФН, а при большем - увеличивается гидролиз метасиликата. Таким образом, максимальный выход чистого продукта достигается при строгом контроле температуры и выдержке процесса 15 минут.

Результаты исследования показали, что повышение концентрации гидроксида натрия приводит к максимальной степени разложения КФН при одновременном снижении гидролиза метасиликата натрия до минимальных значений. Оптимальные параметры синтеза фторида натрия определены как: температура 25°C, время процесса 15 минут и концентрация NaOH 45%, что обеспечивает выход продукта свыше 93%. Для оценки чистоты полученного фторида натрия выполнен химический анализ, данные которого в сравнении с эталонным образцом представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Сравнительный анализ физико-химических характеристик эталонного и полученного фторида натрия

№	Показатели	Нормативные требования		
		ч.д.а. (ОКП 26 2112 1192 03)	ч. ОКП 26 2112119104	Полученный продукт
1.	Массовая доля NaF, %, \geq	99	98	98,5
2.	Нерастворимые в воде вещества, %, \leq	0,02	0,05	0,04
3.	Кислотность (в пересчёте на HF), %, \leq	0,03	0,20	0,08
4.	Щёлочность (в пересчёте на Na ₂ CO ₃), %, \leq	0,10	0,20	0,16
5.	Содержание кремния, %, \leq	0,01		0,01

Проведённые химические анализы (табл. 3.8) показали соответствие полученного фторида натрия требованиям ГОСТ 4463-76 по всем ключевым показателям качества. В частности:

- массовая доля NaF (98,5%) превышает норматив для марки "чистый" (98,0%)
- содержание примесей (нерастворимых веществ, кислотности, щёлочности) находится в пределах установленных норм

Для верификации результатов и комплексного изучения продукта дополнительно выполнено РФА-анализ фильтрованного осадка с целью подтверждения полноты протекания реакции нейтрализации смеси КФВК и HF с NaOH и определения минералогического состава продукта.

Полученные данные представлены: на дифрактограмме (рис. 3.13).

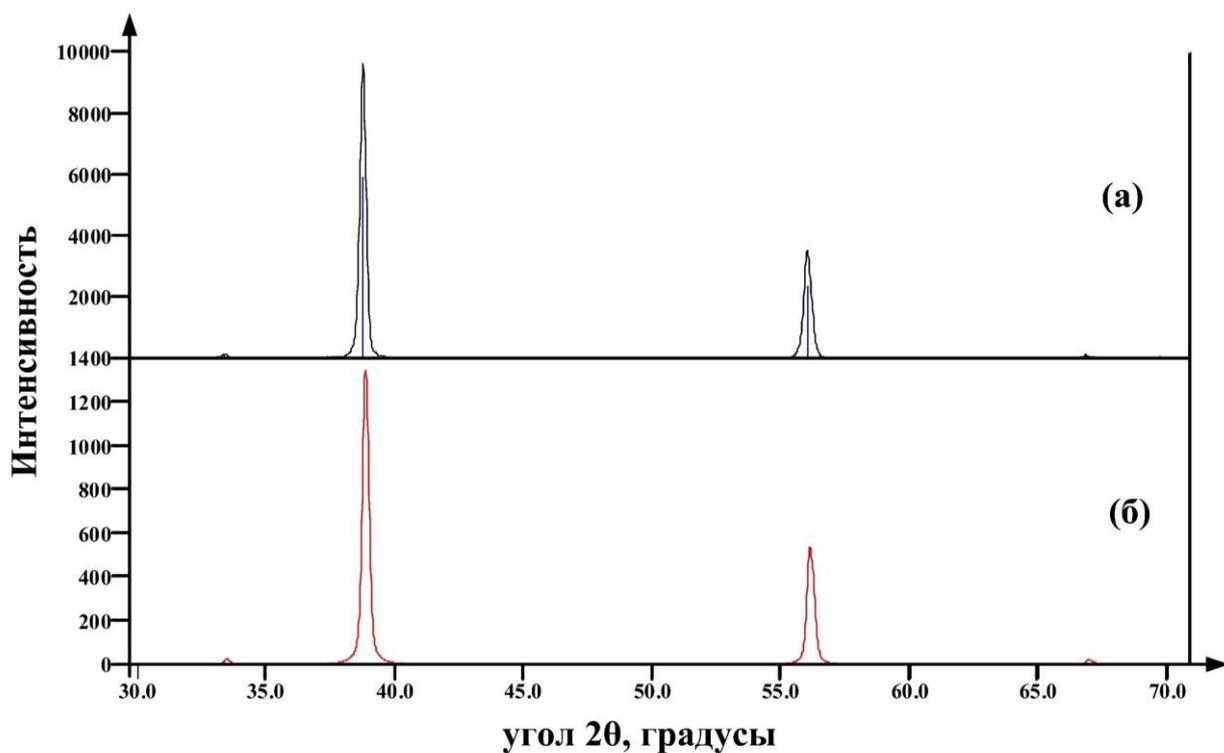


Рисунок 3.13 – Рентгенограмма осадка, полученного при обработке смеси кислот гидроксидом натрия:

(а) – анализируемый образец, (б) – эталон минерала виллиомита (NaF)

Рентгенографические исследования (рис. 3.13) подтверждают, что полученный продукт соответствует минералу виллиомиту (PDF 36-1455), что свидетельствует о полном протекании реакций 3.13-3.15. После фильтрации и промывки фторида натрия горячей водой происходит разбавление и гидролиз раствора метасиликата натрия с образованием аморфного кремнезема (реакция 3.15). Проведенный силикатный анализ показал, что содержание кремнезема в высушенном продукте превышает 98%, что подтверждает его высокую степень чистоты.

Лабораторные исследования третьей стадии процесса (реакция 3.16) позволили изучить влияние концентрации NaOH , времени и температуры на образование жидкого стекла из аморфного SiO_2 .



Экспериментальные данные по растворению аморфного кремнезёма в зависимости от варьируемых параметров процесса систематизированы в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Влияние различных факторов на степень растворения кремнегеля

№	Параметры			Степень растворения аморфного кремнезёма, %	
	t, °С	τ, мин.	C _{NaOH} , %		
1.	25	60	10	7,2	
2.	45			36,1	
3.	65			65,9	
4.	85			86,8	
5.	90	60		97,9	
6.				15	22,3
7.				30	57,1
8.				45	77,3
9.				75	98,2
10.		60		5	98,5
11.				15	98,2
12.				20	98,1
13.				25	97,6

Экспериментально установлено, что повышение температуры (25-90°С), увеличение продолжительности процесса (15-60 мин) и рост концентрации NaOH (5-25% масс.) существенно интенсифицируют растворение аморфного кремнезёма. Наблюдается четкая зависимость: максимальная растворимость SiO₂ достигается при экстремальных значениях всех трёх параметров - 90°С, 60 минут и 25%-ной концентрации щёлочи. Полученные данные подтверждают, что процесс перехода кремнезёма в растворимую форму носит термоактивируемый характер и существенно зависит от концентрации реагента.

Оптимизация силикатного модуля жидкого стекла достигается путем применения 10%-ного гидроксида натрия. Процесс проводится при температуре 85-90 °С и занимает 60 минут, обеспечивая требуемые характеристики материала.

Для установления технических характеристик жидкого стекла были проведены исследования в центральной лаборатории ОАО «ТАЛКО». Полученные результаты представлены в таблице 3.10 и сопоставлены со стандартными параметрами жидкого стекла.

Таблица 3.10 – Сравнительный анализ физико-химических характеристик стандартного жидкого стекла и исследуемого образца

№	Наименование показателей	Требования для жидкого стекла марки			Полученный продукт
		А	Б	СНЖ1	
1.	Массовая доля SiO ₂ , %	22.7-29.6	24.3-31.9	29.7-36.0	24,5
2.	Массовая доля оксидов Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ , % ≤	0.25			0,15
3.	Массовая доля Na ₂ O, %	9.3-12.8	8.7-12.2	10.9-13,8	11,1
4.	Силикатный модуль (n)	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

Результаты испытаний (табл. 3.10) подтверждают соответствие жидкого стекла, полученного из аморфного кремнезёма, требованиям марок А и Б по ГОСТ 13078-81, что было успешно верифицировано промышленными испытаниями (приложение 1)

3.7. Разработка технологической схемы получения фтористого натрия, используемого при переработке сульфатсодержащего раствора

На основании лабораторных исследований разработана комплексная трехстадийная технологическая схема (рис. 3.14) переработки смеси КФВК и

плавиковой кислоты гидроксидом натрия с получением фторида натрия, аморфного кремнезема и жидкого стекла, обеспечивающая эффективное использование сырья и соответствие продукции нормативным требованиям.

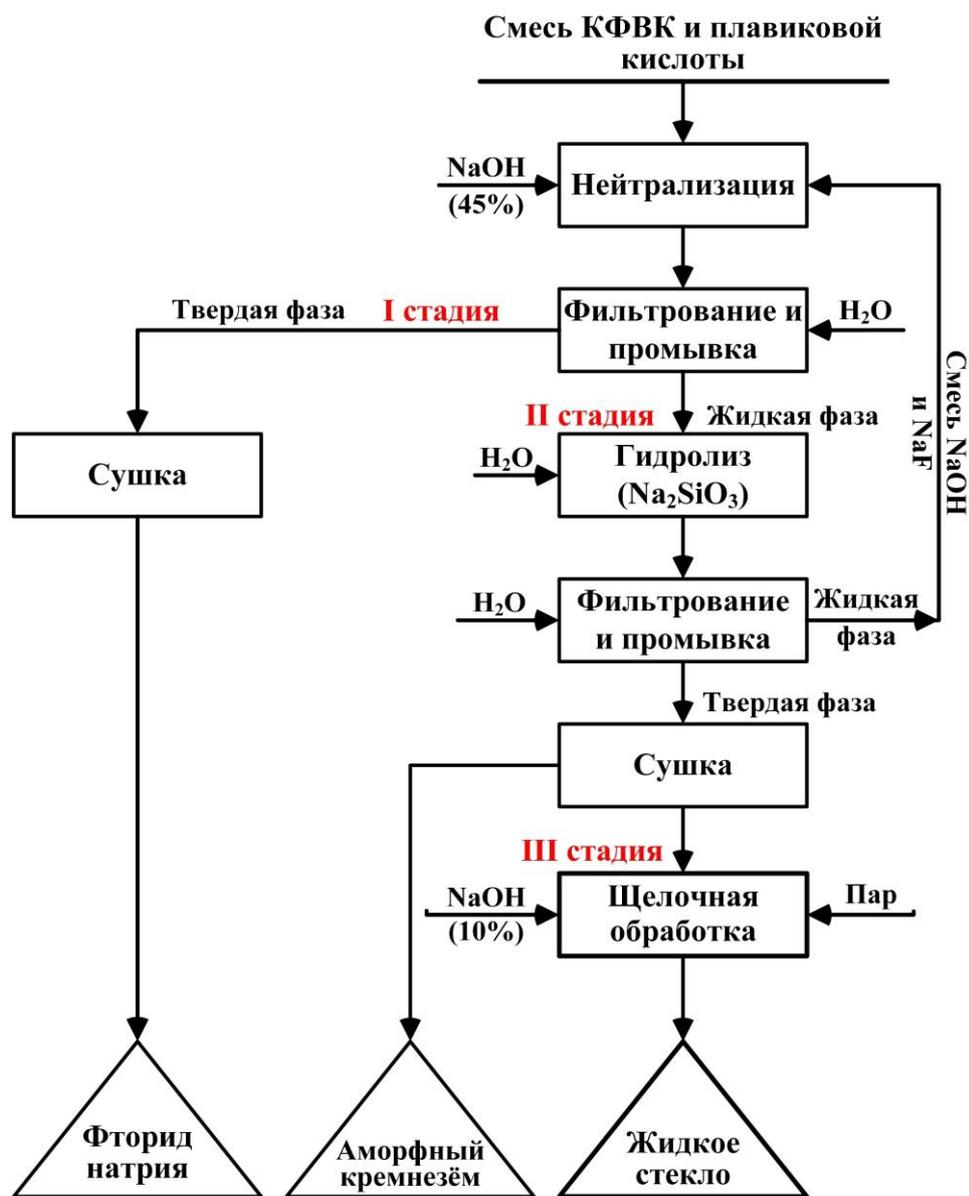


Рисунок 3.14 – Технологическая схема комплексной переработки фторкремниевой и плавиковой кислот с получением целевых продуктов

В соответствии с разработанной технологической схемой, в реактор вводят 45%-ный раствор гидроксида натрия, в который по рассчитанному стехиометрическому соотношению добавляется смесь кремнефтористоводородной и плавиковой кислот. Образовавшуюся реакцию пульпу подвергают фильтрации и промывке. Полученный осадок,

представляющий собой фторид натрия, сушится и направляется в дальнейшее производство (первая стадия процесса).

Фильтрат, содержащий раствор метасиликата натрия, поступает на вторую стадию – гидролиз. После завершения реакции проводят фильтрацию и промывание образовавшегося аморфного кремнезема. Жидкая фаза, включающая остаточный фторид натрия и гидроксид натрия, возвращается в начало процесса нейтрализации для повторного приготовления раствора щёлочи. Осадок в виде кремнегеля высушивается и поставляется потребителям для применения в различных технологических направлениях.

Альтернативно, кремнегель можно дополнительно обработать 10%-ным раствором гидроксида натрия в течение одного часа при температуре 85-90 °С. В результате этой третьей стадии получают жидкое стекло – ценный продукт для строительной и химической промышленности.

В итоге можно отметить, что предложенная технология синтеза фторида натрия, аморфного кремнезёма и жидкого стекла отличается технологической простотой, низкими эксплуатационными затратами и высокой эффективностью. Её промышленное внедрение для нейтрализации смеси кислот обеспечивает не только экологически безопасную переработку отходов, но и получение коммерчески значимых продуктов, востребованных в различных отраслях.

3.8. Физико-химические и технологические аспекты получения обессеренного криолита из раствора сульфата алюминия и фторида натрия

Основой электролитического способа получения алюминия является растворение глинозема в электролите – смеси криолита и фторида алюминия, который выполняет ряд важных функций. Кроме того, электролит влияет на выход по току и напряжение ячейки, которые определяют удельный расход энергии и общую стоимость алюминия [294-297].

Криолит является необходимым компонентом состава электролита, который в ограниченных запасах встречается в природе. Однако для нужд алюминиевой промышленности его традиционно получают искусственным

путем из смеси плавиковой кислоты, алюмината натрия и соды. В то же время имеется возможность получения криолита при регенерации отходящих газов производства алюминия и сульфата алюминия с применением раствора фторида натрия и др. [260, 298]. Важно отметить, что присутствие сульфата натрия в криолите увеличивает щелочность, вызывает повышенный расход фтористого алюминия при корректировке модуля электролита, что приводит к потерям алюминия за счет восстановления сульфат-иона и, как следствие, к снижению выхода по току.

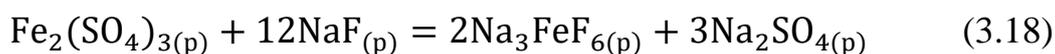
Исходя из этого, исследована технология получения синтетического десульфатизированного криолита из раствора сульфата алюминия, образующегося при сульфатизации каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» с применением фторида натрия.

Процесс получения криолита из сульфата алюминия протекает согласно химической реакции 3.17.



Как видно из реакции 3.17, при взаимодействии раствора сульфата алюминия с раствором фторида натрия образуется криолит в виде осадка и раствор сульфата натрия.

Следует отметить, что содержание оксида железа в составе каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» составляет более 6%, он в свою очередь реагирует с серной кислотой с образованием сульфата железа (III). Поэтому при введении раствора фторида натрия в сульфатсодержащий раствор, кроме реакции 3.17 имеется возможность протекания реакции 3.18.



Железо в составе криолита является нежелательным компонентом, однако, при взаимодействии раствора сульфата железа с раствором фторида натрия возможно образование бесцветного соединения гексафтороферрата (III) натрия (реакция 3.18), которое растворяется в воде. Именно поэтому железосодержащие соединения при промывке и фильтрации криолита переходят в раствор.

Экспериментально изучена зависимость выхода и качества криолита от ключевых технологических параметров (температура, время реакции, дозировки NaF), количественные данные приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Влияние факторов на степень извлечения криолита из раствора сульфата алюминия и фторида натрия

№	Условия получения криолита			Выход криолита, %	Na ₂ SO ₄ в виде примеси, %	
	t, °C	τ, мин.	D _{NaF} , %			
1.	25	15	100	96.6	11.2	
2.	45			96.3	6.9	
3.	65			95.9	4.2	
4.	85	5		95.5	2.1	
5.				96.8	4.1	
6.				25	96.2	2,0
7.				35	95.6	1,9
8.		15		80	76.4	5.3
9.				90	85.9	6.6
10.				110	95.5	5.8
11.				120	95.6	9.9

Из табл. 3.11 видно, что при изменении температуры от 25 до 85 °C степень извлечения криолита существенно не меняется, а при пониженной температуре в составе криолита остается сульфат натрия и такой криолит не соответствует нормативным требованиям. Нагревание раствора до 85°C интенсифицирует процесс фильтрации благодаря укрупнению частиц криолита и повышению растворимости сульфата натрия. Оптимальная продолжительность смешивания составляет 15-35 минут: сокращение времени ниже 15 минут приводит к неполному взаимодействию реагентов и недостаточному растворению сульфата натрия, тогда как увеличение сверх 35

минут не дает значимого эффекта. Стехиометрическая дозировка фторида натрия (100%) является критическим параметром - ее снижение уменьшает выход криолита, а превышение вызывает неоправданные потери фторида натрия. Оптимальные условия для достижения более 95% извлечения криолита включают температуру 85-95 °С, продолжительность 15-20 минут и дозировку фторида натрия 100% от стехиометрической нормы, после чего следует двухкратная промывка горячей водой в соотношении Т:Ж = 1:4 с применением лабораторной вакуум-фильтрующей установки.

Для определения времени фильтрования и степени десульфатизации криолита в зависимости от температуры, при использовании для фильтрования обычной лабораторной воронки и вакуум-фильтра, проведена серия экспериментов, результаты которых представлены в рис. 3.15. Следует отметить, что при использовании обычной лабораторной воронки проводилась трехкратная промывка криолита при соотношении Т:Ж=1:5.

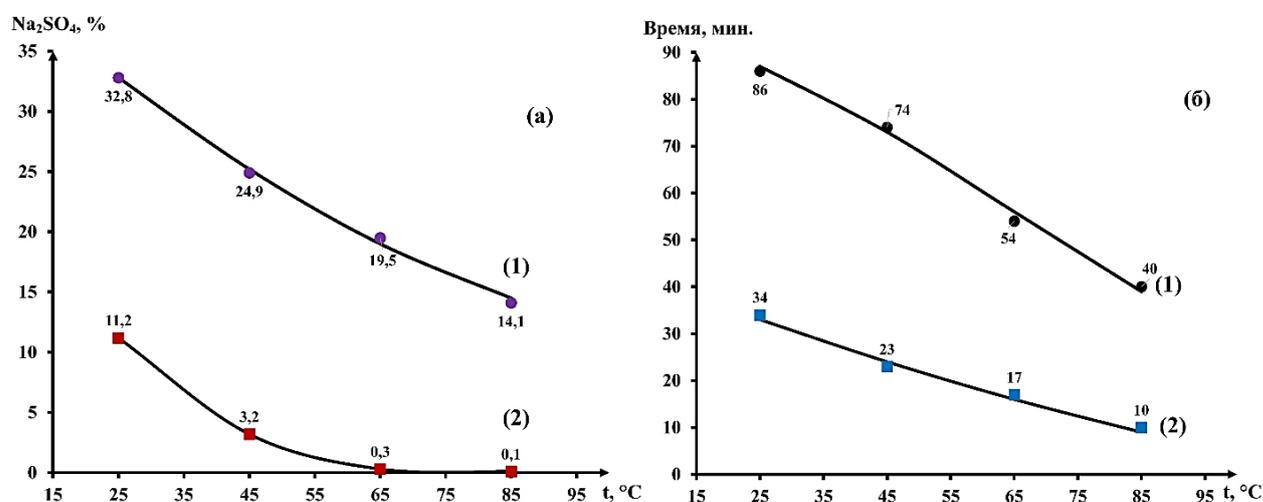


Рисунок 3.15 – Зависимости степени десульфатизации (а) и скорости фильтрации криолита (б) от температуры:

1 – фильтрация криолита с использованием обычной лабораторной воронки; 2 – фильтрация криолита с использованием вакуум-фильтровального устройства

Как видно из рис. 3.15а при использовании обычной лабораторной воронки (1) с повышением температуры процесса, а также температуры воды

используемой для промывки с 25 до 85 °С, количество сульфата натрия в составе криолита уменьшается с 32,8 до 14,1 %, при этом время фильтрования криолита (рис. 3.15б (1)) сокращается с 86 до 40 минут. Таким образом, при фильтровании с помощью обычной лабораторной воронки и трехразовой промывке криолита горячей водой в соотношении Т:Ж=1:5, сульфаты из состава продукта полностью не удаляются, что не соответствует требованиям ГОСТ 10561 – 80, так как по требованиям ГОСТ содержание сульфатов не должно превышать 1%. Также использование обычной воронки приводит к увеличению продолжительности процесса фильтрования, а трехразовая промывка в соотношении Т:Ж=1:5 приводит к повышенному расходу воды, что является нецелесообразным.

Поэтому были проведены исследования по увеличению скорости фильтрации и десульфатизации криолита с помощью вакуумного фильтрующего устройства в зависимости от температуры.

Из результатов рис. 3.15а видно, что при использовании вакуум-фильтрующей установки (2) с повышением температуры от 25 до 85 °С резко возрастает удаление сульфатов из состава криолита, а их остаточное количество уменьшается с 11,2% практически до нуля. При этом время фильтрации криолита (рис. 3.15б (2)) сокращается с 34 до 10 минут, что подтверждает целесообразность использования вакуум-фильтровального устройства.

Таким образом, использование вакуум-фильтрующей установки эффективно с точки зрения экономии времени и уровня чистоты криолита (обессеривания) по сравнению с обычными методами фильтрования и её использование в данной технологии целесообразно.

Далее для установления состава полученного криолита, а также для сравнения со стандартным образцом были проведены химические анализы, результаты которых приведены в табл. 3.12.

Таблица 3.12 – Сопоставление химического состава синтезированного криолита на основе сульфата алюминия с характеристиками стандартного промышленного криолита

№	Показатель	Технический криолит (ГОСТ 10561-80)			Полученный продукт
		Норма для марок			
		Высший сорт	Первый сорт	КП	
1.	Массовая доля F, % \geq	54		52	54,5
2.	Массовая доля Al, % \leq	18	19	23	12,6
3.	Массовая доля Na, % \geq	23	22	13	30,8
4.	Криолитовый модуль \geq	1,7	1,5	Не нормируется	2,8
5.	Массовая доля SiO ₂ , % \leq	0,5	0,9	1,5	0,2
6.	Массовая доля Fe ₂ O ₃ , % \leq	0,06	0,08	0,1	0,09
7.	Массовая доля SO ₄ ²⁻ , % \leq	0,5	1		0,2
8.	Массовая доля H ₂ O, % \leq	0,2	0,5	0,8	0,7

Данные таблицы 3.12 подтверждают, что криолит, синтезированный из раствора сульфата алюминия (полученного сульфатизацией каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг») с использованием раствора фторида натрия, полностью соответствует требованиям ГОСТ 10561-80 для использования в алюминиевой промышленности. Продукт характеризуется: оптимальным криолитовым модулем; низким содержанием примесей (SiO₂, Fe₂O₃, SO₄²⁻); соответствующим содержанием основных компонентов (F, Al, Na).

С целью верификации предложенной технологии синтеза криолита из растворов фторида натрия и сульфата алюминия, а также для подтверждения

фазового состава образца, был проведён рентгенофазовый анализ (РФА). Полученные результаты представлены на рисунке 3.16.

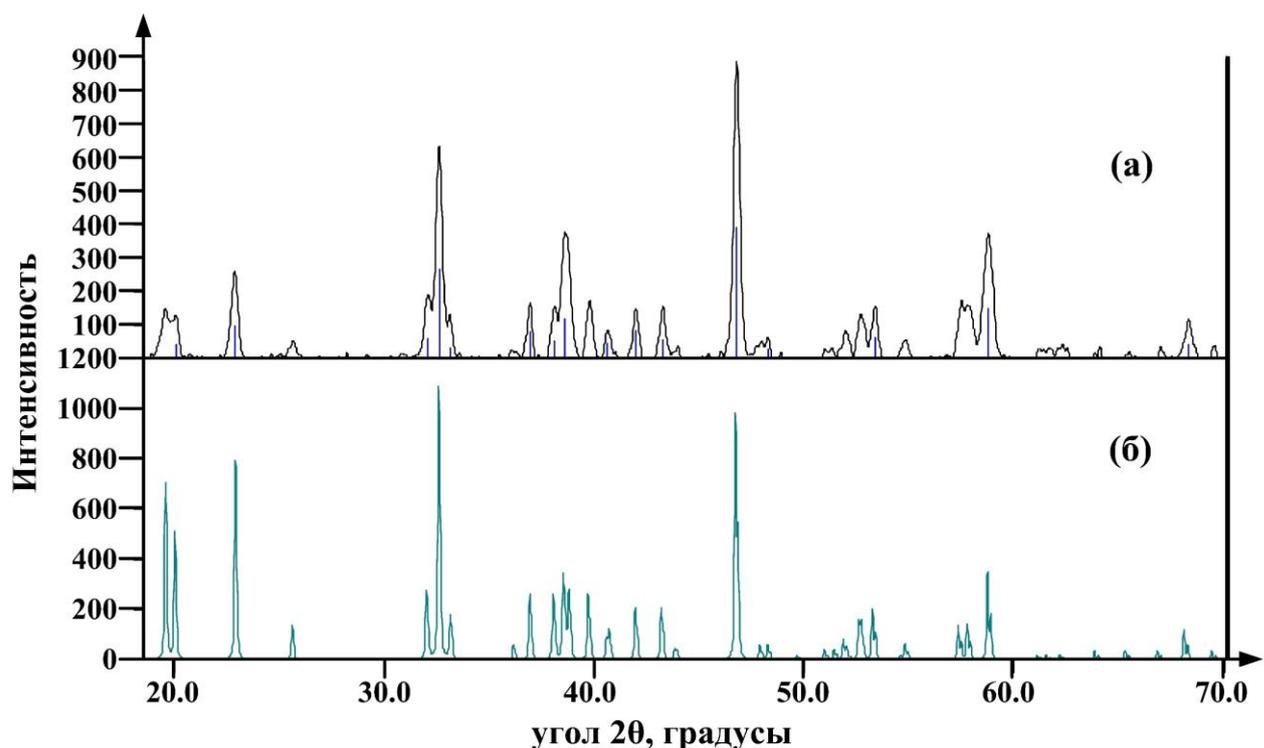


Рисунок 3.16 – РФА криолита, полученного из растворов сульфата алюминия и фторида натрия:

а – рентгенограмма анализируемой пробы; *б* – рентгенограмма эталона криолита (Na_3AlF_6)

Согласно результатам РФА (рис. 3.16) все найденные 16 пиков соответствуют минералу криолит (Na_3AlF_6) номер по картотеке PDF 25-772 и тем самым подтверждается процесс получения криолита из раствора сульфата алюминия и раствора фторида натрия, а также десульфатизация криолита.

Кроме того, с целью подтверждения образования сульфата натрия согласно реакциям 3.17 и 3.18, после фильтрации криолита жидкая фаза подвергалась упариванию с получением сульфатсодержащих кристаллов, которые были изучены рентгенофазовым анализом (рис. 3.17).

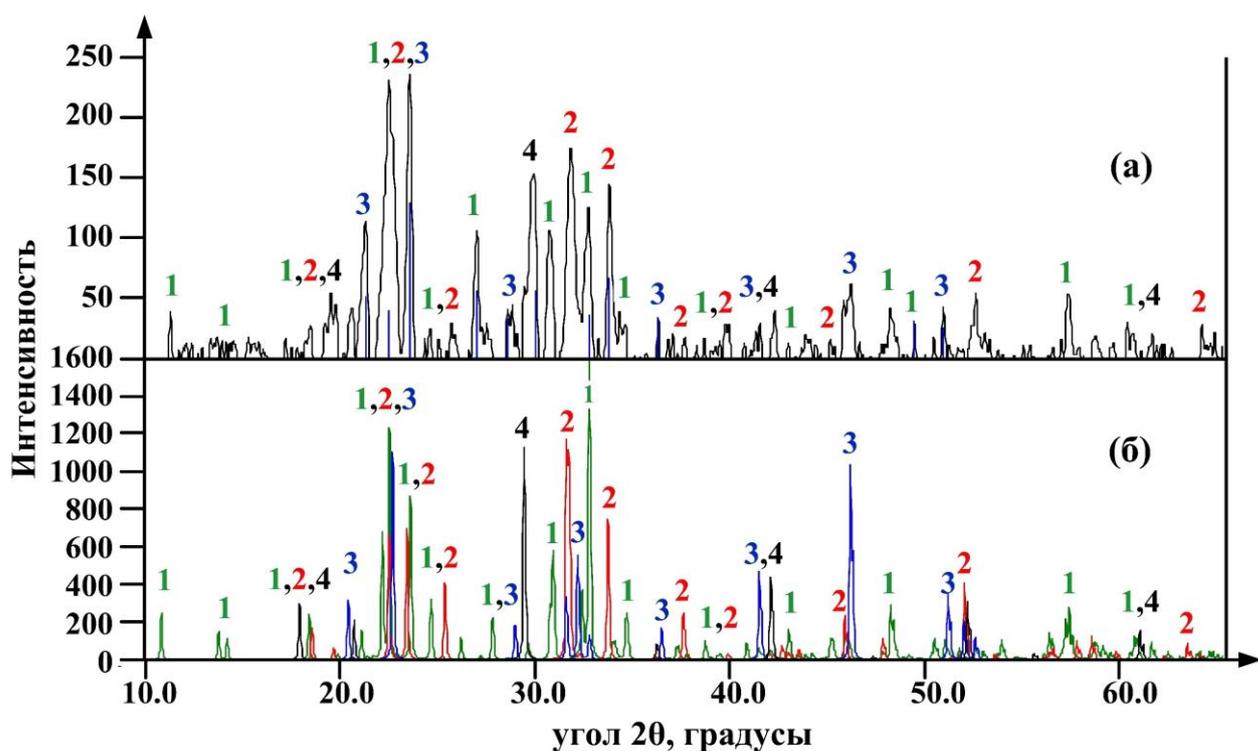
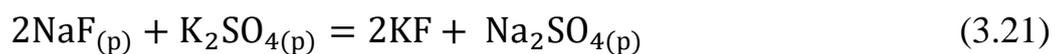
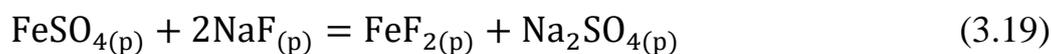


Рисунок 3.17 – Рентгенограмма упаренного в естественных условиях раствора (а) и стандартных образцов (б):

1 – гидросульфат натрия ($\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$); 2 – сульфат натрия (Na_2SO_4); 3 – железифторид натрия (NaFeF_3); 4 – гексафтороферрат калия (K_3FeF_6)

Согласно данным РФА (рис. 3.17), основные дифракционные пики соответствуют гидросульфатам (PDF № 76-1109) и сульфатам натрия (PDF № 79-1554). Также зафиксированы следовые количества соединений NaFeF_3 (PDF № 10-154) и K_3FeF_6 (PDF № 72-1764), образование которых возможно в результате протекания следующих химических реакций:



Согласно вышеприведённым реакциям, имеется возможность образования растворимых железосодержащих фтористых солей. Однако, наши исследования акцентированы на получение десульфатизированного криолита,

поэтому особое внимание не уделено тщательному исследованию образования железо-фторидных солей.

Гидросульфат и сульфат натрия используются в различных отраслях, таких как горно-обогатительная промышленность, производство строительных материалов, моющих средств, а также в процессе получения криолита методом гидрохимической переработки. Эти вещества также применяются в переработке побочных продуктов производства фосфорных удобрений и плавиковой кислоты, включая смеси КФВК и плавиковой кислот, с целью получения смеси кремнефторида и фторида натрия [287, 299-301].

Таким образом, результаты, полученные в ходе проведенных лабораторных исследований и физических и химических анализов, убедительно свидетельствуют о том, что криолит, полученный из каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг», по своим характеристикам не уступает традиционно применяемому криолиту, что подтверждается его соответствием установленным нормативным требованиям. Эти результаты также подтверждают, что раствор гидросульфата и сульфата натрия, полученный в ходе переработки, обладает необходимыми свойствами для использования в различных отраслях промышленности, таких как горно-обогатительная, строительная, а также в производстве моющих средств, криолита и других химических продуктов. Себестоимость полученного криолита за счёт использования местного минерального сырья, побочных продуктов и собственной серной кислоты будет значительно ниже себестоимости импортируемого криолита.

ГЛАВА IV. ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МУСКОВИТ-СТАВРОЛИТОВЫХ СЛАНЦЕВ И МУСКОВИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ «КУРГОВАД» СПОСОБОМ СУЛЬФАТИЗАЦИИ

4.1. Геологическая и физико-химическая характеристика мусковит – ставролитсодержащих сланцев Курговадского месторождения

Месторождение расположено на южном склоне Дарвазского хребта, между притоками Висхарви и Пошхарв, на правом берегу р. Пяндж (рис. 4.1) в пределах Дарвазского района ГБАО. Геологически оно связано с метаморфическими породами Баршудской серии нижнего протерозоя, включающей Шодакскую и Тогмайскую свиты, переход между которыми постепенный и согласованный. Шодакская свита (PR_1Sd) слагает нижние участки склонов вдоль правобережья Пянджа.

Свита представлена гнейсами и кристаллическими сланцами, которые имеют различную минералогическую структуру. Основная масса гнейсов – биотитовые и двуслюдяные, с характерным содержанием граната, который встречается в большинстве из них, особенно в двуслюдяных разновидностях. Помимо граната, нередко присутствуют амфиболы, что придаёт гнейсам особые особенности. В некоторых случаях встречаются более редкие минералы, такие как ставролит ($Fe...Al_4(SiO_4)_2O_2(OH)_2$), который обнаруживается вместе с гранатом и биотитом, образуя специфическую комбинацию. Еще реже в гнейсах можно встретить андалузит ($Al_4(SiO_2)O$), а также комбинацию граната и биотита. Гнейсы с кианитом ($Al_2(SiO_4)O$) встречаются крайне редко. Структуры с андалузитом и кианитом имеют узловатую форму, что связано с их расположением в экзоконтактной зоне Курговадского гранитоидного массива. Важно отметить, что на расстоянии 150-200 м от контакта кианит становится менее распространённым и в некоторых местах может полностью отсутствовать.

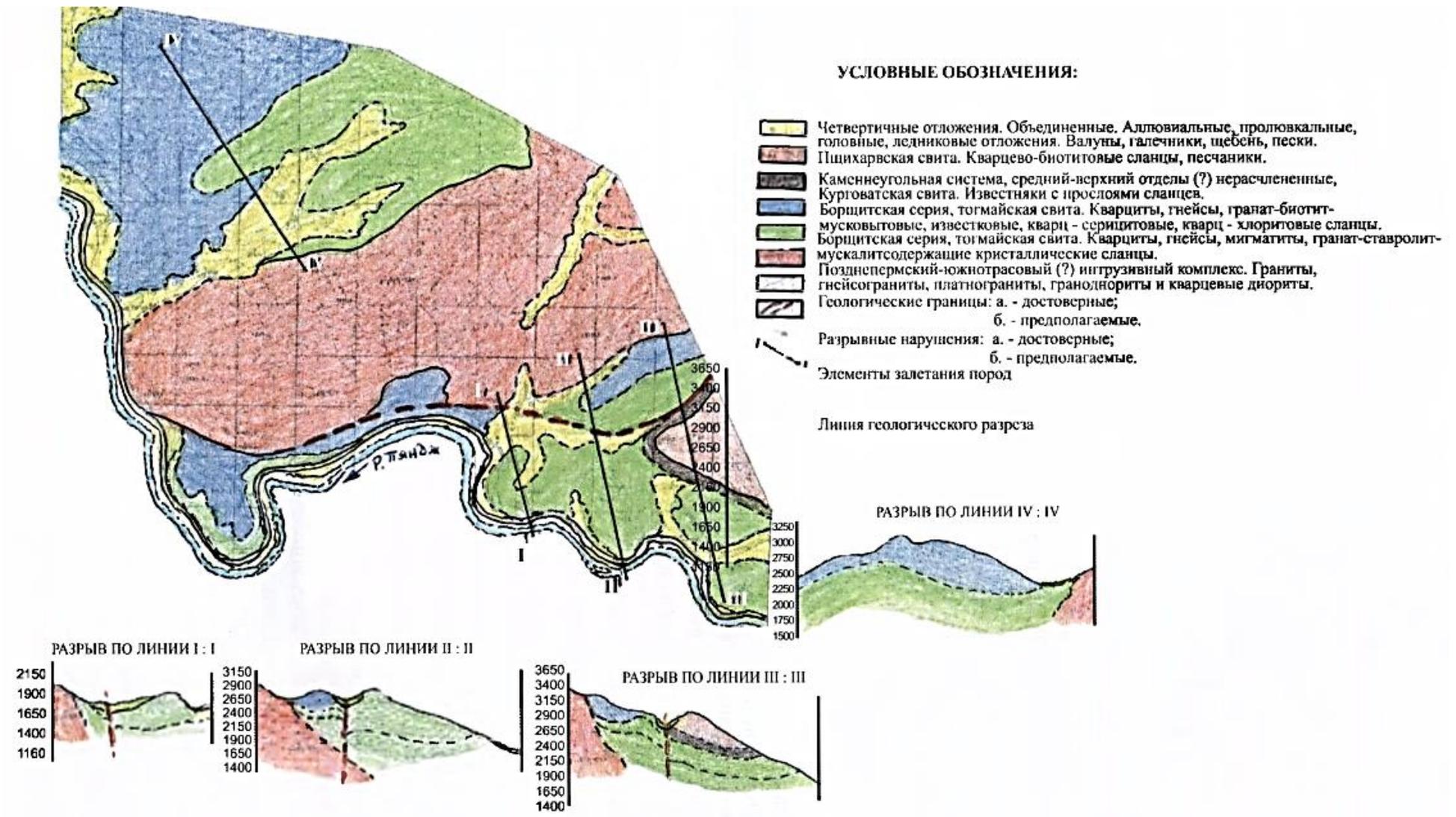


Рисунок 4.1 – Схематическая геологическая карта Курговадской площади, масштаб 1:25 000

Кристаллические сланцы, среди которых выделяются двуслюдяные и монослюдяные разновидности, содержат гранат, иногда кианит или андалузит. В междуречье Удуга – Пошхарв встречаются кварц-мусковитовые сланцы, в которых мусковит составляет 50-60%, а кварц – 20-25%. Эти сланцы могут содержать прослой со ставролитом и гранатом. В Тогмайской свите, развивающейся на западе площади, встречаются слюдистые кварциты и кварцевые сланцы с подчиненными прослоями гнейсов. Слои мусковитсодержащих сланцев в среднем течении р. Тогмай имеют содержание мусковита до 40-50%. Каменноугольная система представлена Курговадской свитой с известняками, а пермская – Пшихарвской свитой, состоящей из песчаников, туфопесчанников, алевролитов и глинистых сланцев.

Интрузивные образования на месторождении представлены гранитоидами Курговадского комплекса пермо-триасового возраста, прорезающими породы Боршудской серии и образующими антиклиналоподобную структуру плутона с тоналитами на куполе. Контакты с породами Шодакской свиты формируют мигматизационную зону. Месторождение расположено в Курговадской подзоне зоны Северного Памира, ограниченной Уйблоксским и Вимсхарвским разломами. Подзона включает два структурных этажа: протрозойский и среднекаменноугольно-пермский. Нижний этаж образует Курговадскую антиформу с северо-восточным простиранием, прорванную гранитоидами, и сформированную до палеозоя.

Антиклиналь осложнена несколькими складками, в ядре которых, на междуречье Пяндж – Удуга, залегают мусковитсодержащие и кварц-мусковитсодержащие сланцы верхней части Шодакской свиты. Разрывные нарушения ограничены и явно проявляются в виде крутопадающего разрыва по реке Удуга. Месторождение Курговад занимает площадь около 70 км², где в центральной части (29 км²) расположены гранодиориты Курговадского комплекса, разделяющие метаморфические породы Шодакской свиты на два блока: северо-западный и юго-восточный.

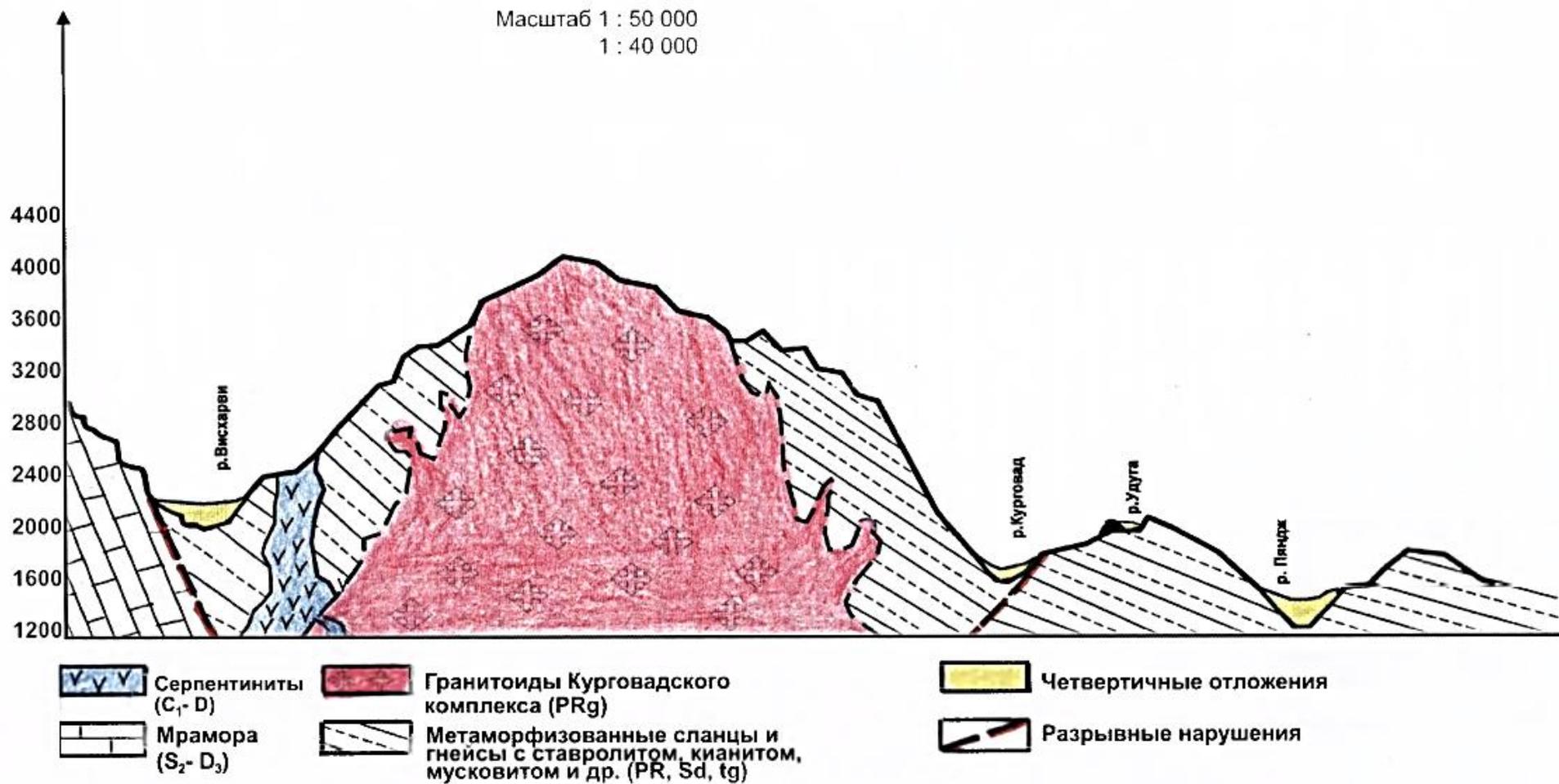


Рисунок 4.2 – Геологический разрез междуречья Висхарви – Курговад – Пяндж

В результате поисковых работ 2005-2006 годов было установлено, что ставролит встречается в кристаллических сланцах на площади с частотой 70-80%, однако крупные скопления не выявлены. В Шодакской свите его содержание составляет 10-15%, а участки с более 20% ставролита были выделены как проявления. Всего на площади Шодакской свиты выделено 4 проявления с содержанием ставролита более 20% и мусковита, приуроченных к кристаллическим сланцам.

Прогнозные ресурсы Курговладского месторождения составляют:

- Общие ресурсы руды: 8 003 382 075 тонн.
- Ресурсы ставролита: 1 557 928 тонн (содержащие 782 858 тонн Al_2O_3).
- Ресурсы мусковита: 4 580 732 910 тонн (содержащие 1 557 449 189 тонн Al_2O_3).
- Ресурсы ставролита + мусковита: 4 582 290 838 тонн.
- Общие ресурсы Al_2O_3 : 1 558 232 047 тонн.

Эти данные подтверждают наличие проявлений ставролита и мусковита на стадии общих поисков, а также прогнозные запасы глинозема в этих рудах [264, 302].

4.2. Разработка технологии комплексной переработки мусковит – ставролитовых сланцев методом сульфатизации и водная обработка сульфатизированного спека

Для изучения процесса сульфатизации были использованы мусковит-ставролитовые сланцы Курговладского месторождения, содержащие (масс. %): SiO_2 – 57,4; Al_2O_3 – 20,8; Fe_2O_3 – 7,9; CaO – 1,7; MgO – 0,9; Na_2O – 1,1; K_2O – 5,7; П.П.П. – 3,8. Относительно высокое содержание глинозёма (не менее 20%) позволяет перерабатывать сырьё методом сульфатизации.

С целью проверки результатов химического анализа и выявления минералогического состава мусковит-ставролитсодержащих сланцев был осуществлен рентгенофазовый анализ на модернизированном оборудовании «Дрон-2» с использованием $Cu\alpha$ (см. рис. 4.3).

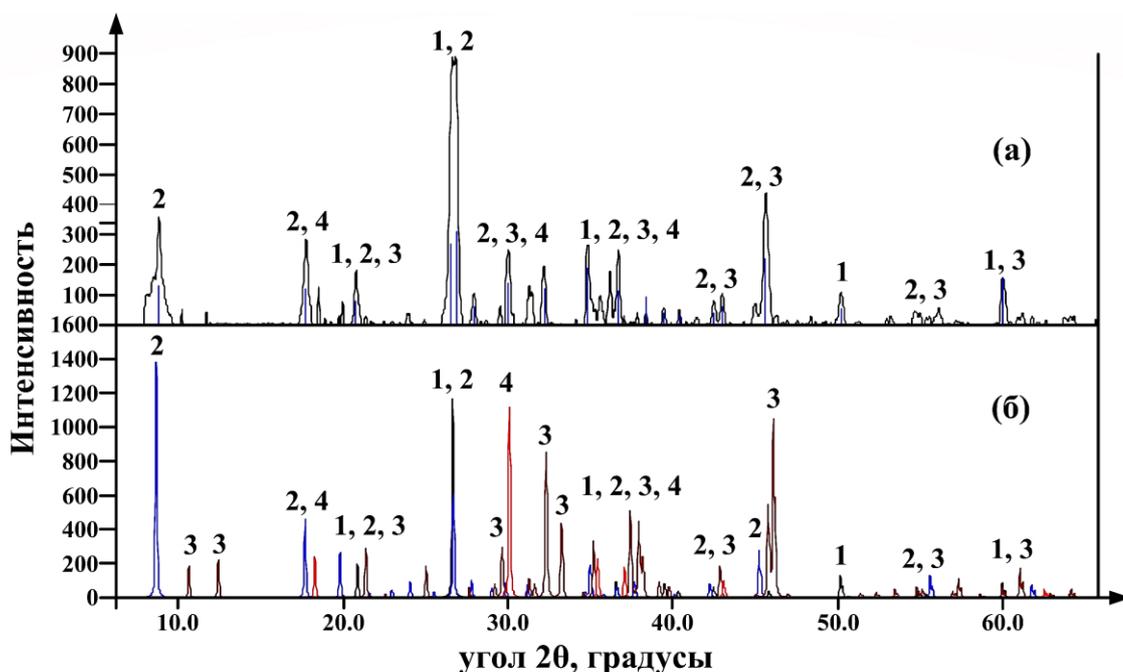
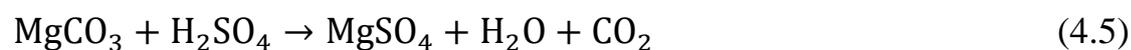
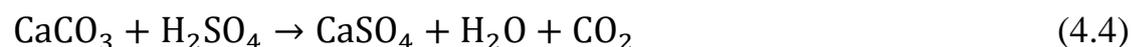
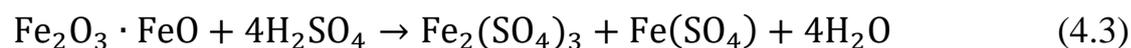
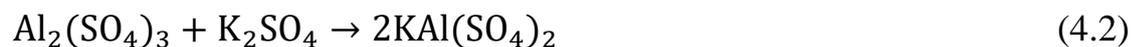
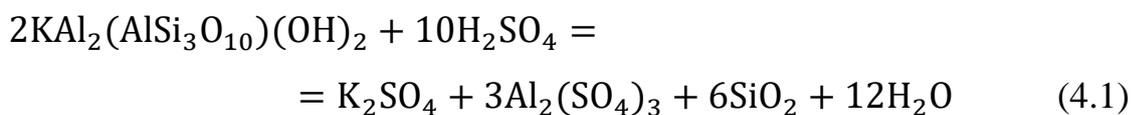


Рисунок 4.3 – РФА: мусковит-ставролитсодержащие сланцы (а) и стандартные образцы (б):

1-кварц (SiO_2), 2-мусковит ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$), 3-ставролит ($Al_4Fe[Si_2O_{10}](OH)_2$), 4-магнетит (Fe_3O_4);

Рентгенофазовый анализ мусковит-ставролитовых сланцев (рис. 4.3а) выявил пики, соответствующие минералам кварц (PDF 46-1045), мусковит (PDF 46-1311), ставролит (PDF 41-1484) и магнетит (PDF 89-950), что совпадает с рентгенограммами стандартных эталонов (рис. 4.3б).

При сульфатизации мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад» возможно протекание следующих реакций:



Как следует из реакции 4.1, в процессе сульфатизации первоначально образуются сульфаты калия и алюминия. Затем, при воздействии высокой температуры, сульфат алюминия взаимодействует с сульфатом калия (реакция 4.2), что приводит к образованию безводных алюмокалиевых квасцов, содержание которых зависит от количества калия.

Ключевыми факторами, которые влияют на процесс сульфатизации, являются температура, продолжительность реакции, а также дозировка и концентрация кислоты. Результаты исследований воздействия этих параметров приведены на рисунках 4.4 и 4.5.

На рисунке 4.4а представлена зависимость степени извлечения сульфата алюминия, пересчитанной на глинозём, от температуры процесса сульфатизации.

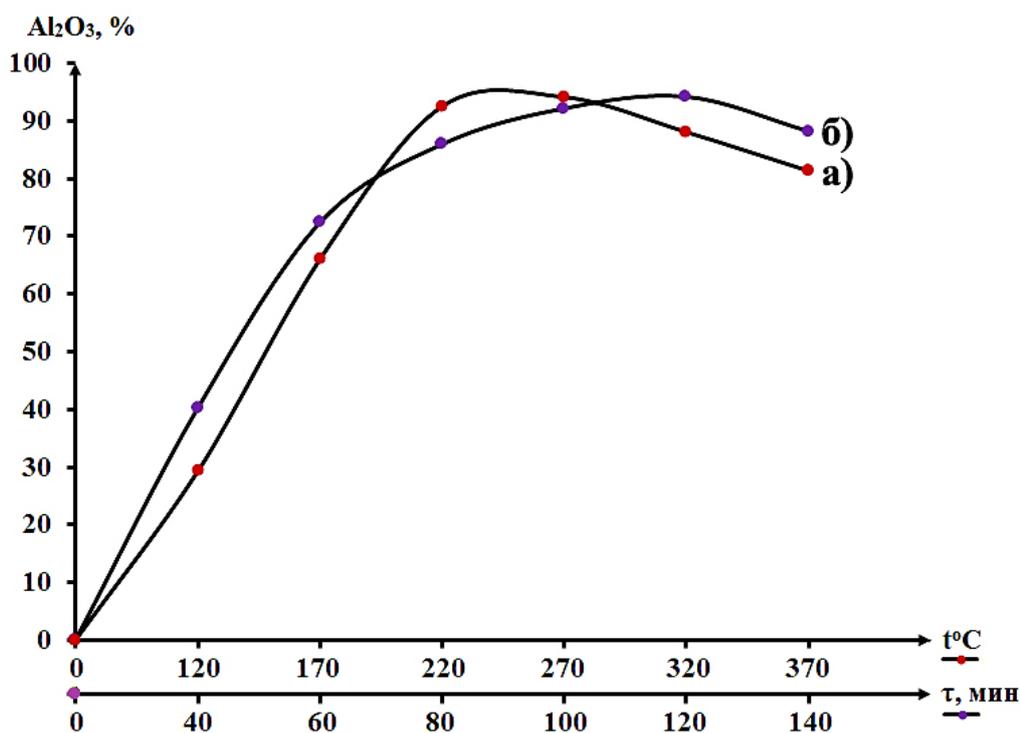


Рисунок 4.4 – Влияние температуры (а) и продолжительности процесса сульфатизации (б) на степень извлечения оксида Al.

Как видно из рисунка 4.4а, увеличение температуры значительно ускоряет процесс сульфатизации мусковит-ставролитсодержащих сланцев: при нагреве от 120 до 240 °C степень извлечения Al_2O_3 возрастает с 28,7% до 94,3%.

Однако при дальнейшем повышении температуры наблюдается снижение степени извлечения глинозёма, что, вероятно, обусловлено испарением серной кислоты и уменьшением её реакционной способности.

В ходе эксперимента температура варьировалась при фиксированных значениях других параметров: продолжительность процесса составляла 60 минут, концентрация серной кислоты – 98%, а её дозировка соответствовала 100% от стехиометрического расчёта.

На рисунке 4.46 представлена зависимость степени извлечения сульфата алюминия от времени сульфатизации. На начальных этапах, за 40 минут, степень извлечения Al_2O_3 достигала 37,3%, затем наблюдалось постепенное увеличение, достигая 94,5% при 120 минутах. По результатам эксперимента (рис. 4.46) установлено, что по истечении двух часов реакция сульфатизации достигает максимума – дальнейшего увеличения извлечения глинозёма не наблюдается, что указывает на завершение процесса. При этом условия опыта включали температуру 240 °С, продолжительность 120 минут и дозировку серной кислоты, равную 100% от стехиометрического расчёта.

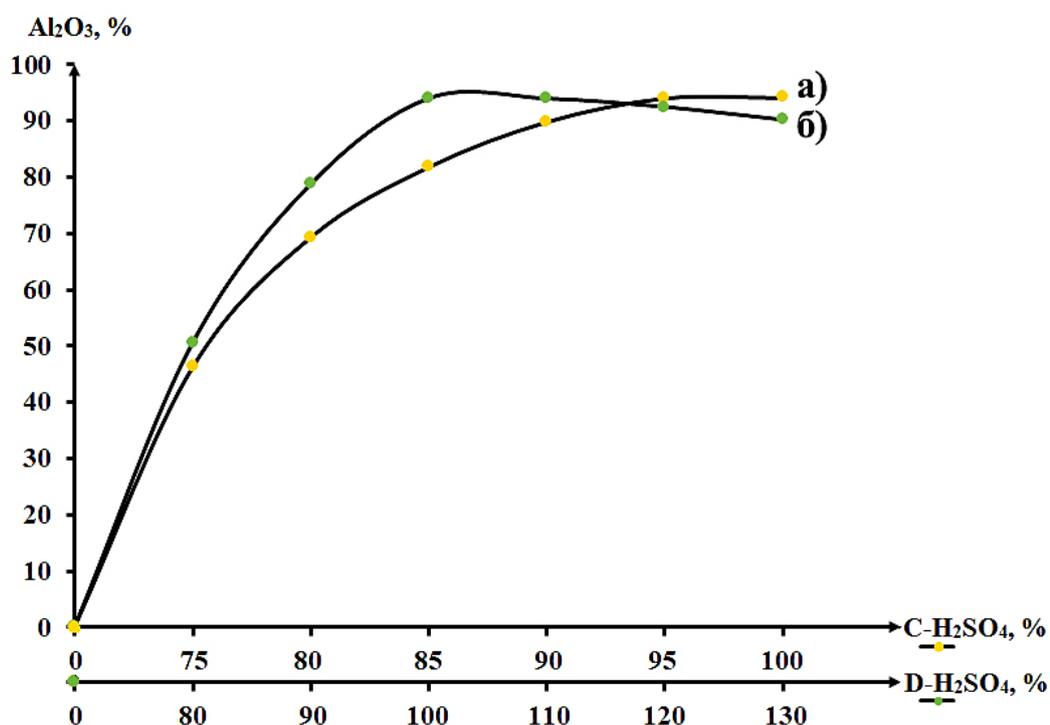


Рисунок 4.5 – Влияние концентрации (а) и дозировки кислоты (б) на процесс сульфатизации

Концентрацию серной кислоты изменяли в пределах 75-95%. Результаты экспериментов (рис. 4.5а) подтвердили, что рост концентрации серной кислоты способствует увеличению степени извлечения глинозёма, достигающей максимального значения 94,2% при наивысшей концентрации реагента.

Дозировку серной кислоты рассчитывали, исходя из содержания легковскрываемой минералогической формы глинозёма, что представлено на рис. 4.5б. В ходе экспериментов было установлено, что максимальный выход глинозёма, составляющий 94,1%, достигается при дозировке кислоты в диапазоне 100-110% от стехиометрически необходимого количества. Увеличение содержания кислоты приводило к снижению степени извлечения глинозёма, что, по всей видимости, обусловлено повышением вязкости пульпы, замедляющей процесс сульфатизации.

После проведения процесса сульфатизации в оптимальных технологических параметрах была отобрана проба, которая подверглась РФА, результаты которого приведены в рис. 4.6.

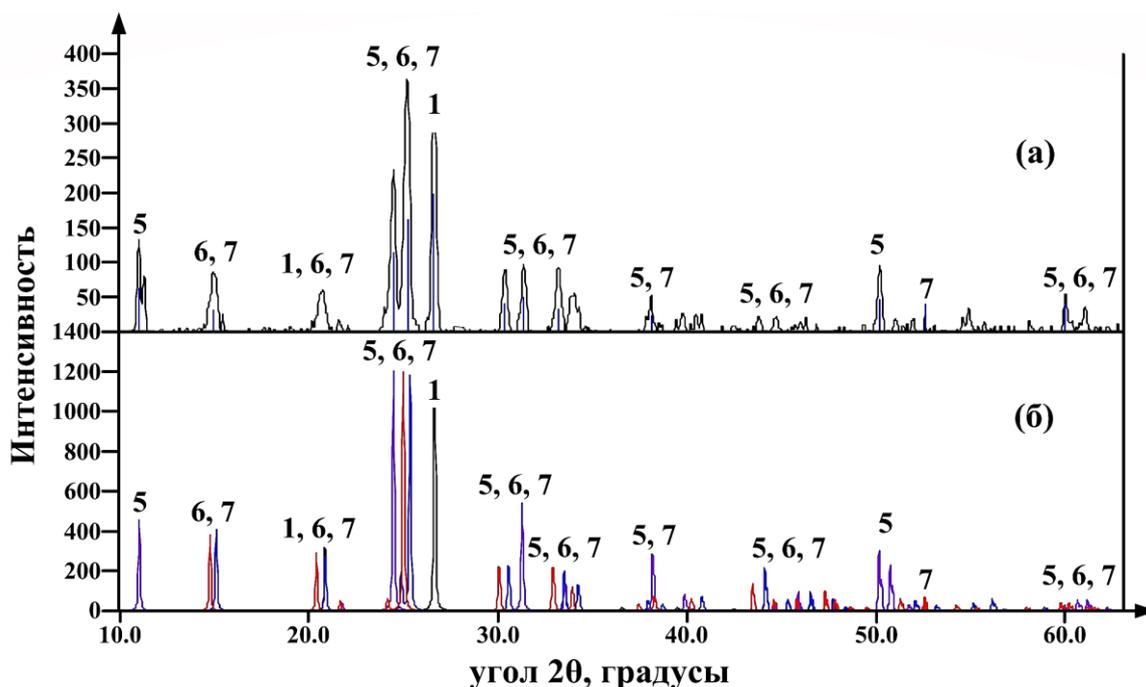


Рисунок 4.6 – Рентгенограммы: сульфатизированного спёка (а) и стандартного образца (б):

1-кварц (SiO_2), 5-алюмокалиевые квасцы ($KAl(SO_4)_2$); 6-миллозевичит ($Al_2(SO_4)_3$); 7-микасит ($Fe_2(SO_4)_3$).

Рентгенограмма сульфатизированного спека (рис. 4.6а) демонстрирует наличие рефлексов, соответствующих кварцу (PDF 85-335), алюмокалиевым квасцам (PDF 74-82), миллозевичиту (PDF 42-1428) и микаситу (PDF 47-1774), что подтверждает успешное протекание реакций сульфатизации (4.1-4.7) и формирование характерных сульфатсодержащих фаз.

В результате проведённых лабораторных исследований были установлены оптимальные параметры процесса сульфатизации мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад». Подбор условий осуществлялся с учётом температуры, продолжительности процесса и дозировки серной кислоты, что позволило достичь высокой степени извлечения глинозёма.

Достоверность полученных данных подтверждена методами РФА и химического анализа, которые свидетельствуют о полноте протекания реакции и образовании целевых продуктов. Оптимальные условия сульфатизации обеспечивают максимальный выход Al_2O_3 , что делает процесс перспективным для дальнейшего масштабирования и промышленного применения.

С целью отделения содержащихся в составе сульфатизированного спека сульфатсодержащих соединений, спек подвергали водной обработке. Ключевые параметры, оказывающие влияние на эффективность водной обработки, включают температуру, длительность процесса и соотношение твёрдой и жидкой фаз. Эти факторы определяют степень извлечения целевых компонентов и скорость протекания реакций. В рамках исследования была проведена серия экспериментов, направленных на установление оптимальных условий для водной обработки, результаты которых наглядно представлены на рисунке 4.7.

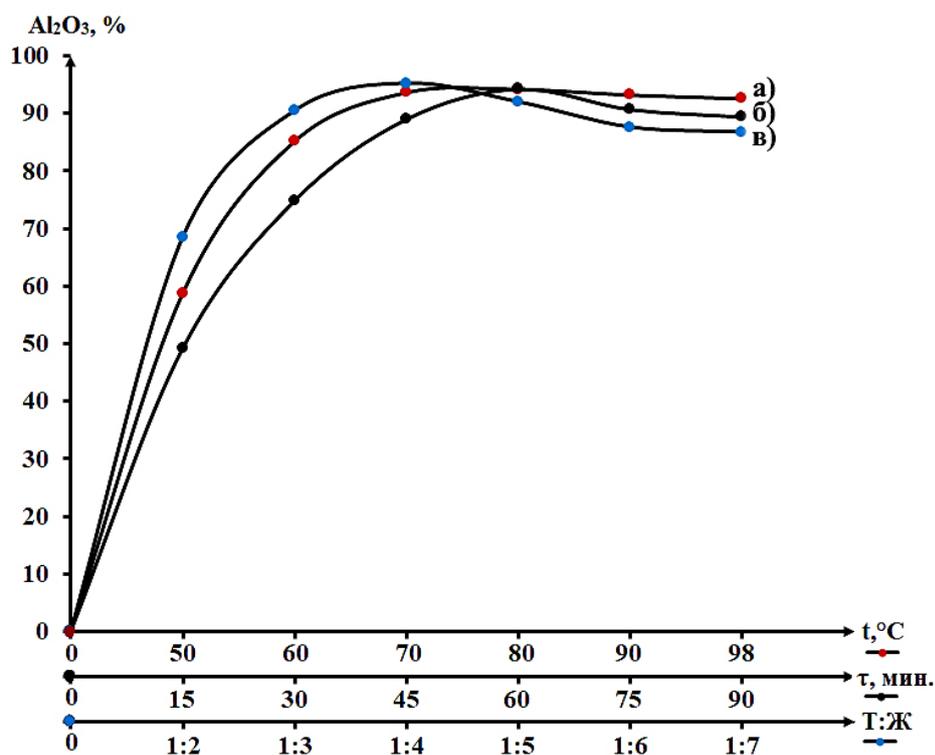


Рисунок 4.7 – Влияние температуры (а), продолжительности процесса (б) и T:Ж (в) на степени выхода Al_2O_3

В результате проведённых экспериментов установлены оптимальные условия для водной обработки сульфатизированного спека, обеспечивающие максимальную степень извлечения сульфата алюминия. Анализ данных рисунка 4.7 показал, что оптимальные условия водной обработки – температура 90 °С, продолжительность 60 минут и соотношение твёрдой и жидкой фаз 1:4 – обеспечивают максимальное извлечение сульфата алюминия, пересчитанного на глинозём, на уровне 94,1%, что подтверждает высокую эффективность выбранного режима.

Для подтверждения состава продуктов фильтрации пульпу отфильтровали, а фильтрат упарили с образованием сульфатсодержащих солей, рентгенофазовый анализ которых представлен на рис. 4.8.

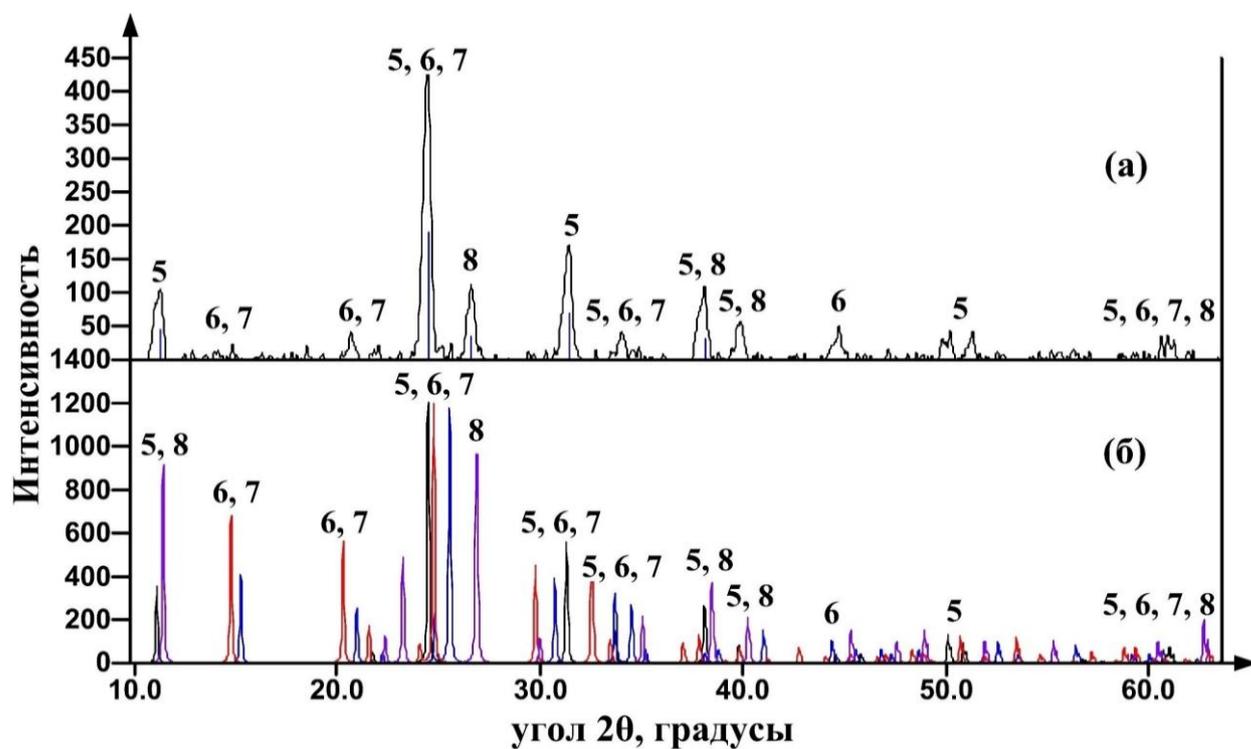


Рисунок 4.8 – РФА выпаренной соли (а) и стандартных образцов (б):

5-алюмокалиевые квасцы ($KAl(SO_4)_2$); 6-миллозевичит ($Al_2(SO_4)_3$); 7-миксаит ($Fe_2(SO_4)_3$), 8-гидросульфат алюминия ($Al(HSO_4)_3$).

Как видно из рис. 4.8а после водной обработки сульфатизированного спека в составе солей, полученных после упаривания сульфатсодержащего раствора, содержатся алюмокалиевые квасцы (PDF 23-767), миллозевичит (PDF 22-21), миксаит (PDF 33-679) и гидросульфат алюминия (номер по картотеке PDF 28-23). На наш взгляд недостаточное высушивание сульфатсодержащих солей приводит к частичному образованию гидросульфата алюминия, который не отрицает образование сульфатных соединений алюминия.

Кроме того, в рис 4.9 приведен результат РФА твердого остатка, отделенного фильтрацией после водной обработки сульфатизированного спека.

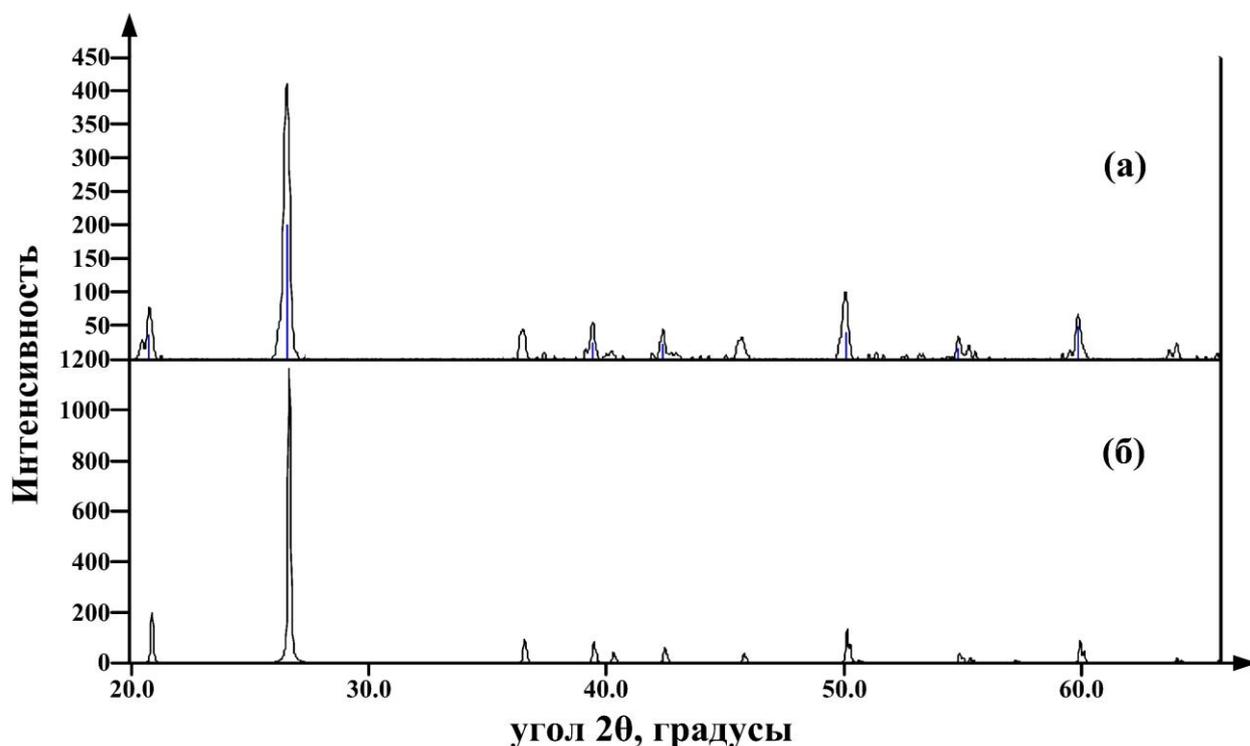


Рисунок 4.9 – Рентгенограммы твердого остатка после водной обработки (а) и стандартного образца кварца (б)

Из рентгенограммы (рис. 4.9а) видно, что после водной обработки сульфатизированного спёка и фильтрации сульфатсодержащего раствора в твердой части остаётся только минерал кварц (номер по картотеке PDF 46-1045), который подтверждает полное растворение сульфатсодержащих соединений в воде.

Полученные результаты легли в основу разработки технологии получения сульфата алюминия из местного глинозёмсодержащего сырья. Дальнейшая переработка сульфата алюминия позволяет извлекать гидроксид алюминия и глинозём – ценные компоненты для синтеза фторидов алюминия и производства металлического алюминия. Данный подход способствует рациональному использованию природных ресурсов и созданию замкнутого технологического цикла. Твердый остаток после водной обработки представляет собой тонкоизмельченный порошок белого цвета, состоящий на более чем 90% из кварца, который можно использовать при производстве строительных материалов.

4.3. Кинетика процесса сульфатизации мусковит-ставролитовых сланцев

Глинозёмсодержащее сырьё, представленное мусковит-ставролитовыми сланцами Курговадского месторождения, обладает значительными запасами и перспективно для использования в различных отраслях промышленности. Данная порода может служить ценным исходным сырьём для химической и металлургической промышленности, а также находить применение в производстве строительных материалов, керамики и огнеупорных изделий. Высокое содержание глинозёма и других полезных компонентов делает это сырьё востребованным для дальнейшей переработки и получения продуктов с высокой добавленной стоимостью.

С этой целью изучение кинетики процесса сульфатизации мусковит-ставролитовых сланцев позволяет научно обосновать получение исходных материалов для алюминиевой промышленности.

Исследование кинетики сульфатизации мусковит-ставролитовых сланцев проводилось при различных технологических параметрах. Температурный диапазон процесса сульфатизации варьировался от 40 до 240 °С, что позволило изучить влияние температуры на скорость и эффективность протекания реакции. Временные интервалы спекания составляли от 20 до 120 минут, что дало возможность проанализировать, как продолжительность обработки влияет на степень сульфатизации и конечные свойства материала.

В ходе исследования была проанализирована зависимость выхода оксида алюминия (глинозёма) от продолжительности процесса сульфатизации при различных температурных условиях. Результаты эксперимента наглядно представлены на рисунке 4.10. Из графика видно, что повышение температуры и увеличение времени спекания мусковит-ставролитовых сланцев с серной кислотой положительно влияют на степень извлечения глинозёма. С ростом температуры и длительности процесса наблюдается постепенное увеличение выхода оксида алюминия, что свидетельствует о более полном протекании реакции сульфатизации.

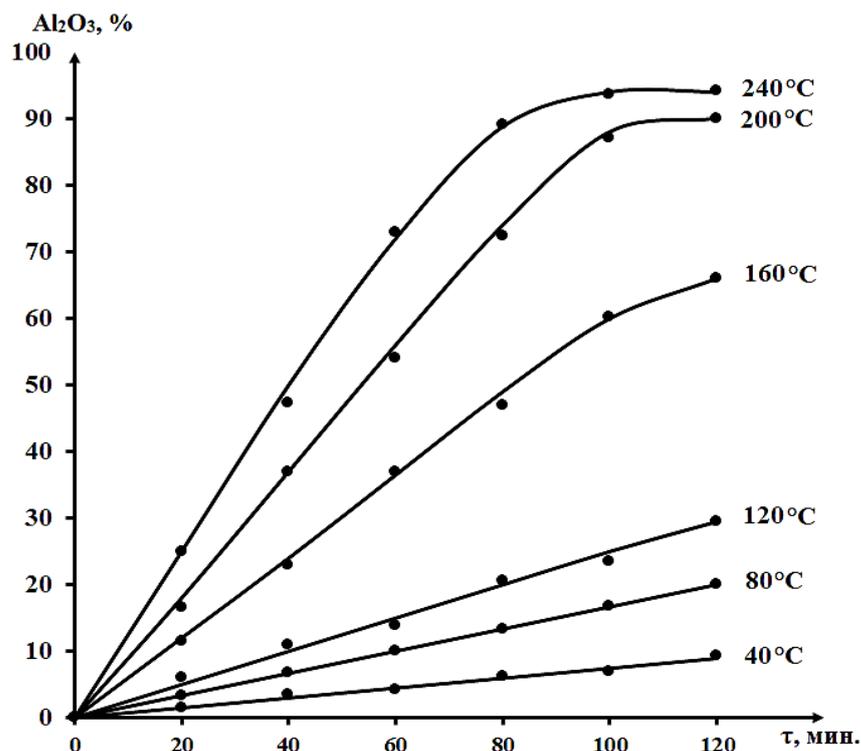


Рисунок 4.10 – Кинетические кривые, иллюстрирующие зависимость степени извлечения глинозёма от времени проведения процесса при различных температурах

При температурах до 120 °С и времени процесса до 120 минут кинетические кривые имеют линейный вид, что указывает на постоянную скорость реакции. При температуре 160-240°С кривые принимают параболическую форму, что свидетельствует об изменении механизма реакции. Процесс описывается уравнением первого порядка:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(1 - \alpha), \quad (4.1)$$

где α — степень извлечения сульфата алюминия, τ — время, k — константа скорости.

Логарифмическая форма уравнения:

$$\lg \frac{1}{(1-\alpha)} = \frac{k\tau}{2,303}, \quad (4.2)$$

На основе графика зависимости $\lg(1/(1-\alpha))$ от времени (рис. 4.11а) были вычислены значения константы скорости реакции для разных температур. Зависимость от температуры описывается уравнением Аррениуса:

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

или:

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E}{2.303RT}, \quad \underline{\underline{(4.3)}}$$

где k – константа скорости, k_0 - предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации, R – газовая постоянная, T – температура.

Эти данные позволяют оптимизировать параметры процесса сульфатизации.

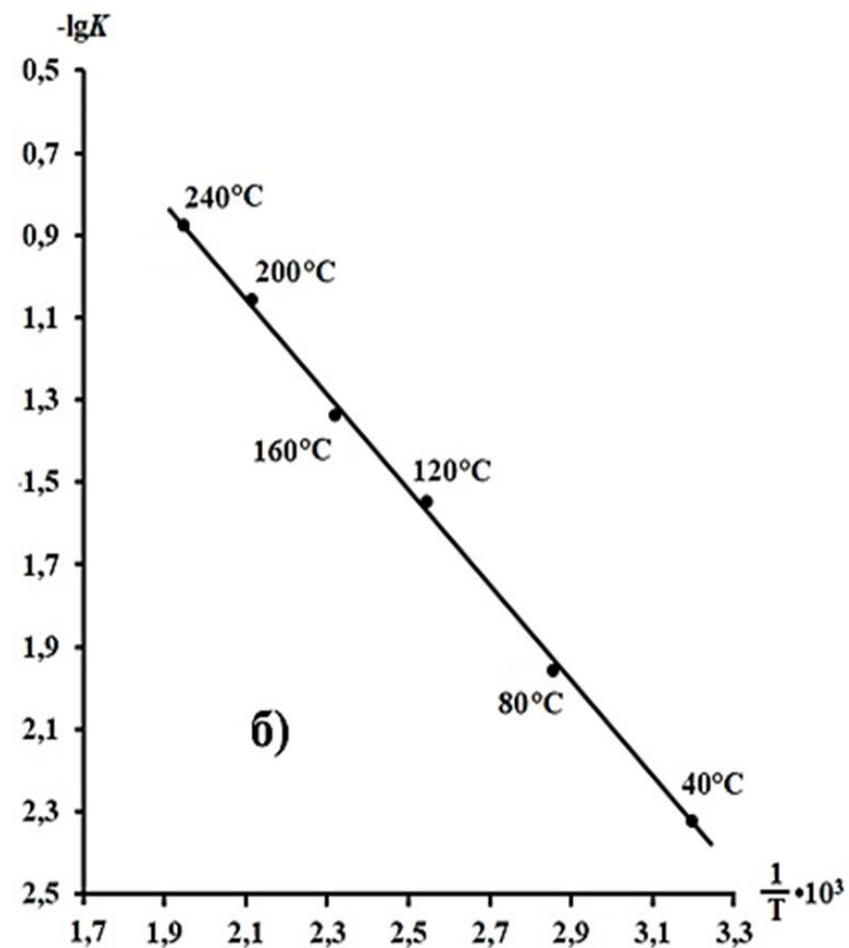
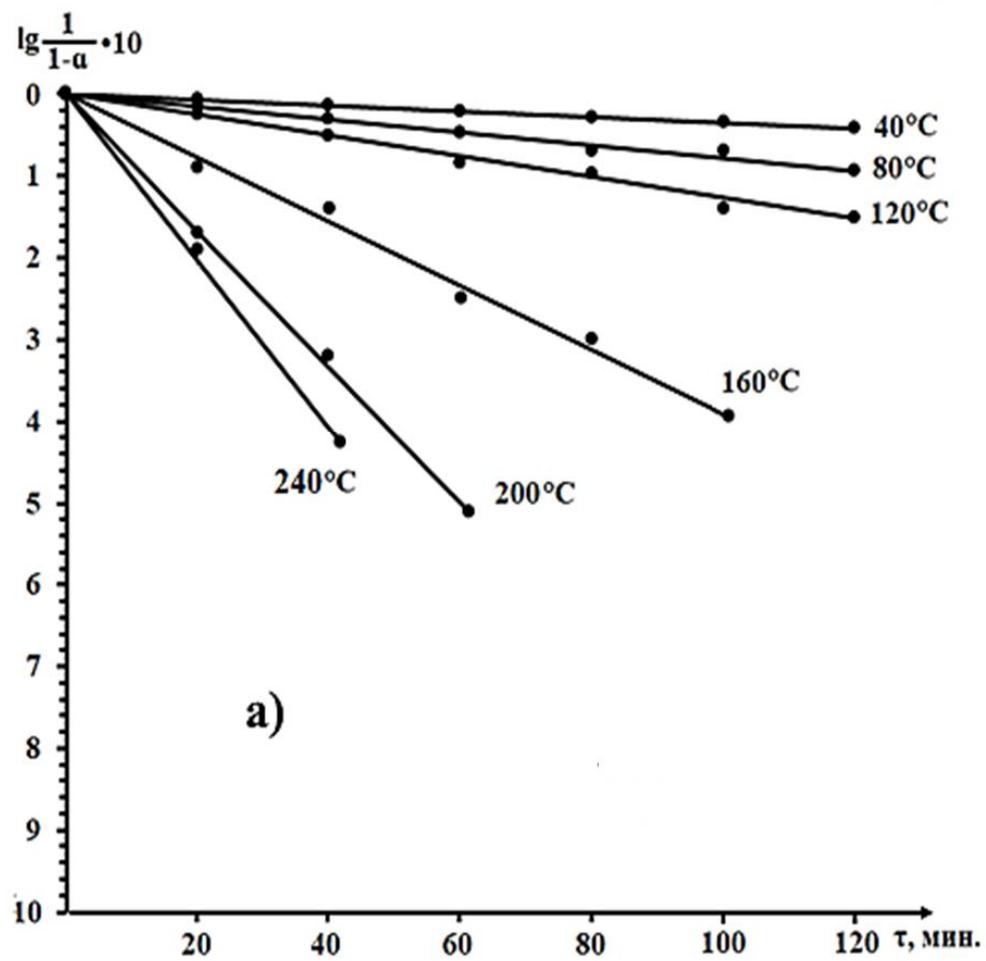


Рисунок 4.11 – Зависимости $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (τ) (а) и $\lg K$ от обратной абсолютной температуры ($\frac{1}{T}$) (б).

График (рис. 4.11б) показывает зависимость $\lg K$ от $1/T$, где данные хорошо аппроксимируются прямой, что подтверждает кинетику первого порядка и зависимость скорости реакции от температуры согласно уравнению Аррениуса. На основе этой зависимости была рассчитана кажущаяся энергия активации, равная 22,99 кДж/моль. Такое значение энергии активации позволяет сделать вывод о том, что процесс сульфатизации мусковит-ставролитовых сланцев протекает в переходной области. Этот вывод дополнительно подтверждается анализом влияния температуры спекания, длительности процесса, дозировки и концентрации кислоты на скорость реакции.

Значения кинетических характеристик процесса сульфатизации мусковит-ставролитовых сланцев помогают понять механизм протекания реакции, а также позволяют выбрать оптимальные параметры для её проведения, такие как температура, время и концентрация реагентов. Эти данные важны для повышения эффективности процесса сульфатизации, минимизации затрат и обеспечения получения требуемых продуктов с максимальной степенью извлечения.

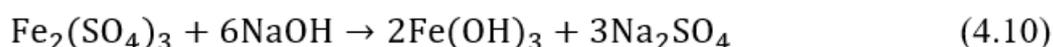
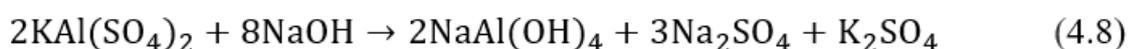
4.4. Щелочная обработка сульфатного раствора, карбонизация тетрагидроксиалюмината натрия и кальцинация гидроксида алюминия

Известно, что гидроксид алюминия и глинозем в основном получают из бокситов по способу Байера. Но в связи с истощением запасов бокситов ученые обращают внимание к использованию технологии получения глинозема из низкокачественных высококремнистых глиноземсодержащих минералов различными методами.

При сульфатизации мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад» оксиды состава руды превращаются в их сульфаты. После водной обработки сульфатизированного спёка, полученного из мусковит-ставролитсодержащих сланцев, жидкую фазу упаривали, а затем подвергли рентгенофазовому анализу. Результаты показали, что упаренная соль в

основном состоит из алюмокалиевых квасцов (PDF 23-767), миллозевичита (PDF 22-21), микасита (PDF 33-679) и гидросульфата алюминия (PDF 28-23).

На основе физико-химических анализов исследован процесс щелочной обработки сульфатсодержащего раствора, полученного после сульфатизации мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад» с целью получения гидроксидов алюминия и железа, в зависимости от температуры, продолжительности процесса, дозировки гидроксида натрия и каустического модуля. При щелочной обработке раствора, содержащего сульфаты, могут протекать следующие реакции:



Результаты влияния различных факторов на процесс щелочной обработки приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Условия щелочной обработки раствора алюмокалиевых квасцов

№	Параметры щелочной обработки				Степень извлечения раствора $\text{NaAl}(\text{OH})_4$, %	Степень извлечения гидроксида железа в осадок, %	
	t, °C	τ, мин.	C_{NaOH} , %	Каустический модуль		$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$ в виде примеси
1	25	15	50	1	48,3	98,01	50,7
2	45				55,6	98,05	43,6
3	65				61,4	98,51	37,8
4	85				68,4	98,53	30,8
5	85	10			53,7	98,71	45,5
6		20			64,1	98,85	35,1
7		25			68,8	98,73	30,4

Продолжение таблицы 4.1

8	85	30	50	1	70,9	99,79	27,2	
9		30	10		72,4	98,54	26,8	
10			20		70,7	98,61	28,8	
11			30		68,9	98,98	30,1	
12			40		68,1	98,21	31,1	
13			10	1,5	73,1	98,81	26,1	
14				2,0	80,4	98,54	18,8	
15				2,5	85,1	98,74	14,1	
16		3,0		90,8	98,81	8,3		
17		3,5		96,9	98,64	2,3		
18		85	30	10	4,0	99,1	99,21	0,8

По данным таблицы 4.1, при изменении температуры от 25 до 85 °С степень извлечения раствора алюмината натрия увеличивается с 48,3 до 68,4%. В этом случае степень отделения гидроксида железа (III) остается постоянной и составляет 98%. Однако растворимость гидроксида алюминия, присутствующего в виде примеси в составе гидроксида железа, увеличивается, что приводит к снижению его содержания с 50,7% до 30,8%.

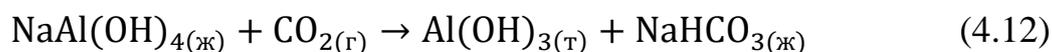
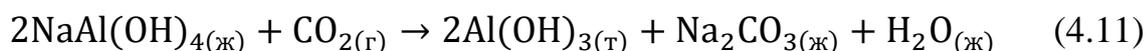
При увеличении продолжительности процесса с 10 до 30 минут наблюдается рост степени извлечения алюмината натрия в виде раствора с 53,7% до 70,9%. Одновременно содержание гидроксида алюминия в составе гидроксида железа снижается с 45,5% до 27,2%.

Увеличение концентрации гидроксида натрия приводит к образованию насыщенного раствора алюмината натрия, который разлагается с образованием гидроксида алюминия и натрия. Однако при этом фильтрация гидроксида железа усложняется. Оптимальным является использование 10% раствора гидроксида натрия для эффективного разделения компонентов и упрощения фильтрации.

Значения каустического модуля изменялось от 1 до 4,0. Установлено, что при увеличении каустического модуля от 1,0 до 4,0 содержание примесного гидроксида алюминия в составе гидроксида железа уменьшается с 26,1 до 0,8%, при этом степень извлечения раствора алюмината натрия увеличивается с 73,1 до 99,1%. Оптимальные параметры щелочной обработки раствора алюмокалиевых квасцов, сульфата алюминия и сернокислого железа: температура – 85 °С, продолжительность – 30 минут, концентрация гидроксида натрия – 10 %, каустический модуль – 4,0. При этих условиях степень извлечения алюмината натрия составляет более 99%, осаждение гидроксида железа – 99%, а содержание примесного гидроксида алюминия в гидроксида железа – 0,8%.

После определения оптимальных параметров процесса выщелачивания раствора алюмокалиевых квасцов, сульфата алюминия и сернокислого железа был проведен рентгенофазовый анализ твердой части – гидроксида железа, при этом было отмечено, что на рентгенограмме не появляются линии, а это указывает на образование аморфного гидроксида железа.

Также после фильтрации гидроксида железа жидкую часть, состоящую из раствора алюмината натрия и сульфатов натрия-калия, подвергали карбонизации. При карбонизации раствора алюмината натрия возможно протекание следующих реакций.



После проведения карбонизации раствора алюмината натрия и выделения гидроксида алюминия в виде осадка, твердая фаза была проанализирована химическим методом. Результаты анализа, проведенного для полученного гидроксида алюминия, сравниваются с данными для стандартного гидроксида алюминия и представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Сравнение химического состава образца со стандартным гидроксидом алюминия

№	Наименование показателей	Норма для марок				Испытуемой гидроксид алюминия
		Гидроксид алюминия ТУ 1711-001-00658716-99				
		ГД 15	ГД 12	ГД 6	ГД 1	
1.	Массовая доля гидроксида алюминия (Al(OH) ₃), % не менее	84	87	93	98	99,2
2.	Массовая доля диоксида кремния (SiO ₂), в %, не более	0,08		0,1		0,06
3.	Массовая доля оксида железа, (Fe ₂ O ₃), в %, не более	0,02		0,03		0,03
4.	Массовая доля влаги, %, не более	15	12	6	1	0,4

Как видно из таблицы 4.2, содержание гидроксида алюминия в исследуемом образце составляет 99,2%, что полностью соответствует требованиям технических условий (ТУ 1711-001-00658716-99) для технического гидроксида алюминия.

Рентгенофазовый анализ показал отсутствие характерных пиков, что указывает на аморфную структуру гидроксида алюминия. Химический анализ и литературные данные подтверждают, что гидроксид алюминия, полученный из мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад», подходит для использования в различных промышленных целях. В частности, он может быть применен для производства глинозема, коагулянтов, фторида алюминия, криолита, а также в качестве наполнителя в кабельной промышленности и других отраслях.

После отделения гидроксида алюминия фильтрацией, жидкую часть упаривали, а упаренную соль подвергали рентгенофазовому анализу (рис. 4.12).

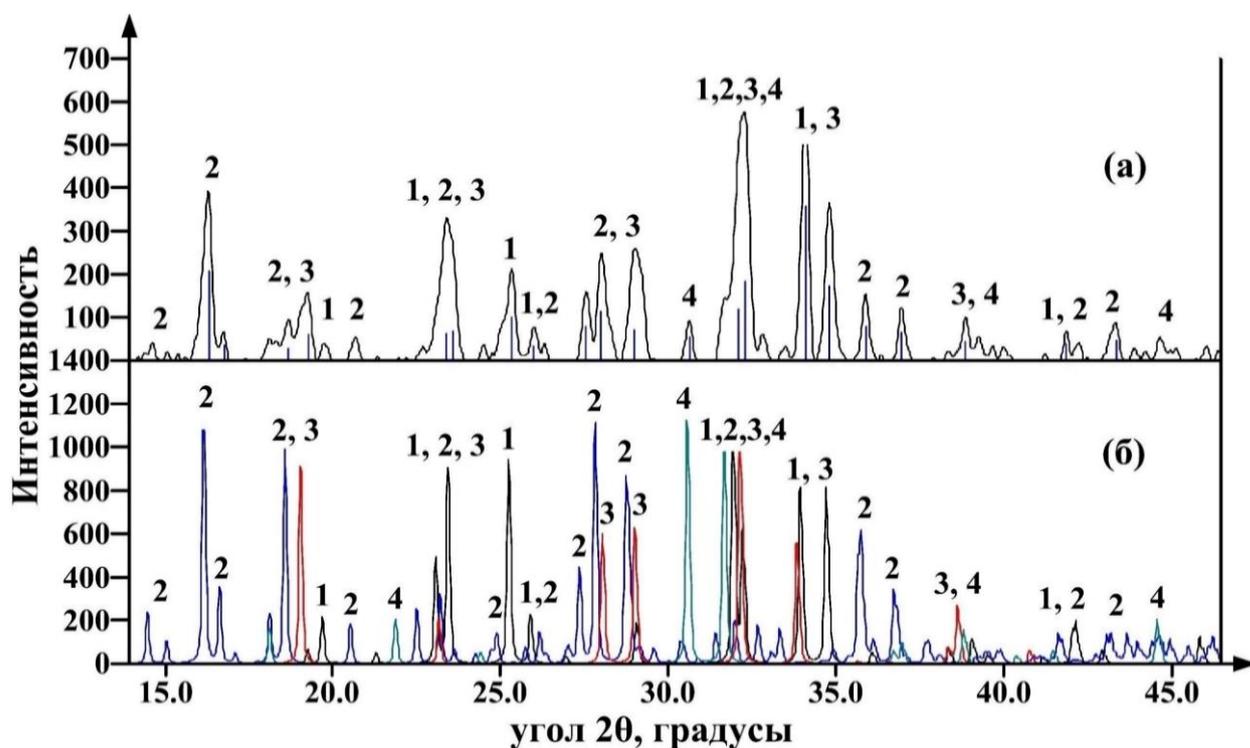


Рисунок 4.12 – Рентгенограмма упаренной соли, полученной после фильтрации гидроксида алюминия (а) и стандартных образцов (б):

1-буркеит ($Na_6(SO_4)(CO_3,SO_4)$); 2-мирабилит ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$); 3-тенардит (Na_2SO_4), 4-афтиталит ($NaK_3(SO_4)_2$).

Рентгенограмма (рис. 4.12) показывает, что упаренная соль включает минералы буркеит (PDF 24-1134), мирабилит (PDF 75-1077), тенардит (PDF 37-1465) и афтиталит (PDF 74-1742), что подтверждает протекание соответствующих реакций.

В результате кальцинации гидроксида алюминия при температуре 1000-1100 °С был получен глинозём, характеризующийся высокой степенью чистоты. Для оценки качества полученного продукта проведён анализ его химического состава, результаты которого представлены в таблице 4.3. В таблице также приведены нормативные показатели для стандартного глинозёма, что позволяет провести сопоставление и оценить соответствие полученного материала установленным требованиям.

Таблица 4.3 – Химический состав сравниваемого образца и стандартного оксида алюминия

№	Наименование показателей	Глинозем ГОСТ 6912.1-93				Сравниваемый глинозем
		Норма для марок				
		Г-00	Г-0	Г-1	Г-2	
1.	Доля Al_2O_3 , % \geq	98,9	98,5			98,8
2.	Доля SiO_2 , % \leq	0,02	0,03	0,5	0,8	0,02
3.	Доля Fe_2O_3 , % \leq	0,03	0,05	0,04	0,02	0,05
4.	Потери при прокаливании, % \leq	0,6	0,7		0,8	0,5

Как видно из таблицы 4.3, в составе анализируемой пробы количество оксида алюминия составляет более 98 %, а содержание остальных компонентов глинозема находится в пределах допустимых значений.

Для подтверждения результатов химических анализов и получения глинозема из аморфного гидроксида алюминия был проведен РФА полученного глинозема, результаты которого показаны на рис. 4.13.

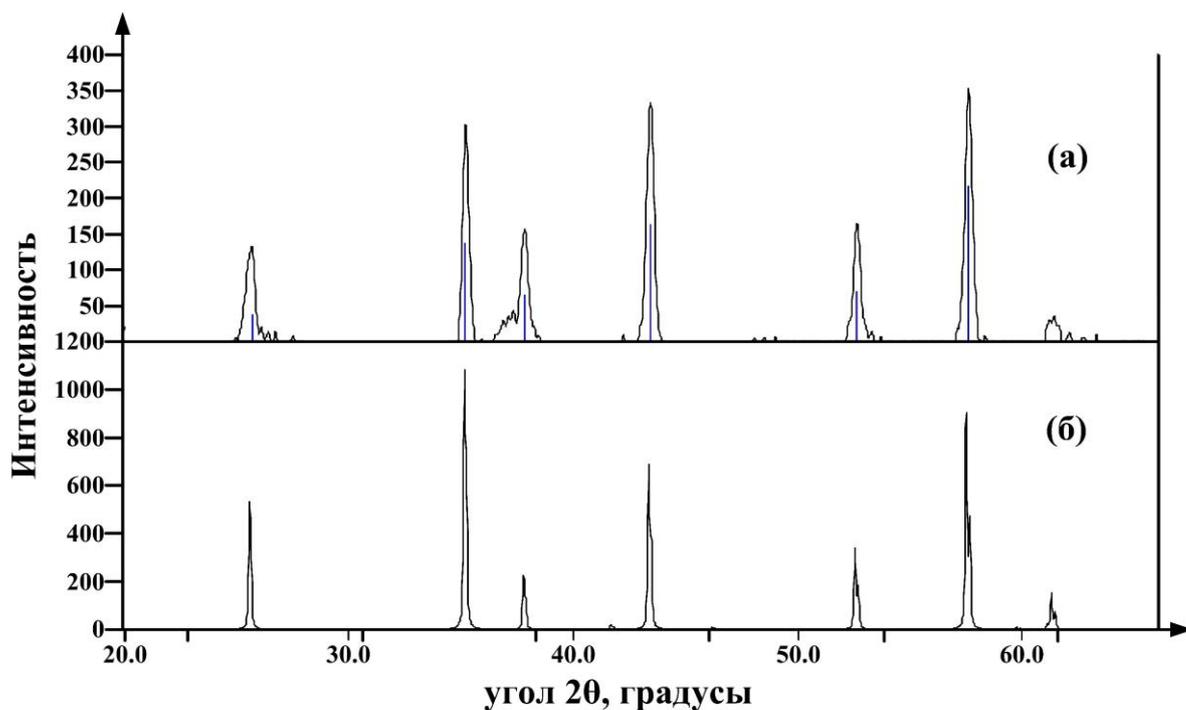


Рисунок 4.13 – РФА: (а) оксида Al, полученного после кальцинации аморфного $Al(OH)_3$; (б) стандартного эталона корунда ($\alpha-Al_2O_3$).

Рентгенограмма (рис. 4.13) показывает, что при кальцинации аморфного гидроксида алюминия при температуре выше 1000 °С образуется корунд (α - Al_2O_3), что подтверждается совпадением пиков с картотеккой PDF 46-1212. Это свидетельствует о успешное превращение аморфного гидроксида алюминия в кристаллический глинозем.

Таким образом, разработанная технология позволяет комплексно перерабатывать мусковит-ставролитовые сланцы месторождения «Курговад» для получения широкого спектра продуктов, включая:

- алюмокалиевые квасцы;
- сульфат алюминия;
- гидроксид алюминия;
- глинозем (оксид алюминия);
- сульфаты, карбонаты калия и натрия.

Данный подход обеспечивает эффективное использование сырья и позволяет получать востребованные в промышленности материалы.

4.5. Физико-химические и технологические основы получения обессеренного криолита из сульфатсодержащего раствора, полученного из мусковит-ставролитовых сланцев

Алюминий получают при электролизе электролита состоящего из смеси криолита и других фтористых солей, содержащего растворенный оксид алюминия.

При производстве металлического алюминия широко используется синтетический криолит, который получают различными методами. Основные способы включают:

- взаимодействие плавиковой кислоты, алюмината натрия и соды;
- переработку жидкой фазы шламов алюминиевого производства с использованием раствора алюмината натрия;
- реакцию между раствором сульфата алюминия и фторида натрия.

На основе предложенных подходов была исследована возможность получения криолита из растворов алюмокалиевых квасцов, сульфата алюминия и фторида натрия. Для проведения исследований в лабораторных условиях предварительно был изучен процесс сульфатизации мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад». В результате этого процесса были получены алюмокалиевые квасцы, сульфаты алюминия и железа, что подтверждено данными рентгенофазового анализа.

Эти исследования открывают перспективы для разработки технологии получения криолита из доступного сырья, такого как мусковит-ставролитовые сланцы, что может способствовать снижению затрат и повышению эффективности производства металлического алюминия.

Процесс получения криолита из алюмокалиевых квасцов и сульфата алюминия протекает по следующим химическим реакциям:



Как видно из реакций 4.13 наряду с натриевым криолитом существует возможность образования небольшого количества калиевого криолита. Растворимость калиевого криолита в воде при температуре 80 °С составляет около 4,5%, по-видимому, это явление обуславливает его растворение в воде и переход в жидкую фазу при фильтрации.

При сульфатизации мусковит-ставролитовых сланцев, кроме алюмокалиевых квасцов, образуется сульфат железа, который по данным рентгенофазового анализа относится к минералу кокимбиту ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Согласно реакции 4.15 при взаимодействии водных растворов сульфата железа и фторида натрия может образовываться гексафторферрат натрия.



Железо является нежелательным компонентом в составе криолита, однако железосодержащий криолит – это бесцветное соединение, которое растворяется в воде. Именно поэтому железосодержащие соединения переходят в раствор при промывке и фильтрации криолита.

Для определения оптимальных параметров технологии получения криолита из раствора алюмокалиевых квасцов и фторида натрия был проведен комплекс исследований, в рамках которых рассматривались следующие факторы:

- температура процесса;
- продолжительность реакции;
- дозировка раствора фторида натрия.

Результаты исследований, представленные в таблице 4.4, демонстрируют зависимость степени извлечения криолита от указанных параметров.

Таблица 4.4 – Результат исследования по определению параметров, влияющих на процесс получения криолита из раствора алюмокалиевых квасцов и фторида натрия

№	Влияющие параметры			Степень извлечения криолита, %	Na ₂ SO ₄ в виде примеси, %	
	t, °C	τ, мин.	D _{NaF} , %			
1	25	15	100	97,3	10,1	
2	45			96,8	5,3	
3	65			95,9	1,8	
4	85			94,1	-	
5	85	5	100	94,8	0,7	
6		25		93,5	-	
7		35		93,1		
8		15		80		77,4
9				90		88,9
10				110		94,5
11				120	94,6	

Как видно из таблицы 4.4, при температуре 85-95 °С, продолжительности 15-20 минут и дозировке фторида натрия 100% от стехиометрии, с двухкратной промывкой горячей водой при соотношении Т:Ж=1:4 и фильтрации с помощью вакуум-фильтрующей установки, степень извлечения криолита достигает более 94%.

С целью определения скорости фильтрации и обессеривания криолита в зависимости от температуры при использовании обычной лабораторной воронки и вакуум-фильтрующего устройства была проведена серия экспериментов, результаты которых представлены в таблицах 4.5 и 4.6 Следует отметить, что при использовании обычной лабораторной воронки криолитовую пасту промывали трижды в соотношении Т:Ж=1:5.

Таблица 4.5 – Скорость фильтрации и степень обессеривания криолита в зависимости от температуры при использовании обычной лабораторной воронки

№	Условия фильтрации			Степень извлечения криолита, %	Na ₂ SO ₄ остаточный, %
	t, °С	Время фильтрации, мин.	Т:Ж		
1	25	94	1:5	97,2	27.9
2	45	76		96,7	22.4
3	65	43		95,8	17.9
4	85	35		94,2	12,6

Как видно из таблицы 4.5, при повышении температуры воды, используемой для промывки, с 25 до 85 °С остаточное количество сульфата натрия в составе криолита уменьшается с 27,9 до 12,6 %, при этом время фильтрования криолита снижается с 94 до 35 минут. Однако использование обычной лабораторной воронки нецелесообразно из-за низкой скорости фильтрации и малой степени десульфатизации. Стоит отметить, что при

трехкратной промывке криолита горячей водой в соотношении Т:Ж=1:5 и фильтровании с использованием обычной лабораторной воронки сульфаты из состава криолита полностью не удаляются (табл. 4.5), и это не соответствует требованиям ГОСТ 10561-80, так как по этому ГОСТу количество сульфатов в составе криолита не должно превышать 1%. Использование обычной лабораторной воронки приводит к увеличению продолжительности процесса фильтрации, а трехкратная промывка криолита в соотношении Т:Ж=1:5, к перерасходу воды.

Исходя из этого были проведены исследования по увеличению скорости фильтрации и обессеривания криолита с помощью вакуум-фильтрующей установки в зависимости от температуры (табл. 4.6).

Таблица 4.6 – Исследование скорости фильтрации и обессеривания криолита в зависимости от температуры и применения вакуум-фильтровального устройства

№	Условия фильтрации			Степень извлечения криолита, %	Na ₂ SO ₄ остаточный, %
	t, °C	Время фильтрации, мин.	Т:Ж		
1	25	30	1:5	97,3	10,1
2	45	21		96,8	5,3
3	65	15		95,9	1,8
4	85	10		94,1	-

Из результатов таблицы 4.6 видно, что при повышении температуры от 25 до 85 °C остаточное количество сульфата натрия в составе промытого криолита резко снижается с 10,1 % практически до нуля. При этом продолжительность фильтрации криолита сокращается с 30 до 10 минут, что подтверждает эффективность использования вакуум-фильтрующего устройства.

После установления оптимальных параметров был проведен химический анализ криолита, полученного из алюмокалиевых квасцов. Результаты анализа были сопоставлены с нормативными требованиями стандартного криолита, данные приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Сравнительная характеристика криолита, полученного из алюмокалиевых квасцов, с требованиями ГОСТ 10561-80

№	Показатель	Технический криолит (ГОСТ 10561-80)			Криолит из квасцов
		Норма для марок			
		Высший сорт	Первый сорт	КП	
1.	Массовая доля F, % \geq	54		52	53.7
2.	Массовая доля Al, % \leq	18	19	23	12.5
3.	Массовая доля Na, % \geq	23	22	13	31.8
4.	Массовая доля SiO ₂ , % \leq	0,5	0,9	1,5	0,6
5.	Массовая доля Fe ₂ O ₃ , % \leq	0,06	0,08	0,1	0,07
6.	Массовая доля SO ₄ ²⁻ , % \leq	0,5	1		0,7
7.	Массовая доля H ₂ O, % \leq	0,2	0,5	0,8	0.55

Как показано в таблице 4.7, химический состав криолита, полученного из мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад», соответствует составу стандартного криолита и удовлетворяет требованиям ГОСТ 10561-80. Это подтверждает возможность использования данного сырья для производства криолита, соответствующего промышленным стандартам.

Для проверки технологии получения криолита из раствора фторида натрия и раствора алюмокалиевых квасцов, образующихся в процессе сульфатизации мусковит-ставролитсодержащих сланцев, был проведен РФА. Результаты анализа представлены на рисунке 4.14.

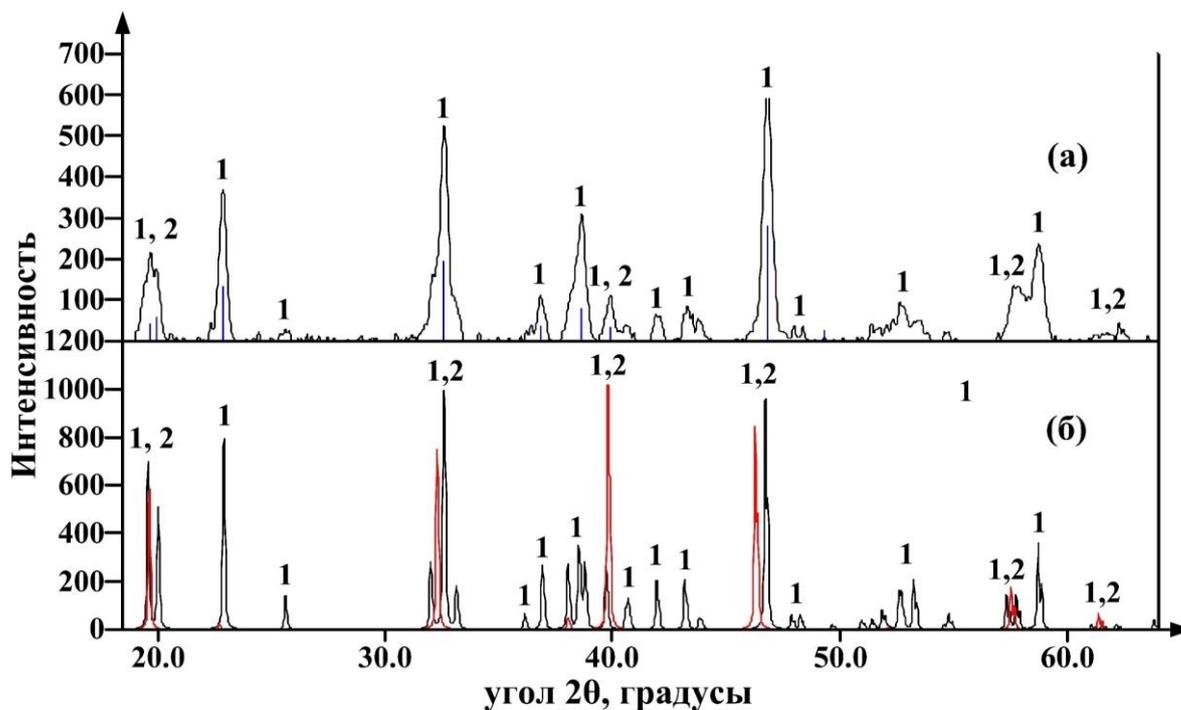


Рисунок 4.14 – Рентгенограмма криолита, полученного из сульфатсодержащего раствора (а) и стандартных образцов (б):

1-криолит (Na_3AlF_6); 2-эльпасолит ($K_2Na(AlF_6)$).

Из рентгенограммы (рис. 4.14) видно, что практически все наблюдаемые линии соответствуют минералу криолит (номер по картотеке PDF 25-772), что подтверждает корректность химического анализа и разработанной технологии получения криолита из раствора алюмокалиевых квасцов, сульфата алюминия и фторида натрия. Также это свидетельствует об успешном проведении процесса обессеривания криолита.

Однако на рентгенограмме обнаружены следы минерала эльпасолит (номер по картотеке PDF 86-2057). Присутствие эльпасолита может незначительно снижать температуру плавления криолита, что необходимо учитывать при его дальнейшем использовании в промышленных процессах, например, в производстве алюминия.

Также после фильтрации криолита жидкую фазу упаривали и подвергали РФА (рис. 4.15).

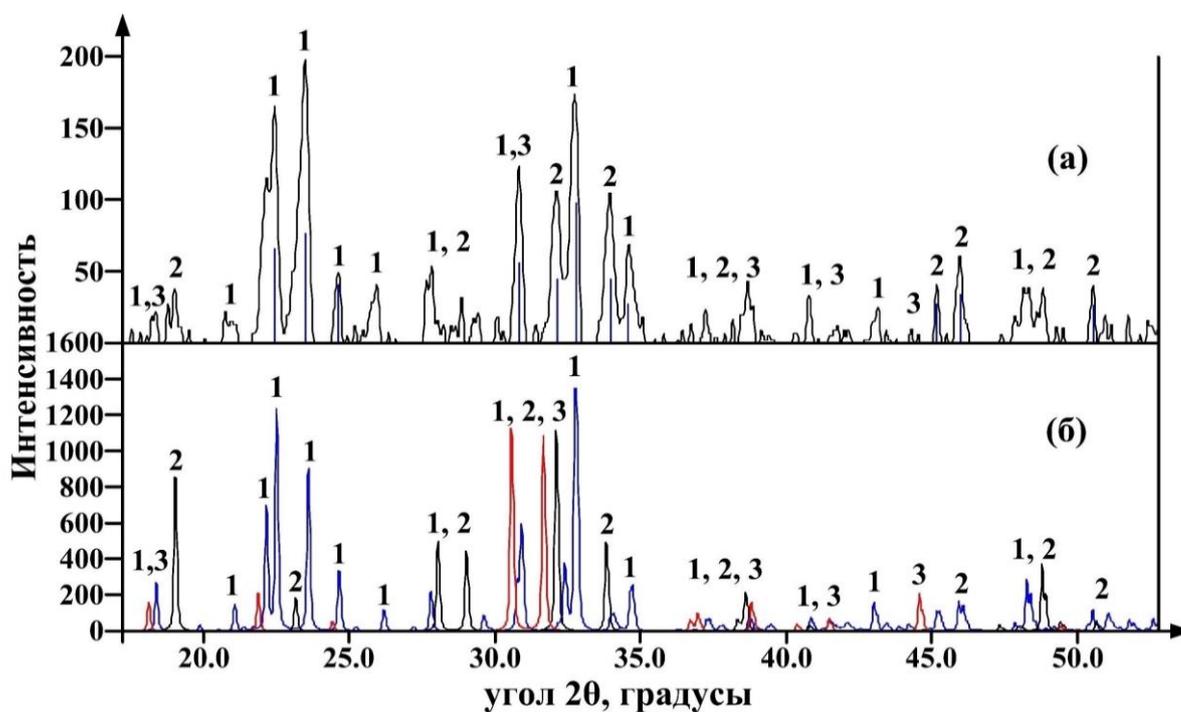


Рисунок 4.15 – РФА упаренной соли, полученной из фильтрата после отделения криолита (а) и стандартных образцов (б):

1-гидросульфат натрия ($Na_2H(SO_4)_2$); 2-тенардит (Na_2SO_4); 3-афтиталит ($NaK_3(SO_4)_2$).

Из рентгенограммы (рис. 4.15) видно, что практически все обнаруженные пики относятся к соединению гидросульфат натрия (номер по картотеке PDF 76-1110), частично к минералам тенардита (номер по картотеке PDF 74-2036) и афтиталита (номер по картотеке PDF 74-1742), что подтверждает протекание вышеприведённых реакций. В то же время в составе упаренной соли наблюдаются следы железифторидных соединений.

Таким образом, криолит, полученный по этой технологии, может быть использован в производстве алюминия, а его жидкая часть, состоящая в основном из гидросульфата натрия – в производстве моющих средств, горнодобывающей и металлургической промышленности, производстве криолита гидрохимическим методом, производстве строительных материалов и переработке вторичных продуктов производства фтористых солей – смеси

кремнефтористоводородной и плавиковой кислот с получением смеси кремнефторида и фторида натрия.

4.6. Разработка технологии и схемы флотационного обогащения мусковит-ставролитовых сланцев

В настоящее время на территории Республики Таджикистан отсутствует качественное глиноземсодержащее сырье (боксит) для производства глинозема, исходя из этого добыча, обогащение и переработка местного низкокачественного глиноземсодержащего сырья является актуальной задачей для ОАО «ТАЛКО».

В настоящее время на практике для обогащения мусковит-ставролитовых сланцев внедрен метод флотационного обогащения слюды с использованием операций обработки пульпы кальцинированной содой и силикатом натрия или лигносульфонатом, а также флотация слюдистых пород с использованием аминов и олеиновая кислота. Распространен также метод флотации слюды в кислой среде ($\text{pH}=3$) с использованием флотореагентов типа амина АНП-2 (пентадециламин, хлористоводородная соль $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$) и с добавкой пенообразователя Т-66. Кроме того, для обогащения слюды рекомендуются следующие операции: отделение первичного сырья от шлама, кондиционирование кальцинированной содой, силикатом натрия, катионными собирателями и флотация мусковита в щелочной среде. Однако при использовании перечисленных методов флотации мусковит не имеет высокого выхода, а его реагенты малодоступны.

С целью разработки технологии обогащения мусковит-ставролитовых сланцев исследовано флотационное обогащение руды месторождения «Курговад». Для проведения исследования были взяты средние образцы следующего химического состава (масс. %): $\text{Al}_2\text{O}_3 - 20,4$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 7,8$; $\text{K}_2\text{O} - 5,6$; $\text{SiO}_2 - 57,1$; $\text{Na}_2\text{O} - 0,9$ и другие компоненты.

Для обогащения мусковит-ставролитовых сланцев были изучены параметры, влияющие на процесс флотации, такие как расход флотореагентов и

размер частиц. В исследовании использовались такие реагенты, как сосновое масло, талловое масло и керосин. Для эксперимента руду, предварительно высушенную и измельченную на лабораторной мельнице, просеивали через сито с ячейками 0,063 мм. Затем руда была разделена на пять проб с различным процентным содержанием фракции менее 0,063 мм:

1. Проба №1 – до 35%;
2. Проба №2 – до 45%;
3. Проба №3 – до 55%;
4. Проба №4 – до 65%;
5. Проба №5 – до 75%.

Каждую пробу обрабатывали методом флотации в одинаковых условиях, после чего определяли содержание оксида алюминия (Al_2O_3) в полученных концентратах.

Химический состав концентратов и флотационных хвостов анализировали с помощью силикатного анализа, результаты которого представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Результат химического анализа мусковитового концентрата в зависимости от фракционного состава

№	Размер фракции ≤ 0.063 мм, %	Расход флотореагентов, г/т			Выход кон-та, %	Содержание компонентов, масс. %			
		Сосновое масло	Талловое масло	Керосин		Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3	SiO_2
1	35	1000	10000	15000	31.42	21.78	4.82	12.65	58.74
2	45				34.51	24.44	5.35	13.96	53.52
3	55				43.82	25.75	5.42	12.76	55.68
4	65				55.35	28.32	8.23	11.94	47.54
5	75				68.75	26.48	7.77	11.97	52.54

Результаты анализов (табл. 4.8) показали, что количество оксида алюминия в составе концентрата зависит от степени измельчения первичной руды. Определено, что количество глинозема в образце № 1 (с 35 % частиц размером 0,063 мм) равно 21,78 %, а в образце № 4, в котором размер мелких частиц (0,063 мм) составляет 65 %, содержит 28,32% глинозема. Увеличение процентного содержания мелких частиц (0,063 мм) до 75 % (образец №5) приводит к уменьшению количества глинозема в концентрате. Проведенные исследования показали, что максимальный выход концентрата достигается при условии, когда 65% руды проходит через сито с размером ячеек 0,063 мм. Это указывает на то, что степень измельчения руды играет ключевую роль в эффективности процесса флотации.

Результат химического анализа мусковитового концентрата в зависимости от фракционного состава представлен на рисунке 4.16 в виде графика.

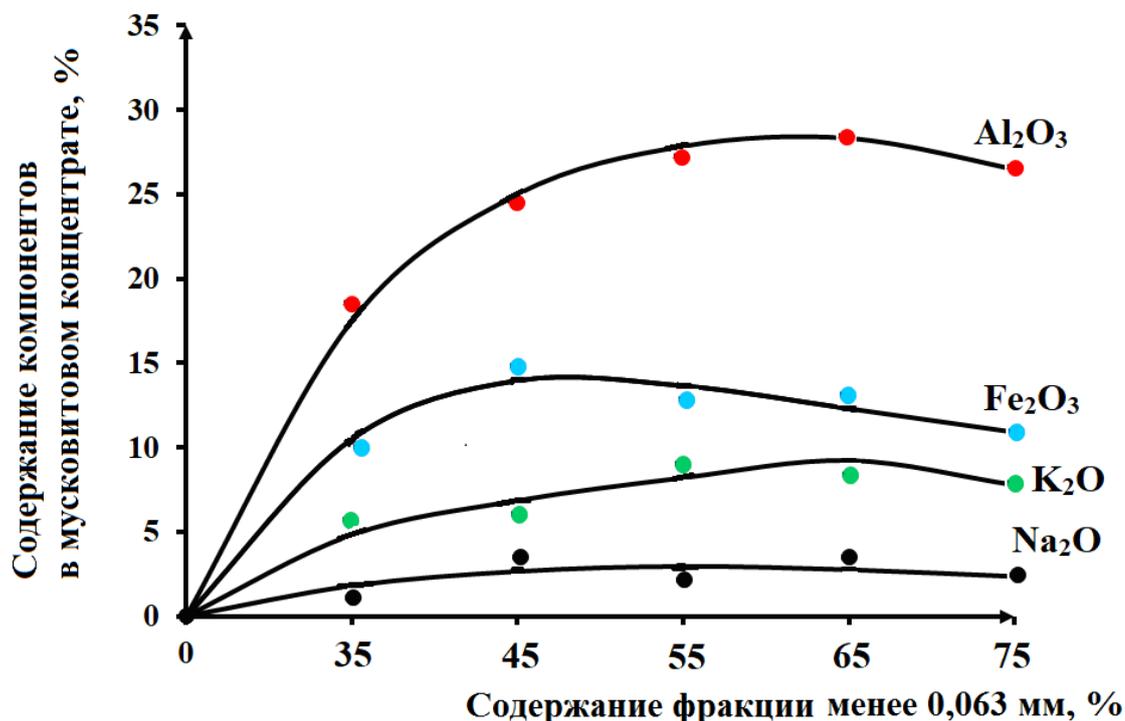


Рисунок 4.16 – Содержание компонентов в составе мусковитового концентрата в зависимости от степени измельчения

Результат химического анализа хвостов флотации мусковит-ставролитовых сланцев в зависимости от их фракционного состава приведен в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Результат химического анализа флотационных хвостов мусковит-ставролитовых сланцев в зависимости от их фракционного состава

№	Размер фракции ≤ 0.063 мм, %	Расход флотореагентов, г/т			Выход хвосты, %	Содержание компонентов, масс. %			
		Сосновое масло	Талловое масло	Керосин		Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
1	35	1000	10000	15000	68,58	18.3	4.67	10.25	62.45
2	45				61,49	18.5	4.79	9.58	64.98
3	55				56,18	18.8	3.82	9.75	61.25
4	65				44,65	16.4	3.39	9.84	64.68
5	75				31,25	14.4	3.13	8.98	61.76

Из табл. 4.9 видно, что при флотационном обогащении количество глинозема и компонентов в составе хвостов уменьшается.

С целью подтверждения результатов процесса обогащения и химических анализов был проведен РФА первичного сырья и мусковитового концентрата в зависимости от процентного содержания частиц размером менее 0,063 мм (см. рис. 4.17).

Как видно из РФА на рис. 4.17а, в состав мусковит-ставролитовых сланцев входят следующие минералы: мусковит, ставролит, магнетит и кварц. Сравнение рисунков 4.17а и 4.17б показывает, что интенсивность линий, соответствующих мусковиту и ставролиту, во фракции с содержанием 65% частиц размером $\leq 0,063$ мм значительно выше, чем в исходной руде. Это подтверждает эффективность процесса обогащения флотационным методом, так как целевые минералы (мусковит и ставролит) концентрируются в полученном продукте.

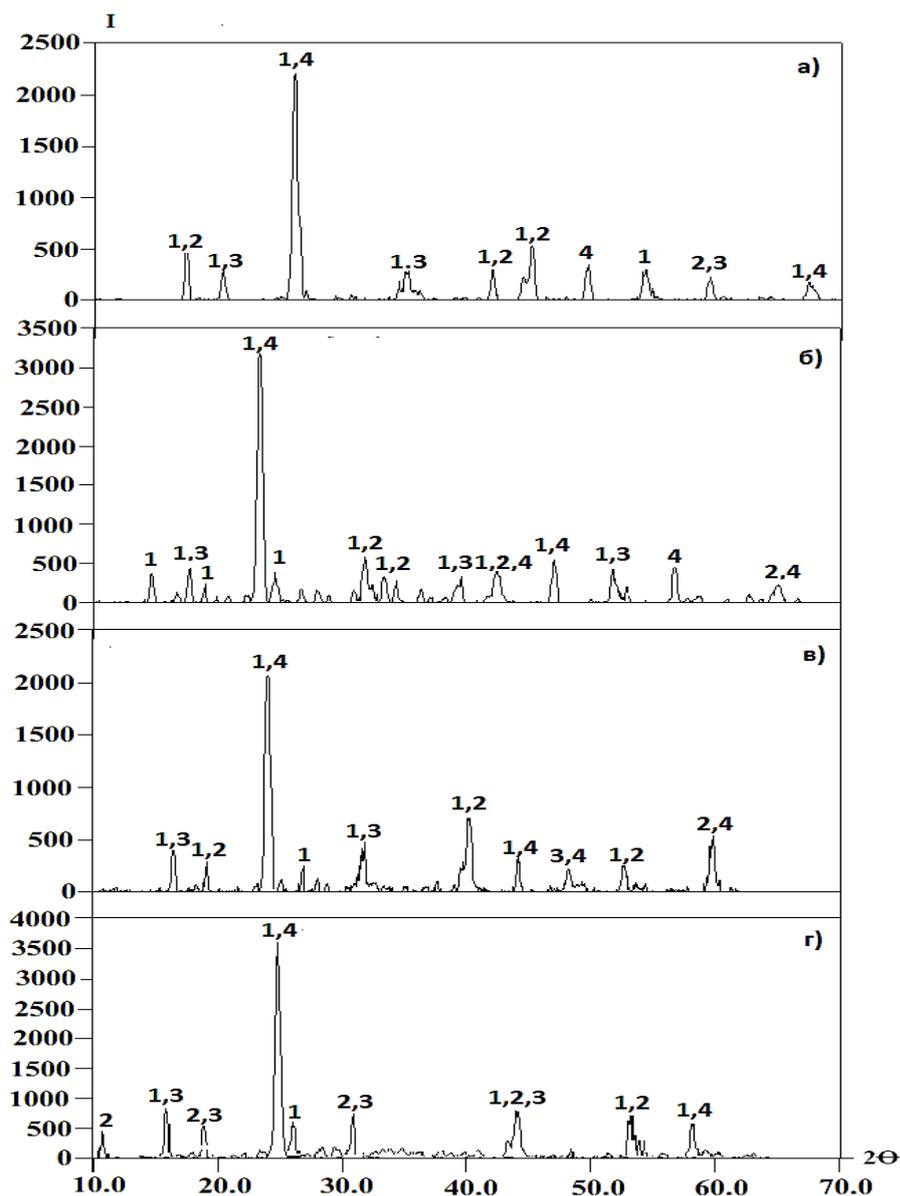


Рисунок 4.17 – Рентгенограммы флотоконцентрата в зависимости от процентного содержания фракций размером $\leq 0,063$ мм в общей массе: а) исходная руда; б) 45%; в) 65%; г) 75%:

1-мусковит; 2-ставролит; 3-магнетит; 4-кварц

В ходе экспериментов установлены оптимальные дозировки флотореагентов: 10 000 г/т таллового масла, 15 000 г/т керосина и 1 000 г/т соснового масла. Результаты химического анализа концентрата и его выхода приведены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Результат химического анализа и выход мусковитового концентрата в зависимости от соотношения различных флотореагентов

№	Расход флотореагентов, г/т			Выход конц-та, %	Содержание компонентов, масс. %				
	Сосновое масло	Талловое масло	Керосин		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	
1	800	9000	12000	74.13	22.73	9.35	51.54	5.82	
2	900			76.22	25.92	13.05	52.92	7.75	
3	1000			55.35	27.44	11.85	49.54	7.23	
4	1100			78.54	27.21	14.20	51.95	7.25	
5	1000	9000		61.41	26.64	13.98	48.62	6.28	
6		10000		55.38	27.40	12.75	48.54	7.30	
7		11000		57.33	26.9	13.92	51.62	6.42	
8		12000		59.55	25.10	11.58	51.85	5.95	
9		10000		13000	60.45	24.50	9.75	53.46	5.78
10				14000	58.85	26.75	11.95	51.65	7.35
11				15000	55.30	28.32	11.94	47.52	8.23
12				16000	62.60	22.75	13.15	52.88	6.85

В таких оптимальных условиях (табл. 4.10, №11) выход мусковитового концентрата составляет 55,3 %, а количество глинозема в его составе равно 28,3 %.

Выход компонентов (состав и процентное содержание в концентрате) в зависимости от расхода различных флотореагентов графически представлен на рис. 4.8.

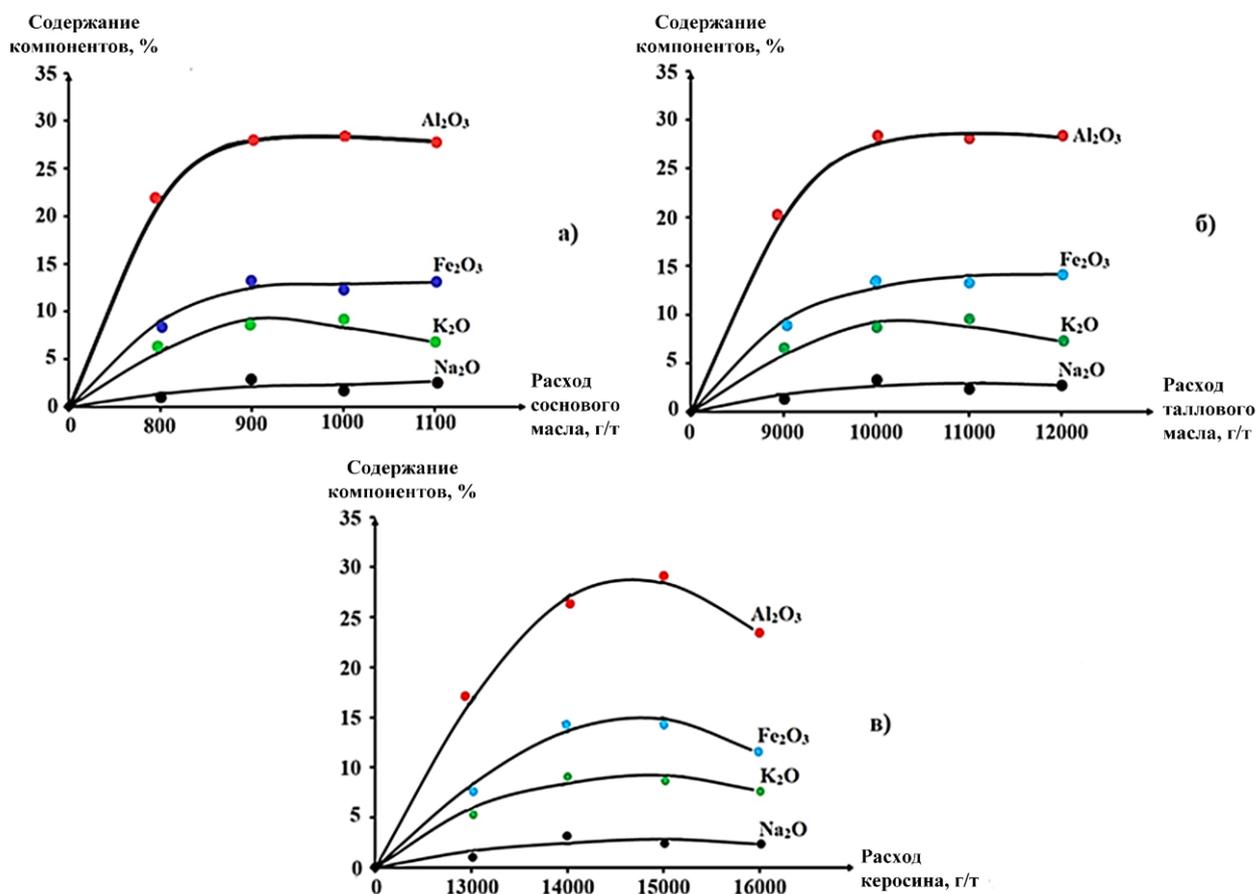


Рисунок 4.18 – Количество компонентов в составе флотоконцентрата в зависимости от различных флотореагентов:

а) сосновое масло; б) талловое масло; в) керосин

Из рисунка 4.18 видно, что при увеличении расхода флотореагентов увеличивается содержание компонентов в концентрате, а избыточное использование флотореагентов приводит к уменьшению содержания полезных компонентов в концентрате.

После изучения процесса флотационного обогащения мусковит-ставролитовых сланцев и определения оптимальных параметров для сравнения был проведен РФА полученного концентрата и хвостов флотации, результат которого представлен на рисунке 4.19.

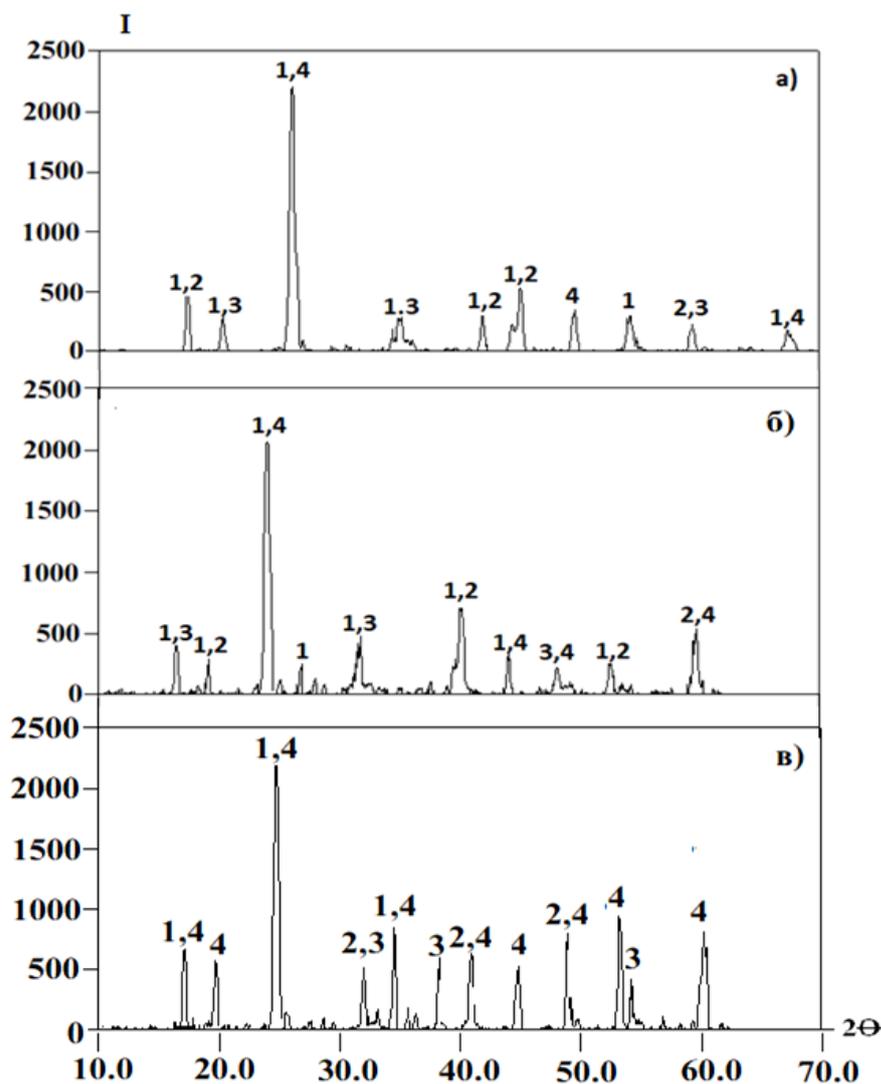


Рисунок 4.19 – Рентгенограммы: а) исходное сырьё; б) мусковитового концентрата; в) хвостов флотации:

1-мусковит; 2-ставролит; 3-магнетит; 4-кварц

Исследования выявили оптимальные параметры флотационного обогащения мусковит-ставролитсодержащих сланцев, подтверждая его эффективность. Положительные результаты подтверждают целесообразность переработки низкокачественных глиноземсодержащих слюд методом флотации. На основе лабораторных данных была разработана принципиальная технологическая схема процесса (рис. 4.20). Она включает в себя несколько последовательных этапов, каждый из которых играет важную роль в повышении эффективности процесса.

На первом этапе осуществляется измельчение исходного материала, что позволяет достичь необходимой степени раскрытия минералов и повышения их извлекаемости. Далее следует основная флотация, в ходе которой происходит отделение ценных минералов от пустой породы с использованием флотационных реагентов. Затем выполняется контрольная флотация, предназначенная для дополнительного извлечения оставшихся ценных компонентов и повышения качества концентрата. Завершающим этапом технологической схемы является сушка полученного продукта, что необходимо для его дальнейшего использования или транспортировки.

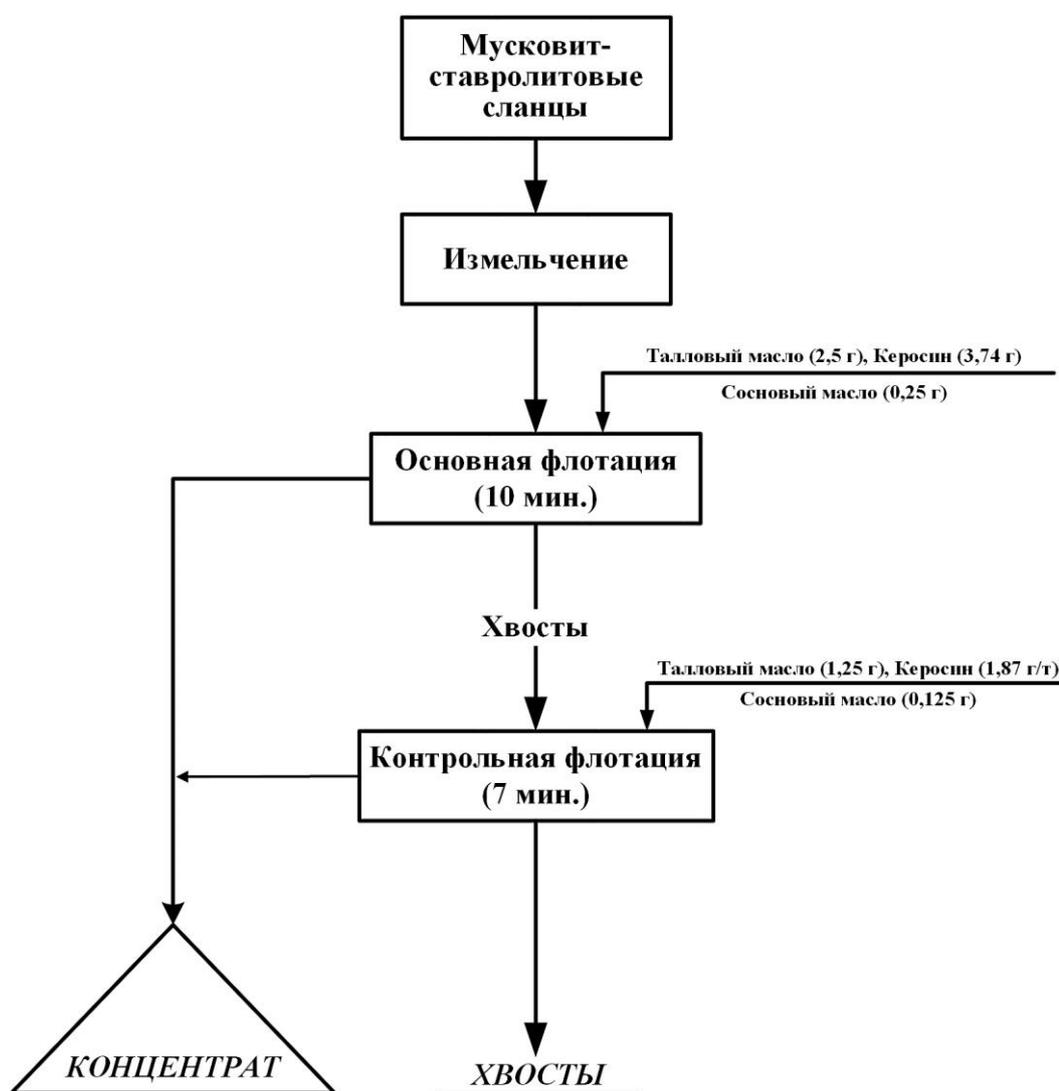


Рисунок 4.20 – Принципиальная технологическая схема обогащения мусковит-ставролитсодержащих сланцев флотационным методом

Обогащение мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад» методом флотации в лабораторных условиях осуществляется по следующей технологии.

На первом этапе исходную руду подвергают измельчению, после чего проводят классификацию, пропуская материал через сито с размером ячеек 0,063 мм до достижения 65%-ного выхода мелкодисперсной фракции. Затем отбирают 250 г подготовленного материала, помещают его в камеру лабораторной флотационной машины и добавляют воду до установленного уровня.

Далее проводят подготовку пульпы:

- Для создания слабощелочной среды добавляют 0,375 г гидроксида натрия, после чего смесь перемешивают в течение 5 минут;
- Затем вводят 2,5 г (10 000 г/т) таллового масла и 3,74 г (15 000 г/т) керосина, продолжая перемешивание 3 минуты;
- После этого добавляют 0,25 г (1 000 г/т) соснового масла и продолжают перемешивание еще 1 минуту.

После подготовки пульпы приступают к основной флотации. Спустя 1 минуту от начала процесса начинают собирать флотационную пену в течение 10 минут. Концентрат отделяют от хвостов флотации и сушат. Хвосты подвергают контрольной флотации, в ходе которой добавляют 1,25 г (5 000 г/т) таллового масла и 1,87 г (7 500 г/т) керосина с перемешиванием в течение 3 минут. Затем вводят 0,125 г (500 г/т) соснового масла и продолжают флотацию еще 7 минут.

Выделенный во время контрольной флотации концентрат сушат и объединяют с первичным концентратом для последующего физико-химического анализа.

Эта методика позволяет эффективно извлекать ценные компоненты из мусковит-ставролитовых сланцев, обеспечивая высокую степень их обогащения.

4.7. Термодинамика процесса сульфатизации флотационного мусковитового концентрата

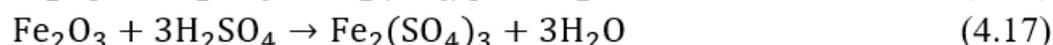
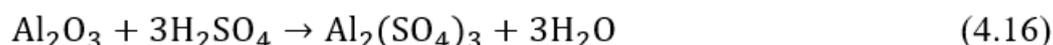
С целью уменьшения себестоимости алюминия-сырца и улучшения экономических показателей алюминиевого предприятия, способствующих реализации четвертой национальной цели по ускоренной индустриализации страны, применение низкокачественного отечественного сырья (которое имеет огромные запасы и доступность местоположения) для получения сульфата алюминия, гидроксида алюминия и глинозёма, является актуальной своевременной задачей. Кроме того, важно отметить, что в настоящее время в Таджикистане функционирует предприятие по производству серной кислоты.

Определение термодинамических параметров процесса переработки флотационного мусковитового концентрата месторождения «Курговад» методом сульфатизации с целью получения сульфата алюминия, гидроксида алюминия и глинозёма является важной задачей для алюминиевой промышленности Республики Таджикистан.

Научное обоснование термодинамических аспектов процесса сульфатизации и разработка технологии получения сульфата алюминия и глинозёма позволяют не только повысить эффективность переработки сырья, но и добиться значительного экономического эффекта. Это, в свою очередь, способствует увеличению производства коагулянтов, фтористых солей и глинозёма, что играет важную роль в развитии алюминиевой промышленности.

В качестве исходных материалов для сульфатизации был использован флотационный мусковитовый концентрат Курговадского месторождения. РФА установлено, что породообразующими минералами флотационного мусковитового концентрата являются: мусковит, ставролит, магнетит и кварц. Химический состав мусковитового концентрата, масс. %: SiO_2 – 48,36; Al_2O_3 – 27,87; Fe_2O_3 – 11,05; CaO – 1,80; MgO – 0,80; Na_2O – 1,60; K_2O – 8,23.

В процессе взаимодействия серной кислоты с оксидами, содержащимися в флотационном мусковитовом концентрате, могут происходить следующие химические реакции:



Для подтверждения протекания данных химических реакций была изучена термодинамика процесса сульфатизации в области температур от 393 до 573 К, а также были рассчитаны константы равновесий реакций и свободная энергия Гиббса. Для каждого из приведённых химических превращений был выполнен расчёт значений энтальпии по уравнению Кирхгоффа (табл. 4.11). Сравнительный анализ зависимостей, представленных в таблице 4.11 (изменение теплоёмкости реакций в зависимости от температуры), и таблице 4.12 (изменение энтальпии реакций в зависимости от температуры) демонстрирует схожие тенденции влияния температуры на эти термодинамические параметры.

Это свидетельствует о корректности выбранных уравнений реакций при моделировании процесса сульфатизации мусковитового концентрата и подтверждает достоверность термодинамических расчётов. Полученные результаты подтверждают, что с увеличением температуры происходит предсказуемое изменение теплоёмкости и энтальпии реакций, что важно для оптимизации условий переработки сырья.

Таблица 4.11 – Зависимость значений энтальпии от температуры (по уравнению Кирхгоффа)

№	Коэффициент уравнения $C_p = f(T)$, Дж/моль			Расчёт энтальпии (ΔH) по уравнению Кирхгофа, кДж/моль				
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	393К	433К	493К	533К	573К
4.16	-75.27	81.85	-76.2	-16356.26	-21563.53	-27701.54	-31350.7	-34263.99
4.17	-424.75	-40.1	13.8	-40724.89	-58038.53	-72957.27	-82026.18	-91289.61

Продолжение таблицы 4.11

4.18	-88.41	0.103	7.27	-4620.71	-6259.31	-8452.24	-9680.97	-1879.69
4.19	-55.27	3.44	6.53	-108.73	-111.43	-114.13	-119.49	-122.16
4.20	-109.8	10.23	0.35	-10481.71	-14699.88	-20996.7	-25174.58	-2956.78
4.21	-55.24	83.48	-17.47	-6921.32	-8231.02	-9844.62	-10809.28	-10042.93

Расчёты термодинамических параметров в различных температурных диапазонах (табл. 4.12) показали, что изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) при стандартных условиях остаётся отрицательным, что подтверждает возможность самопроизвольного протекания процесса сульфатизации и образования сульфата алюминия (реакция 4.16). Повышение температуры до 573 К способствует увеличению извлечения глинозёма, достигая наивысшего уровня, что указывает на усиление термодинамической склонности реакции к протеканию при высоких температурах, что имеет важное значение для оптимизации процесса переработки.

Однако следует отметить, что глинозём в составе сланцев присутствует в виде минералов, что затрудняет самопроизвольное протекание реакции. Именно поэтому повышение температуры является ключевым фактором, способствующим интенсификации процесса сульфатизации и увеличению эффективности извлечения целевого компонента.

Таблица 4.12 – Значения термодинамических характеристик реакций, которые протекают при сульфатизации мусковитового концентрата

№ реакции	T = 298 К			$\Delta G \cdot 10^2$				
				T=393К	T=433К	T=493К	T=533К	T=573К
	$-\Delta H,$ кДж	$\Delta S,$ кДж	$\Delta G,$ кДж	$\Delta G,$ кДж				
4.16	-53.38	0.288	-139.2	-164.69	-216.88	-278.43	-315.04	-344.29
4.17	-54.28	0.2883	-140.19	-408.38	-561.63	-730.98	-821.79	-914.54
4.18	-233.19	0.0987	-242.6	-46.59	-63.03	-85.00	-95.33	-99.06
4.19	-107.38	0.0967	-136.19	-13.82	-14.53	-17,53	-18.57	-19.62

4.20	-398.94	0.1084	-431.24	-105.24	-147.46	-210.50	-252.29	-29.23
4.21	-515.8	0.11164	-549.05	-69.65	-82.79	-98.99	-108.68	-11.06

Как видно из таблицы 4.12, значения изменения энергии Гиббса для реакций (4.16) и (4.17) меньше нуля, что указывает на термодинамическую выгодность этих процессов. При проведении сульфатизации мусковитового концентрата с увеличением температуры наблюдается постепенное уменьшение тепловых энергий этих реакций.

Зависимости изменения энергии Гиббса от температуры были определены для температурных диапазонов 393, 433, 493, 533 и 573 К, как показано на рис. 4.21. Эти графики иллюстрируют влияние температуры на термодинамические параметры сульфатизационных реакций, что позволяет более точно предсказать поведение процесса при различных температурных режимах.

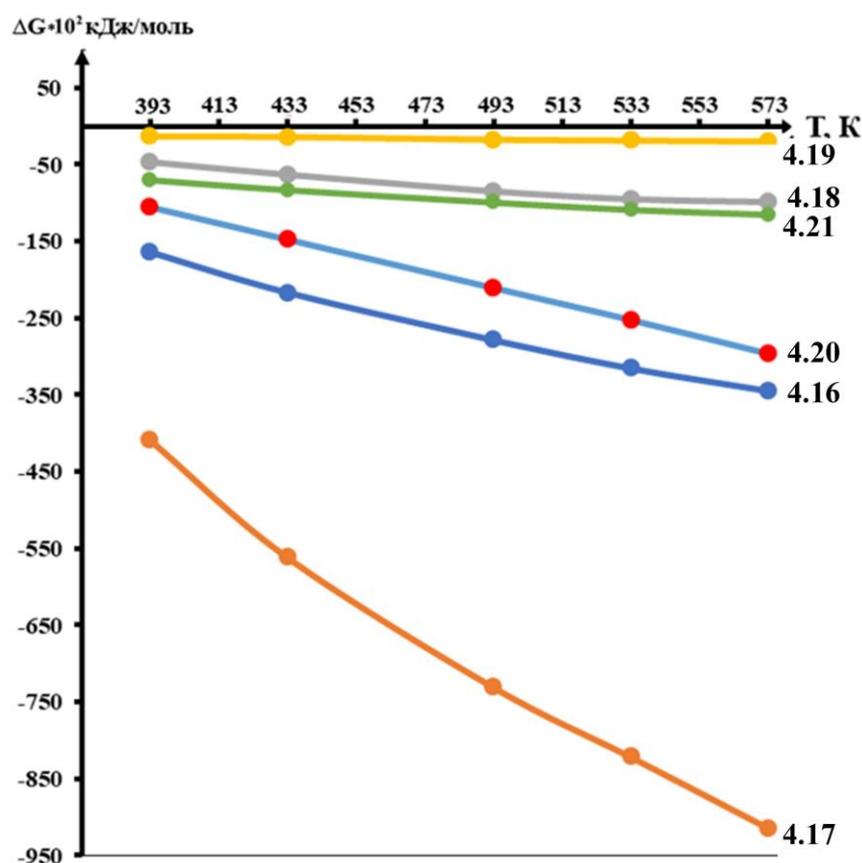


Рисунок 4.21 — Зависимость свободной энергии Гиббса реакции от температуры

Из рис. 4.21 видно, что при увеличении температуры сульфатизации мусковитового концентрата значения изменения энергии Гиббса протекающих реакций отрицательны, а также плавно уменьшаются особенно реакций 4.16 и 4.17 с образованием сульфатов алюминия и железа.

На основе термодинамических расчётов процесса сульфатизации флотационного мусковитового концентрата можно заключить, что большинство рассматриваемых реакций происходят в температурном диапазоне от 393 до 573 К. Этот интервал температур является оптимальным для эффективного протекания реакций, что подтверждается термодинамическими расчётами и наблюдаемыми изменениями свободной энергии Гиббса.

4.8. Физико-химические аспекты переработки флотационного мусковитового концентрата методом сульфатизации

Несмотря на сложность использования оборудования для переработки высококремнистых глиноземсодержащих руд кислотным способом, данная технология обеспечивает высокую степень извлечения глинозема, а также экономически выгодна за счет применения отечественной серной кислоты.

С этой же целью была поставлена задача об исследовании возможности получения гидроксида алюминия и глинозема из флотационного мусковитового концентрата месторождения «Курговад» методом сульфатизации.

В состав флотоконцентрата входят следующие компоненты (масс. %): SiO_2 – 47,36; Al_2O_3 – 28,33; Fe_2O_3 – 11,05; K_2O – 8,23 и другие компоненты. Сравнительно большое количество глинозема (не менее 27%) позволяет эффективно перерабатывать этот концентрат методом сульфатизации.

Основными факторами, влияющими на процесс сульфатизации, являются температура, продолжительность процесса, а также дозировка и концентрация серной кислоты. Эти параметры определяют эффективность извлечения целевых компонентов из флотационного мусковитового концентрата, а также степень протекания химических реакций.

Результаты проведённых исследований, отражающие зависимость эффективности процесса сульфатизации от температуры и продолжительности его проведения, представлены на рисунке 4.22. На графике демонстрируются изменения в выходе целевых продуктов в зависимости от изменения этих факторов, что позволяет оптимизировать условия процесса для достижения максимальной эффективности извлечения.

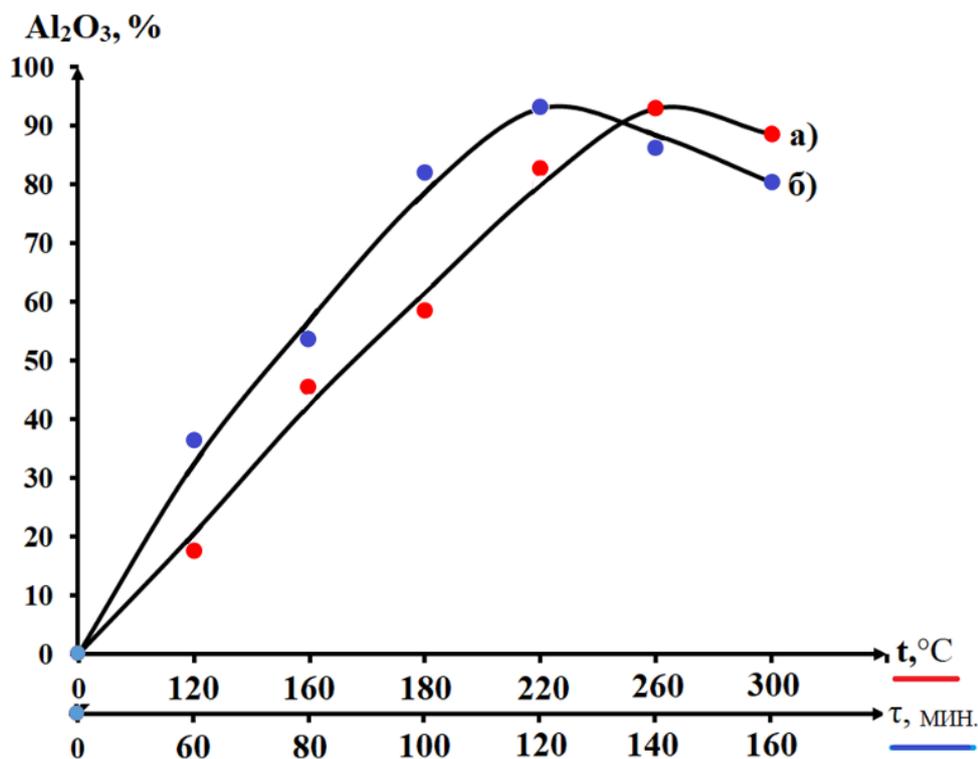


Рисунок 4.22 – Влияние температуры (а) и продолжительности процесса сульфатизации (б) на степени извлечения глинозема

Из рисунка 4.22а видно, что с увеличением температуры в диапазоне от 120 до 260 °C степень извлечения сульфата алюминия (в пересчете на глинозем) значительно увеличивается с 18,7% до 92,81%. Однако дополнительное повышение температуры до 300 °C приводит к снижению степени отделения глинозёма до 84,4%, что, вероятно, связано с испарением и разложением серной кислоты, что нарушает оптимальные условия сульфатизации.

При этом остальные параметры, такие как продолжительность процесса (60 минут), концентрация серной кислоты (95%) и дозировка (100% от

стехиометрии), остаются постоянными, что позволяет убедиться в том, что влияние температуры является основным фактором, определяющим эффективность извлечения глинозёма.

На рисунке 4.22б представлена зависимость степени отделения сульфата алюминия от продолжительности процесса сульфатизации. В течение 60 минут процесса степень извлечения Al_2O_3 составляет 32,45%, в то время как при увеличении продолжительности процесса до 120 минут степень отделения глинозёма возрастает до 92,83%. Однако с повышением продолжительности процесса более 120 минут и увеличением температуры степень отделения сульфата алюминия начинает снижаться. Это может быть связано с ухудшением условий реакции или с дополнительными потерями серной кислоты при длительном воздействии высоких температур.

Зависимость степени извлечения глинозёма от концентрации серной кислоты показана на рисунке 4.23. При этом температура поддерживается на уровне 260 °С, процесс длится 120 минут, а дозировка серной кислоты составляет 100% от стехиометрической нормы.

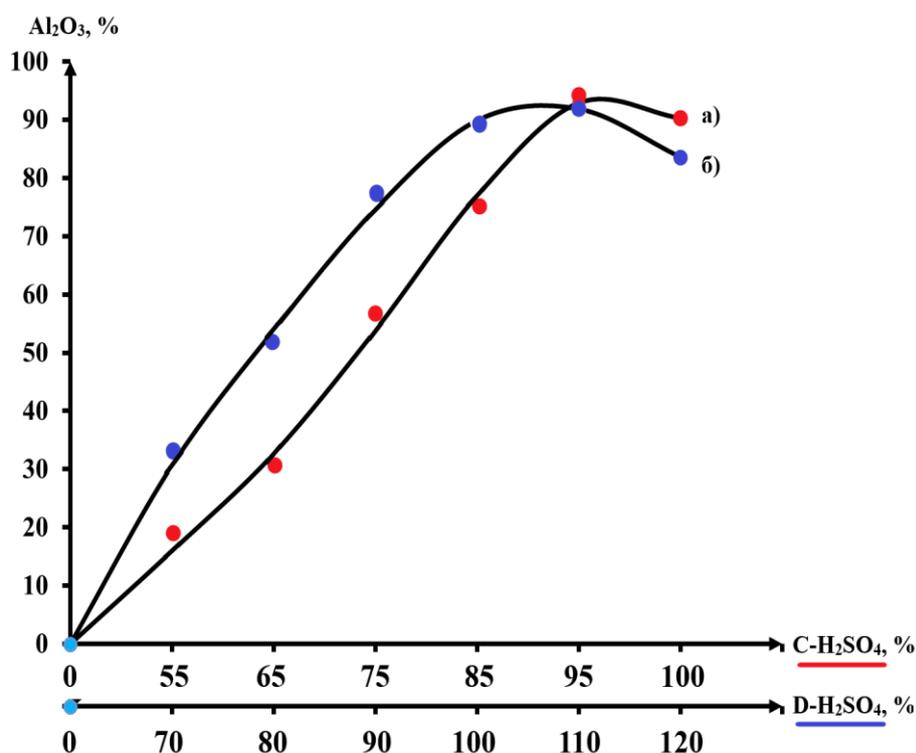


Рисунок 4.23 – Влияние концентрации (а) и дозировки серной кислоты (б) на степени извлечения глинозёма

При изменении концентрации серной кислоты в диапазоне 75-95% было обнаружено, что с увеличением концентрации кислоты степень извлечения глинозёма повышается. Наибольший показатель извлечения, равный 92,85%, был достигнут при определённой концентрации, как показано на рисунке 4.23а. Это подтверждает, что увеличение концентрации серной кислоты до определённого уровня улучшает эффективность процесса сульфатизации и извлечения глинозёма.

Дозировка кислоты, основанная на стехиометрическом расчёте взаимодействия серной кислоты с компонентами мусковитового концентрата, представлена на рисунке 4.23б. В ходе исследований было установлено, что максимальная степень извлечения глинозёма (92,88%) достигается при дозировке серной кислоты 110% от стехиометрии. Это показывает, что небольшое увеличение дозы серной кислоты по сравнению с идеальным расчётом способствует дальнейшему улучшению извлечения глинозёма. При увеличении дозировки серной кислоты более 110% степень извлечения оксида алюминия начинает снижаться. Это явление, вероятно, связано с увеличением вязкости смеси, что в свою очередь замедляет скорость химических реакций в процессе сульфатизации. Повышенная вязкость может затруднять эффективное перемешивание и взаимодействие компонентов, что негативно сказывается на процессе переработки мусковитового концентрата и снижает общую эффективность извлечения глинозёма.

Результаты химических анализов исходного сырья и сульфатизированного спёка подтверждены рентгенофазовым анализом (см. рис. 4.24).

Из рентгенограммы мусковитового концентрата (рис. 4.24а) видно, что основные линии принадлежат минералам ставролит, мусковит, кварц и магнетит. На рентгенограмме сульфатизированного спёка (рис. 4.24б) можно наблюдать появление линий, принадлежащих минералам алюмогениту, кокимбиту и алюмокалиевым квасцам.

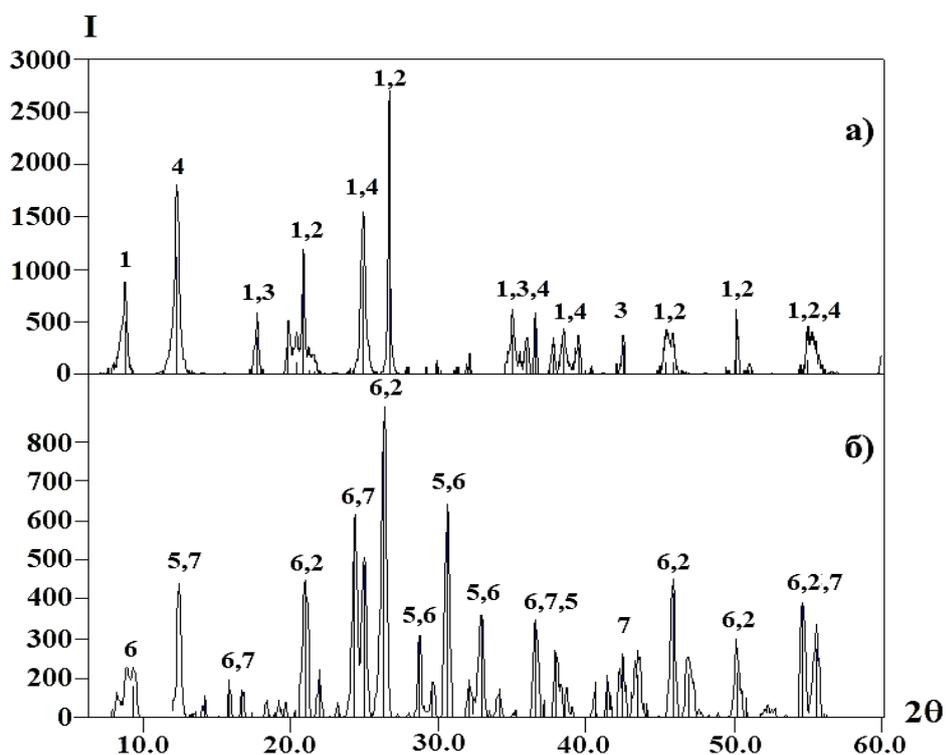


Рисунок 4.24 – Рентгенограммы: а) флотационный концентрат; б) сульфатизированный спек:

1-мусковит ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$); 2-кварц (SiO_2); 3- магнетит (Fe_3O_4); 4- ставролит ($Al_4Fe[Si_2O_{10}](OH)_2$); 5-алюмогениит ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$); 6- алюмокалиевые квасцы ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$); 7-кокимбит ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$).

С целью отделения водорастворимых минералов, таких как алюмогениит и алюмокалиевые квасцы, от нерастворимого в воде остатка, был изучен процесс водной обработки сульфатизированного спека. Этот процесс играет важную роль в очистке и выделении целевых продуктов после сульфатизации мусковитового концентрата.

Процесс водной обработки зависит от таких факторов, как температура, продолжительность обработки и соотношение Т:Ж. Эти параметры определяют эффективность извлечения растворимых минералов и стабильность самого процесса.

Результаты серии исследований, проведённых в рамках оптимизации процесса водной обработки сульфатизированного спека, представлены на рисунке 4.25. Этот график демонстрирует, как изменение температурных

режимов, времени обработки и соотношения фаз влияет на степень извлечения целевых компонентов и отделение водорастворимых минералов.

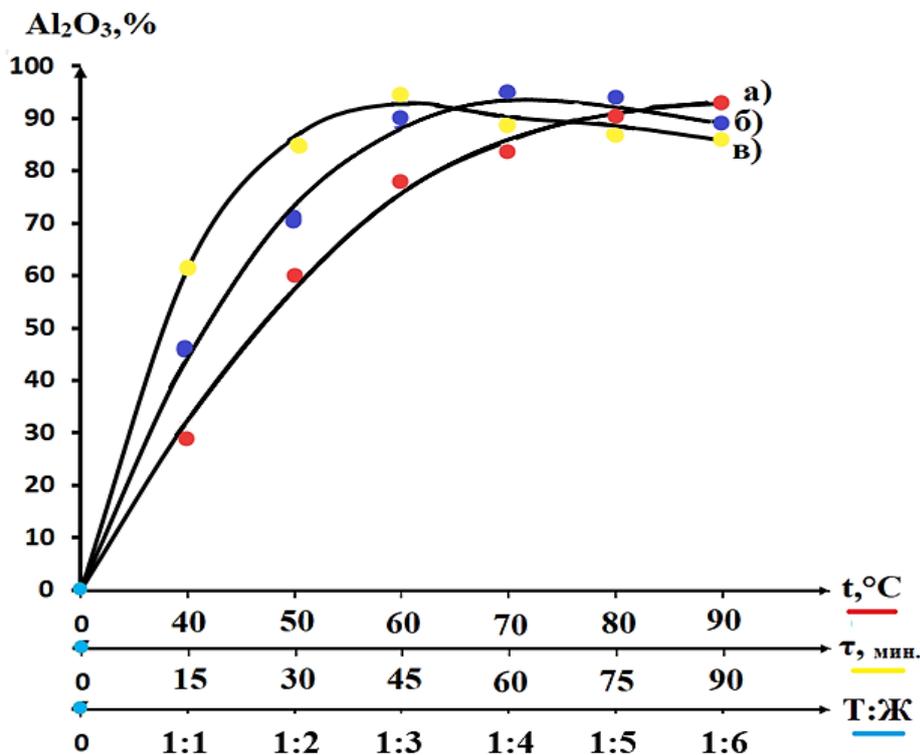


Рисунок 4.25 – Зависимость степени извлечения глинозема от температуры (а), продолжительности процесса (б) и соотношения Т:Ж (в)

В ходе исследований были установлены оптимальные параметры водной обработки спёка для эффективного отделения водорастворимых минералов. Эти параметры включают: температура – $90^\circ C$; продолжительность процесса – 30-45 минут; соотношение Т:Ж – 1:4. При данных условиях степень отделения сульфата алюминия, перерасчитанная на глинозем, достигает 92,86%. Эти результаты подтверждают высокую эффективность процесса водной обработки при указанных параметрах, что способствует максимальному извлечению целевого компонента.

Сравнение минералогических составов сульфатизированного спёка и твердого остатка, отделившегося после водной обработки, определяли методом РФА (рис. 4.26).

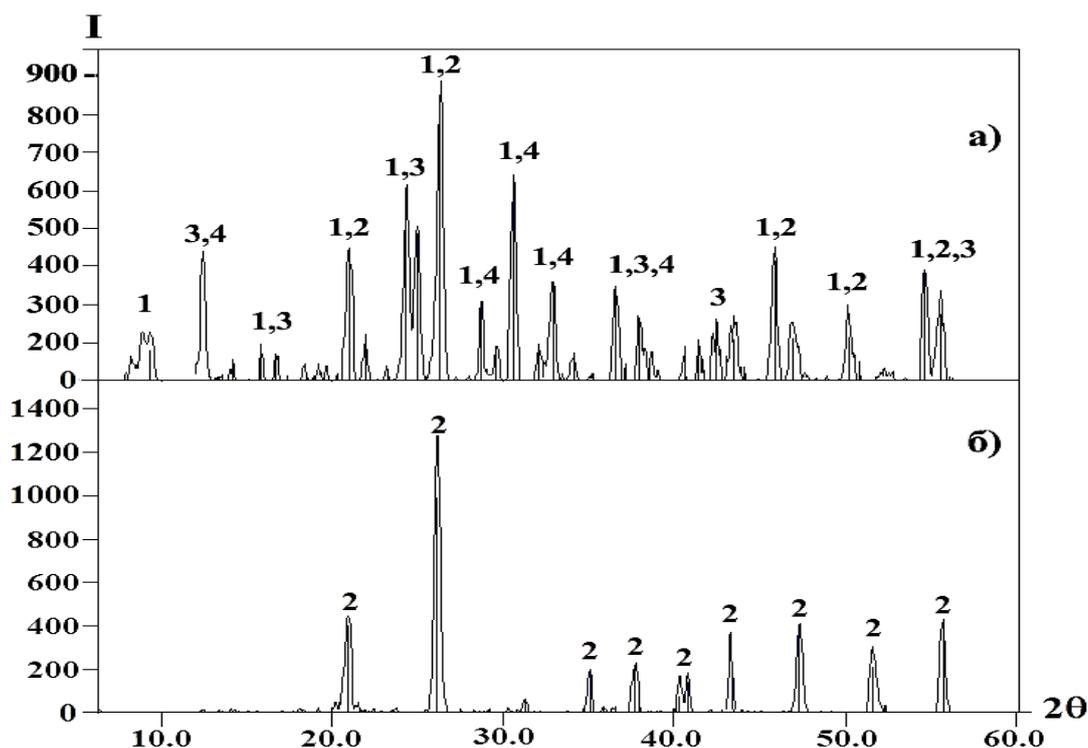


Рисунок 4.26 – РФА сульфатизированный слёк (а) и твердого остатка (б):
 1-алюмокалиевые квасцы ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$); 2-кварц (SiO_2); 3-кокимбит ($Fe_3^{+2}(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$); 4-алюмогениит ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)

Из рентгенограммы сульфатизированного слёка (рис. 4.26а) видно, что она содержит пики соответствующие алюмогенииту, кокимбиту и алюмокалиевым квасцам. Из рисунка 4.26б видно, что после обработки слёка горячей водой, в твердой части остаются только линии, принадлежащие к минералу кварц.

В результате проведённых исследований были определены оптимальные параметры процесса сульфатизации флотационного мусковитового концентрата месторождения «Курговад» и водной обработки сульфатизированного слёка, которые обеспечивают максимальную степень извлечения глинозёма. Достоверность полученных данных была подтверждена химическим и рентгенофазовым анализом.

Эти исследования являются важной основой для разработки технологии производства сульфата алюминия из местного глиноземосодержащего сырья. В дальнейшем, при переработке сульфата алюминия, можно получить гидроксид

алюминия и глинозём, которые, в свою очередь, служат сырьём для производства фтористых солей и металлического алюминия. Таким образом, разработанная технология имеет важное значение для оптимизации переработки местных минеральных ресурсов и создания цепочки производства алюминиевых продуктов.

4.9. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки глиноземсодержащих руд Таджикистана методом сульфатизации

На основе проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки глиноземсодержащих руд Таджикистана, включая каолиновые глины месторождений «Зидди» и «Чашма-Санг», мусковит-ставролитовые сланцы и флотационный мусковитовый концентрат месторождения «Курговад». Процесс переработки включает сульфатизацию, направленную на получение различных продуктов, таких как:

- Неочищенные и очищенные коагулянты;
- Гидроксид алюминия;
- Глинозём;
- Криолит;
- Другие полезные продукты.

Разработанная технологическая схема позволяет эффективно перерабатывать различные виды местного сырья и получать ценные алюминиевые соединения, которые могут быть использованы для производства фтористых солей и металлического алюминия. Технология также способствует рациональному использованию минеральных ресурсов Таджикистана, что имеет важное значение для развития местной промышленности (рис. 4.27).

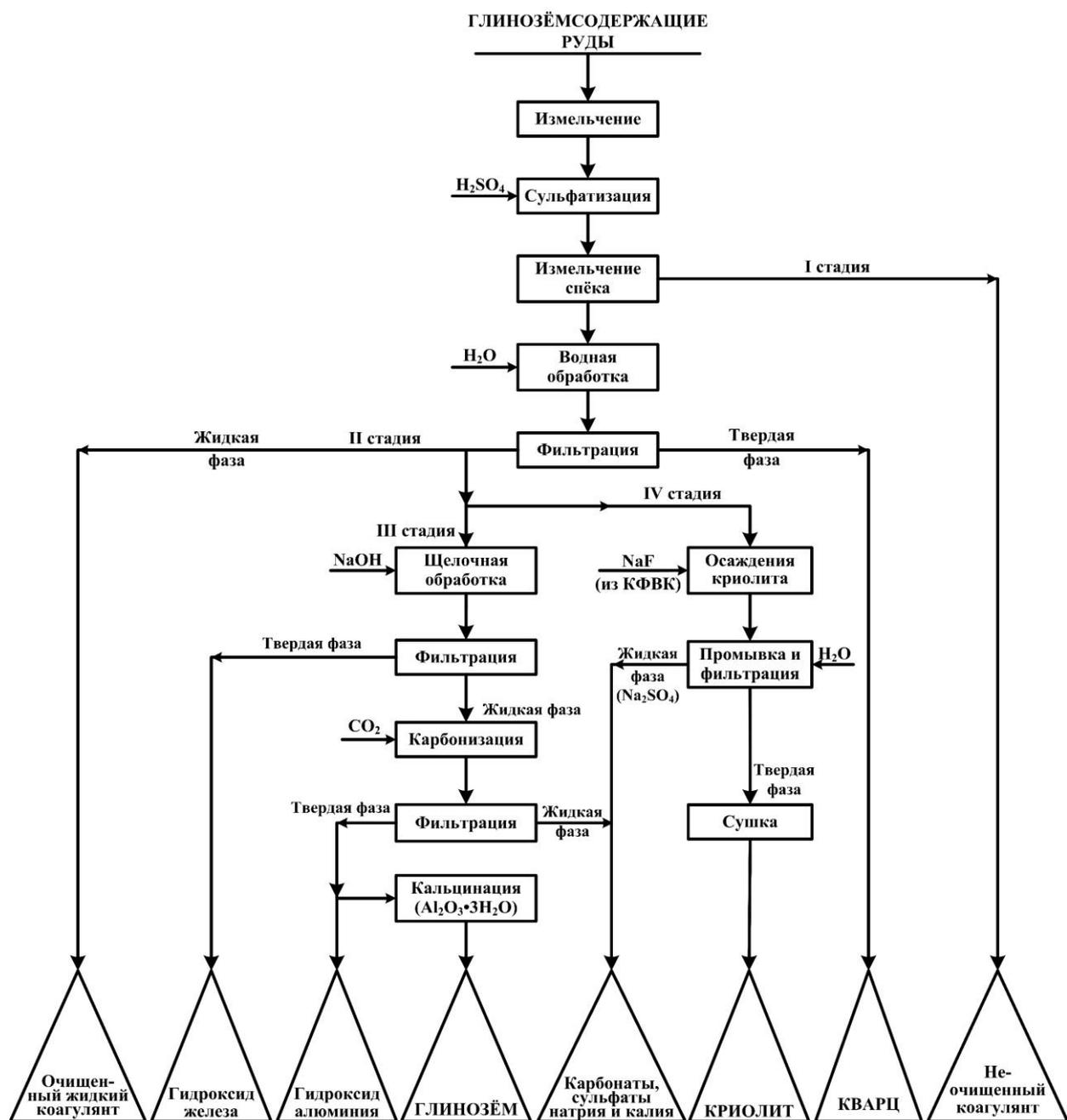


Рисунок 4.27. – Принципиальная технологическая схема комплексной переработки глиноземсодержащих руд методом сульфатизации

Согласно принципиальной схеме комплексной переработки глиноземсодержащих руд, процесс состоит из четырех стадий, описанных следующим образом:

1. Первая стадия:

- Глиноземсодержащую руду измельчают до фракции не более 0,1 мм и смешивают с концентрированной серной кислотой (95-98%) в количестве 100-110% от стехиометрически необходимого;

- Шихту подвергают термообработке при температуре 240-280 °С в течение 60-90 минут;
- Полученный сульфатизированный спёк измельчают до фракции 0,1-0,5 мм и могут использовать как неочищенный коагулянт для обработки воды.

2. Вторая стадия:

- Сульфатизированный спёк обрабатывают водой при температуре 80-90 °С в течение 30-60 минут и соотношении Т:Ж от 1:3 до 1:4;
- Полученную пульпу подвергают фильтрации, отделяя твердую фазу (кремнезём с содержанием оксида кремния не менее 90%) и фильтрат, который является раствором сульфата алюминия;
- При упаривании фильтрата получают кристаллический очищенный коагулянт для водоподготовки.

3. Третья стадия:

- Полученную смесь растворов сульфатов алюминия и железа обрабатывают раствором гидроксида натрия;
- После фильтрации отделяют осадок гидроксида железа и раствор тетрагидроксиалюмината натрия;
- Раствор тетрагидроксиалюмината натрия, содержащий сульфат натрия, подвергается карбонизации в стехиометрическом соотношении с образованием гидроксида алюминия (осадок), карбоната и гидрокарбоната натрия в растворе. При переработке мусковит-ставролитовых сланцев образуются также сульфаты, карбонаты и гидрокарбонаты калия.

4. Четвёртая стадия:

- Сульфат алюминия подвергается разложению раствором фторида натрия (по стехиометрии) при комнатной температуре в течение 15-25 минут с образованием криолита и раствора сульфата натрия;
- Полученную пульпу подвергают вакуум-фильтрации с трехкратной промывкой горячей водой в соотношении Т:Ж = 1:5-7 для отделения сульфата натрия от криолита.

- Влажный криолит подвергают термообработке при температуре 150-200 °С в течение 60-90 минут.
- Полученный криолит используется в производстве алюминия.

Способ сульфатизации позволяет осуществить комплексную, отвечающую требованиям экологической безопасности, и экономически целесообразную переработку высококремнистого глинозёмсодержащего сырья (каолиновые глины месторождений «Зидди» и «Чашма-Санг», мусковит-ставролитовые сланцы месторождения «Курговад» Республики Таджикистан) с получением ценных видов продуктов.

Осуществление комплексной переработки в едином технологическом цикле способствует повышению технологичности процессов производства широкого ассортимента полезных компонентов из низкокачественного глинозёмсодержащего сырья, минимизации транспортных и энергетических расходов, гибкости в оперативном регулировании выпуска различных видов продукции.

ГЛАВА V. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПО СУЛЬФАТИЗАЦИИ ГЛИНОЗЕМСОДЕРЖАЩИХ РУД ТАДЖИКИСТАНА. РАСЧЕТ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

5.1. Проведение лабораторных испытаний неочищенного коагулянта, полученного способом сульфатизации из исходных каолиновых глин месторождения «Зидди»

При изучении процесса сульфатизации каолиновых глин месторождения «Зидди» был получен сульфатизированный спек, состоящий, в основном, из кремнезёма, сульфатов алюминия и железа, что выявлено результатами физико-химических анализов. Полученные результаты подтверждаются рентгенофазовым анализом – сульфатизированный спек состоит из алуногена и кварца.

Полученный материал можно использовать в качестве неочищенного коагулянта. С этой целью в лабораторных условиях было выработано более одного килограмма сульфатизированного спека. Испытания проводились в лаборатории Центра контроля качества питьевых вод при ГУП «Душанбеводоканал» по стандартной методике. По результатам испытаний оформлен и утвержден Акт «О проведении испытаний неочищенного коагулянта» от 01.02.2018г. (приложение 2), результаты исследований приведены в таблице 5.1, в сопоставлении с показателями используемых стандартных коагулянтов для очистки воды.

Данные таблицы 5.1. свидетельствуют о том, что основные физико-химические показатели неочищенного коагулянта, полученного из каолиновых глин, соответствуют требованиям ГОСТ 5155-74 для неочищенного сульфата алюминия.

По показателю «доза коагулянта» – полученный коагулянт соответствует требованиям ГОСТ 12966-75 и ГОСТ 5155-74 (для сульфата алюминия очищенного и сульфата алюминия неочищенного).

Таблица 5.1 – Сравнительная характеристика физико-химических показателей экспериментального и стандартного коагулянтов

№	Определяемый показатель	Вид коагулянта					
		Сульфат алюминия очищенный (ГОСТ 12966-75)	Сульфат алюминия, неочищенный (ГОСТ 5155-74)				Неочищенный каолиновый коагулянт
			Нормативное содержание для сорта, %				
		Высший	I	II	A	B	
1.	Al ₂ O ₃ , не менее	16,3	15,0	14,0	9,5	9,5	12,58
2.	H ₂ SO ₄ свободная, не более	0	0,05	0,1	2,0	3,0	0,408
3.	Fe (в пересчете на Fe ₂ O ₃), не более	0,002	0,04	0,7	0,5	0,9	0,4
4.	As (в пересчете на As ₂ O ₃), не более	0,001	0,003				0,002
5.	Нерастворимый в воде остаток по отношению к оксиду алюминия (н. о. /Al ₂ O ₃), не более	-	-	-	2,2	2,7	2,15
6.	Доза коагулянта, мг/л	18,28	19,80	21,28	31,36	31,36	19,12

Примечание: Расчетная доза коагулянта $D_k = \frac{29,8 \cdot a}{b}$, где а-оптимальная доза коагулянта; b-содержание Al₂O₃ в сернокислом алюминии; 29,8-процентное содержание Al₂O₃ в 100%-м сернокислом алюминии.

Таким образом, в ходе процесса сульфатизации каолиновых глин можно получить сульфатизированный спек, состоящий, в основном, из кремнезёма, сульфатов алюминия и железа.

По известной технологии, из образовавшегося сульфатизированного спека можно получить глинозём, при этом степень извлечения глинозёма

достигает 97-98%. Без дополнительных технологических операций, спек можно использовать в качестве неочищенного каолинового коагулянта.

5.2. Проведение лабораторных испытаний неочищенного коагулянта, полученного из флотационного мусковитового концентрата Курговадского месторождения

Проведены испытания по определению физико-химических показателей неочищенного коагулянта для очистки питьевых и технических вод, полученного в лабораторных условиях сернокислотным разложением флотационного мусковитового концентрата месторождения «Курговад». Испытания проведены в лаборатории Центра контроля качества питьевых вод при ГУП «Душанбеводоканал» по стандартной методике.

В табл. 5.2 приведены результаты испытаний полученного неочищенного коагулянта в сопоставлении с показателями используемых коагулянтов для очистки воды.

Таблица 5.2 – Сравнительная характеристика физико-химических показателей экспериментального и используемых коагулянтов

№	Показатели	Вид коагулянта						
		Сульфат алюминия очищенный (ГОСТ 12966-75)	Сульфат алюминия, неочищенный (ГОСТ 5155-74)					Неочищенный мусковитовый коагулянт
			Нормативное содержание для сорта, %					
		Высший	I	II	A	B		
1.	Al ₂ O ₃ , не менее	16,3	15,0	14,0	9,5	9,5	17,8	
2.	H ₂ SO ₄ свободная, не более	0	0,05	0,1	2,0	3,0	0,78	
3.	Fe (в пересчете на Fe ₂ O ₃), не более	0,002	0,04	0,7	0,5	0,9	0,5	
4.	As (в пересчете на As ₂ O ₃), не более	0,001	0,003				0,002	

5.	Нерастворимый в воде остаток по отношению к оксиду алюминия (н.о. /Al ₂ O ₃), не более	-	-	-	2,2	2,7	2,15
6.	Доза коагулянта, мг/л	18,28	19,80	21,28	31,36	31,36	30,7

Данные, представленные в таблице 5.2, показывают, что физико-химические показатели неочищенного коагулянта, полученного из мусковитового концентрата, соответствуют требованиям ГОСТ 5155-74 для сульфата алюминия неочищенного. Это подтверждает высокое качество получаемого продукта, который может быть использован в различных технологических процессах, таких как водоподготовка и очистка сточных вод, с учетом соответствия установленным стандартам и нормам.

По показателю «содержание оксида алюминия» полученный коагулянт соответствует требованиям ГОСТ 12966-75 и ГОСТ 5155-74 (для сульфата алюминия очищенного и сульфата алюминия неочищенного).

По результатам испытаний составлены акты о проведении лабораторных испытаний неочищенных коагулянтов, полученных из мусковит-ставролитовых сланцев методом сульфатизации (приложения 3, 4).

5.3. Выпуск опытно-промышленной партии неочищенного и очищенного коагулянтов из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» способом сульфатизации

На основе ранее проведенных лабораторных исследований были проведены исследования по выпуску опытной партии неочищенного и очищенного сульфата алюминия из глин Чашма-Сангского месторождения (Таджикистан) сернокислотным способом, а также по определению коагулирующей способности очищенного каолинового коагулянта.

Цель исследования – оптимизировать условия процесса сульфатизации глиноземсодержащих руд, в частности, каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» и определить химико-минералогический состав выпущенных продуктов. Полученное опытное количество очищенного каолинового коагулянта будет использовано для очистки сточных и питьевых вод. В настоящее время страна импортирует гидроксид алюминия для получения сульфата алюминия, что требует больших затрат. Для производства коагулянта необходимо найти местные источники сырья, снижающие затраты на импорт.

Таким образом была отобрана 1 тонна каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» и в цехе производства строительных и огнеупорных материалов ОАО «ТАЛКО», которую измельчили и просеяли через сито с размером ячеек 0,1 мм.

Для определения химического состава каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» были отобраны пробы и проведен химический анализ. Результаты показали, что содержание оксида алюминия в руде составляет 20,5 %, оксидов железа – 6,8 %, а кремнезема – более 60 %. На основе стехиометрических расчетов и лабораторных исследований была опробована технология получения опытной партии очищенного и неочищенного сульфата алюминия из каолинитсодержащих глин Чашма-Сангского месторождения.

В период 03.08-06.08.2021г. в малой сушилке 12 корпуса электролизного производства ОАО «ТАЛКО» была проведена сульфатизация 100 кг каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг», измельченной до размера частиц <0,1 мм, с использованием 80 кг концентрированной серной кислоты, согласно стехиометрических расчетов, при температуре 260-300 °С и продолжительности 90 мин. В результате было получено 170 кг сульфатизированного спёка (неочищенного коагулянта) с выходом сульфата алюминия более 85%. Для подтверждения протекания процесса сульфатизации и определения минералогического состава сульфатизированного спёка был проведён рентгенофазовый анализ на модернизированной установке Дрон-2 (рис. 5.1).

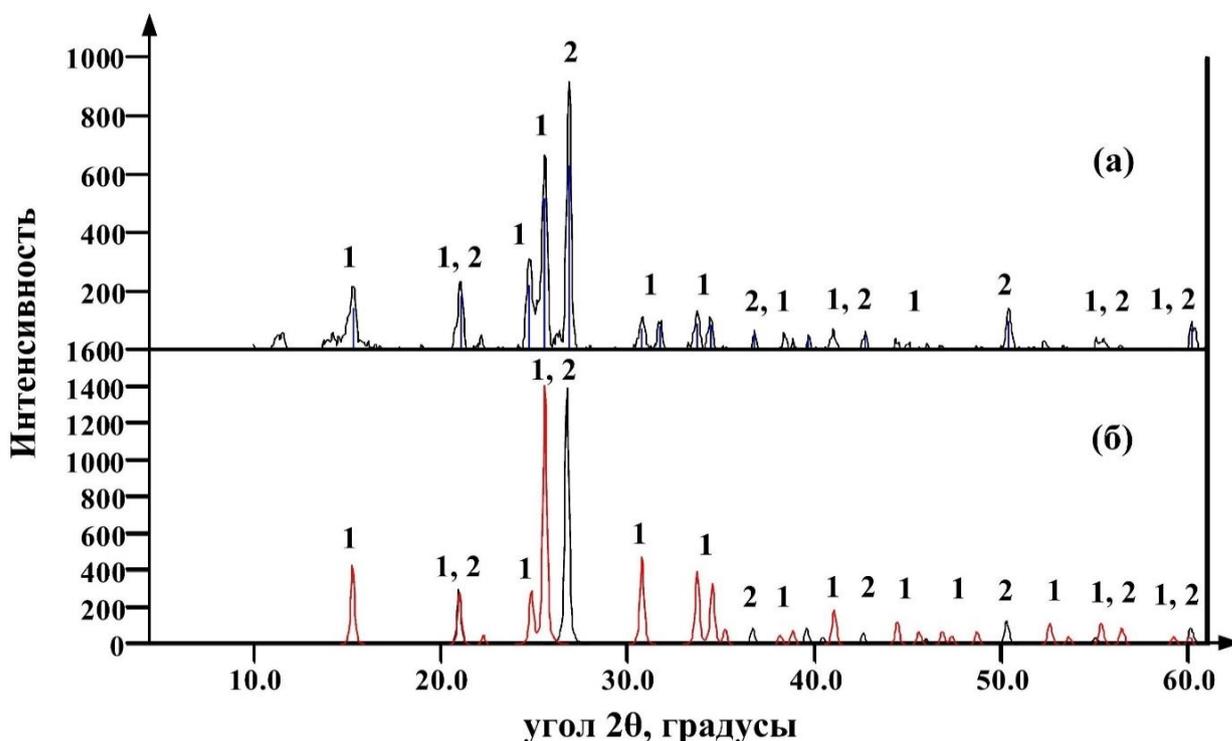


Рисунок 5.1 – Рентгенограмма спека (а) и стандартного эталона (б):
 1-миллозевичит ($Al_2(SO_4)_3$), 2-кварц (SiO_2)

Как видно из рентгенограммы рис. 5.1а, произведённый продукт в основном соответствует минералу миллозевичиту (номер по картотеке PDF 22-21) и кварцу (номер по картотеке PDF 78-1254). Так как степень извлечения сульфатов железа в оптимальных условиях составляет не более 60%, то и линии, относящиеся к сульфату железа, на рентгенограмме не наблюдаются.

Также в период 10.08-13.08.2021г. в цехе газоочистки ОАО «ТАЛКО» была проведена водная обработка 50 кг сульфатизированного спека с целью получения очищенного сульфата алюминия при температуре 80-85 °С и продолжительности 30 мин., с последующей фильтрацией водной части от твёрдой.

При кристаллизации раствора коагулянта естественным образом образовалось более 30 кг кристаллического сульфата алюминия, а количество нерастворимого компонента составило 22 кг, состоящего в основном из кварца. Далее с целью установления минералогического состава полученного очищенного каолинового коагулянта был проведен РФА (рис. 5.2).

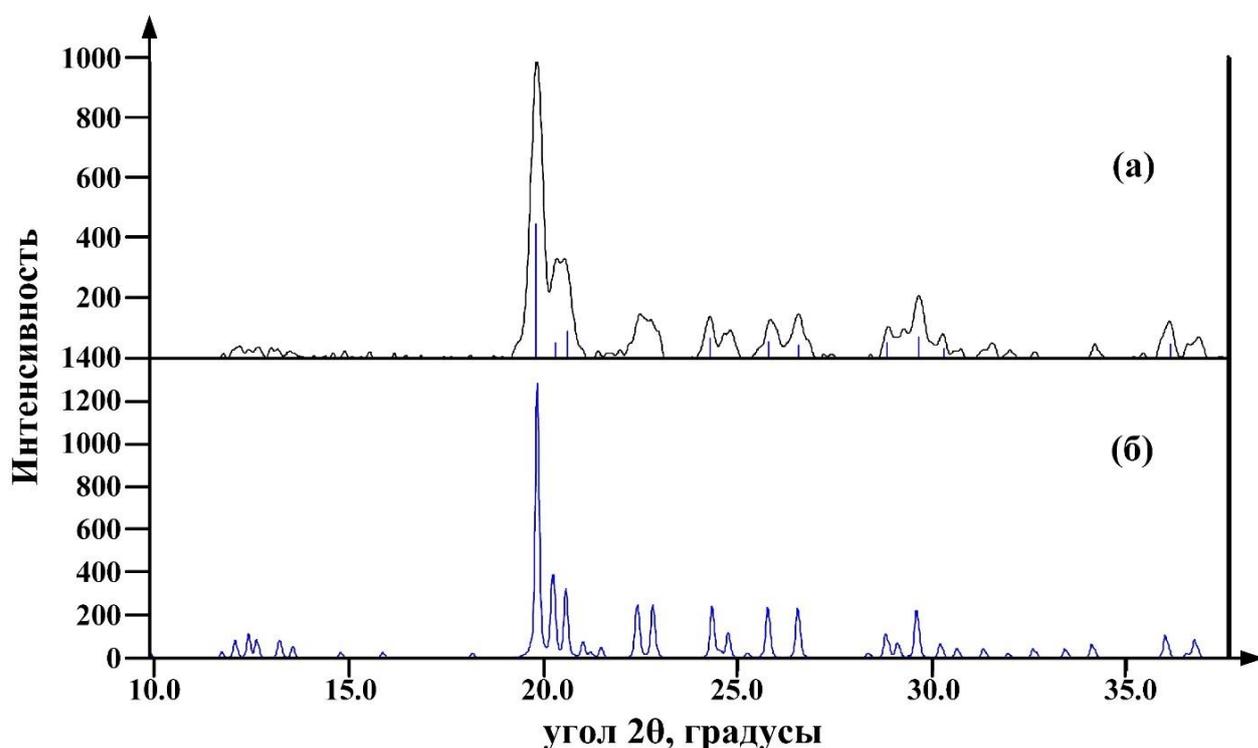


Рисунок 5.2 – Рентгенограмма упаренной соли: (а) анализируемый образец; (б) эталон алуногена ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)

Из рентгенограммы (рис. 5.2) видно, что все 10 линий образца полученного при естественной кристаллизации сульфатсодержащего раствора, характерны минералу алуноген (номер по картотеке PDF 16-360), что соответствует очищенному коагулянту. Как упоминалось ранее, содержание сульфата железа незначительно и линии, относящиеся к минералу сульфат железа, не обнаруживаются.

Полученный сульфатсодержащий раствор можно использовать в качестве коагулянта или же при дальнейшей его переработке можно получить криолит, гидроксиды алюминия и железа, сульфат аммония, фторид алюминия, глинозём и др.

Кроме того, для подтверждения процесса растворения сульфатных солей от нерастворимого осадка при обработке спека водой был проведен РФА твердого остатка (рис. 5.3).

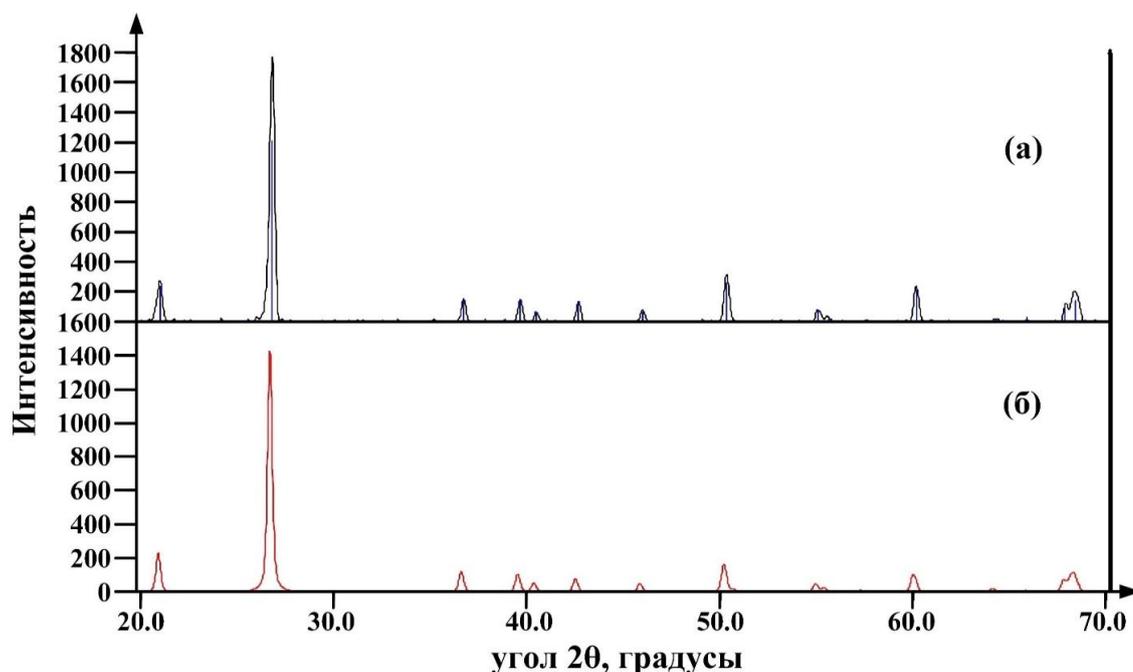


Рисунок 5.3 – Рентгенограмма твердого остатка после обработки спёка водной:
(а) анализируемый образец; (б) эталон кварца (SiO₂)

В результате проведения рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 5.3.) было установлено, что в составе твердого остатка преимущественно присутствует минерал кварц (номер по картотеке PDF 46-1045), что подтверждает растворение минерала алуногена в воде. Это свидетельствует о высокоэффективном процессе сульфатизации, в ходе которого алуноген растворяется, а кварц остается в нерастворимом остатке. Кварц, выделившийся по данной технологии, имеет незначительные сопутствующие примеси и размер частиц менее 0,1 мм, что вызывает интерес производителей строительных, вяжущих и стекольных материалов. По положительным результатам проведенных опытно-промышленных испытаний был составлен и утвержден акт (приложение 5).

5.4. Проведение лабораторных испытаний очищенного каолинового коагулянта, полученного сульфатизацией каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг»

Для определения физико-химических параметров произведенного очищенного каолинового коагулянта в лаборатории Центра контроля

производства питьевой воды ГУП «Душанбеводоканал» были проведены испытания по стандартной методике.

В таблице 5.3 приведены результаты анализа очищенного каолинового коагулянта в сравнении с показателями традиционных коагулянтов, используемых для очистки воды.

Таблица 5.3 – Сравнительные показатели экспериментального и используемых коагулянтов

№	Показатели	Вид коагулянта					
		Сульфат алюминия очищенный (ГОСТ 12966-75)			Сульфат алюминия, неочищенный (ГОСТ 5155-74)		Очищенный каолиновый коагулянт
		Нормативное содержание для сорта, %					
		Высший	I	II	A	B	
1.	Оксид алюминия (Al_2O_3), не менее	16,3	15,0	14,0	9,5	9,5	17,8
2.	Свободная кислота (H_2SO_4), не более	0	0,05	0,1	2,0	3,0	0,01
3.	Железо (в пересчете на Fe_2O_3), не более	0,002	0,04	0,7	0,5	0,9	0,6
4.	Мышьяк (в пересчете на As_2O_3), не более	0,001	0,003				0,002
5.	Нерастворимый в воде остаток по отношению к Al_2O_3 , не более	-	-	-	2,2	2,7	-
6.	Доза коагулянта, мг/л	18,28	19,80	21,28	31,36	31,36	20,92

Как видно из результатов исследований (таблица 5.3) очищенный сульфат алюминия, выработанный из каолинитсодержащих глин, по основным физико-

химическим показателям практически соответствует требованиям ГОСТ 12966-75 к очищенному коагулянту.

Согласно проведенным лабораторным испытаниям в ГУП «Душанбеводоканал», произведенные (неочищенный и очищенный) коагулянты можно использовать при очистке питьевых и сточных вод, а внедрение данной технологии за счет использования местного минерального сырья и отечественной серной кислоты даёт значительный экономический эффект, так как согласно предварительным расчетам технико-экономического обоснования стоимость 1 т коагулянта полученного по этой технологии составляет примерно 850 сомони или 85 долларов США, а стоимость 1 т коагулянта, произведенного с использованием импортного гидроксида алюминия составляет 2800 сомони или 280 долларов США. Также на основе проведенных положительных лабораторных испытаний был утвержден акт (приложение 6).

5.5. Выпуск опытно-промышленной партии криолита из раствора сульфата алюминия, полученного из каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» способом сульфатизации и его испытание в электролизном производстве ОАО «ТАЛКО»

На основе результатов лабораторных исследований в мае 2022 года в цехе газоочистки ОАО «ТАЛКО» из 50 кг сульфатизированного спека каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» было получено 190 л раствора сульфата алюминия с концентрацией 70 г/л. Согласно стехиометрическому расчету в сульфатсодержащий раствор ввели 500 л 3,8%-го раствора фторида натрия, полученного при взаимодействии смеси КФВК и плавиковой кислот с гидроксидом натрия (приложение 7). Осажденный криолит фильтровали с трехкратной промывкой, твердый остаток высушили в малой сушилке корпуса №12 электролизного производства (ЭП) ОАО «ТАЛКО» и получили опытное количество криолита.

Химический анализ полученного криолита был проведен в Центральной заводской лаборатории ОАО «ТАЛКО» и ООО «ТАЛКО Кемикал» со следующими средними результатами (масс. %): Na – 32.5, Al – 11.8, F – 52.1. Результаты химических анализов также подтверждены РФА, данные которого практически не отличаются от данных РФА криолита, полученного в лабораторных условиях, т.е. образец соответствует тому же номеру по картотеке PDF 25-772.

На электролизёре №80 корпуса электролиза №10 ОАО «ТАЛКО» полученный криолит был испытан с положительными результатами. Перед и после испытаний провели анализ по определению химического состава металлического алюминия, результаты которого приведены в табл. 5.4.

Из таблицы 5.4 видно, что полученный криолит из каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» не оказывает отрицательного влияния на состав металлического алюминия, что даёт возможность его использования при производстве алюминия.

Таблица 5.4 – Химический состав металлического алюминия, произведенного в электролизёре №80 корпуса электролиза №10 ОАО «ТАЛКО» до и после испытаний криолита

№ корпус и ванна	Дата замера	Содержание примесей, масс. %		Марка
		Si	Fe	
До испытания				
1080	23.05.2022г.	0,10	0,17	A6
После испытания				
1080	24.05.2022г.	0,10	0,17	A6
	25.05.2022г.			
	26.05.2022г.			
	27.05.2022г.			

Таким образом, результаты проведенных лабораторных исследований, физико-химических анализов, а также опытно-промышленных исследований и испытаний подтверждают, что криолит, полученный из каолиновой глины

месторождения «Чашма-Санг», является аналогом традиционно применяемого криолита и соответствует установленным нормативным требованиям. Кроме того, полученный раствор гидросульфата и сульфата натрия может быть эффективно использован в различных областях промышленности, как это было указано выше. Себестоимость полученного криолита за счёт использования местного минерального сырья, побочных продуктов и собственной серной кислоты будет значительно ниже себестоимости импортируемых криолитов. Для более тщательного исследования в дальнейшем планируется произвести опытную партию криолита из глинозёмсодержащих руд в более масштабных количествах. По результатам проведенных исследований и испытаний составлен и утвержден руководством ОАО «ТАЛКО» акт о выпуске и испытании опытно-промышленной партии криолита из раствора сульфата алюминия, полученного из каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» методом сульфатизации (приложение 8).

5.6. Выпуск гидроксида алюминия, глинозема, фторида алюминия и криолита из раствора сульфата алюминия, полученного сульфатизацией каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг»

В соответствии с результатами лабораторных исследований и разработанной технологической схемой было проведено полупромышленное испытание по получению гидроксида алюминия из каолиновых глин способом сульфатизации. Согласно проведенным испытаниям по сульфатизации 100 кг каолиновой глины, были получены 170 кг сульфатизированного спека (неочищенного сульфата алюминия), который был разделен на три части примерно по 50 кг каждая.

В период 14.06-22.06.2022г. в цехе газоочистки ОАО «ТАЛКО» из 50 кг сульфатизированного спека каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» было получено 240 л раствора сульфата алюминия ($Al_2(SO_4)_3$) с концентрацией 67,3 г/л. Далее согласно стехиометрическому расчету для щелочной обработки

в сульфатсодержащий раствор ввели 50 л 30%-ного раствора каустической соды.

Образовавшийся в ходе щелочной обработки гидроксид железа отфильтровали от получившегося раствора тетрагидроксоалюмината натрия, твердый остаток высушили в малой сушилке литейного участка опытно-экспериментального цеха ОАО «ТАЛКО» и получили опытное количество гидроксида железа, который можно использовать в качестве железоксидного пигмента или в вышеназванных отраслях (см. раздел 3.4.).

Далее, образовавшийся после щелочной обработки сульфатсодержащего раствора – тетрагидроксоалюминат натрия переработали карбонизацией, при этом общий расход углекислого газа составил 12 кг.

На основе стехиометрического расчета было получено опытное количество гидроксида алюминия выход, которого составил более 90%.

Химический анализ полученного гидроксида алюминия был проведен в Центральной заводской лаборатории ОАО «ТАЛКО». Результаты анализа были сопоставлены с составом стандартного гидроксида алюминия, как показано в таблице 5.5. Это позволило подтвердить соответствие полученного продукта нормативным требованиям и оценить его качество для дальнейшего использования в промышленности.

Таблица 5.5 – Сравнение гидроксида алюминия (байерит), произведенного из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» со стандартным

№	Наименование показателей	Норма для марок				Гидроксид алюминия, полученный из сульфата алюминия
		Гидроксид алюминия технические условия ТУ 1711-001-00658716-99				
		ГД 15	ГД 12	ГД 6	ГД 1	
1.	Массовая доля гидроксида алюминия, % не менее	84	87	93	98	98.5

2.	Массовая доля диоксида кремния (SiO_2), в %, не более	0.08		0.1		0.07
3.	Массовая доля оксида железа, (Fe_2O_3), в %, не более	0.02		0.03		0.03
4.	Массовая доля влаги, %, не более	15	12	6	1	1.2

Для подтверждения результатов химического анализа, а также установления минералогического состава был проведен РФА, результаты которого аналогичны гидроксиду алюминия, полученному в лабораторных исследованиях, так как полученный продукт соответствует минералу байерит тому же номеру по картотеке PDF 74-1119.

Произведенный гидроксид алюминия можно использовать в производстве фторсодержащих солей, коагулянта, глинозема, а также в качестве наполнителя, антипирена и носителей катализаторов.

Кроме того, после фильтрации гидроксида алюминия в жидкой фазе остаётся примерно 280 л раствора смеси сульфата и карбоната натрия, который по результатам РФА соответствует минералу буркеиту по тому же номеру в картотеке PDF 24-1134. Согласно литературным данным, минерал буркеит используется в различных областях, таких как производство моющих средств, получение криолита мокрым способом, переработка кремнефтористоводородной кислоты с получением кремнефторида натрия, а также в технологии производства глинозёма спекательным способом.

Для дальнейших исследований был проведен процесс получения опытных количеств глинозёма, фторида алюминия и криолита из байерита ($\text{Al}(\text{OH})_3$), который был ранее получен через карбонизацию раствора тетрагидроксоалюмината натрия ($\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$), который в свою очередь был получен сульфатизацией каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг».

В первую очередь был получен глинозем ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) при кальцинации 1,53 кг байерита в области температур от 900 до 950 °С. Химический анализ полученного после кальцинации продукта дал следующие результаты (табл. 5.6).

Таблица 5.6 – Химический состав глинозема, полученного из минерала байерит

№	Наименование показателей	Глинозем. Технические условия ГОСТ 6912.1-93				Глинозем, полученный из байерита
		Норма для марок				
		Г-00	Г-0	Г-1	Г-2	
1.	Al_2O_3 , %, не менее	98.9	98.5			99.1
2.	SiO_2 , %, не более	0.02	0.03	0.5	0.8	0.02
3.	Fe_2O_3 , %, не более	0.03	0.05	0.04	0.02	0.04
4.	П.П.П., %, не более	0.6	0.7		0.8	0.4

Для подтверждения результатов химического анализа был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) (рис. 5.4).

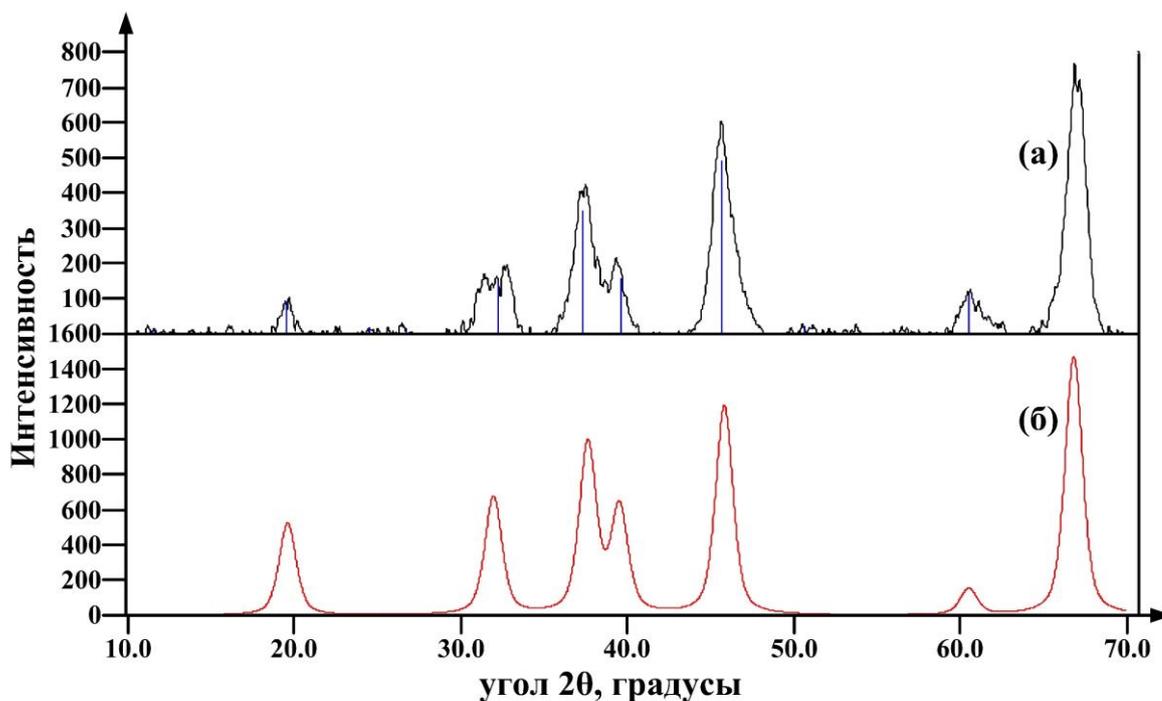


Рисунок 5.4 – Рентгенограмма оксида алюминия, полученного из минерала байерит (а) и эталон гамма-глинозёма ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (б)

Как видно из рентгенограммы (рис. 5.4) полученный продукт соответствует гамма модификации оксида алюминия (PDF 29-63), тем самым подтверждается процесс кальцинации байерита и результаты химического анализа. По результатам физико-химических исследований можно сделать вывод, что полученный глинозем отвечает требованиям ГОСТ 6912.1-93 для глинозема марок Г-0 и Г-1.

Фтористый алюминий по стехиометрическим расчетам был получен из 0,93 кг байерита и 2,39 кг 30%-ной плавиковой кислоты (реакция 5.1), со следующим химическим составом (табл. 5.7).

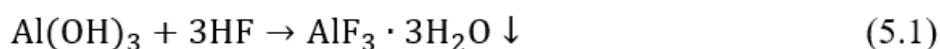


Таблица 5.7 – Сравнительный анализ качества фторида алюминия

№	Показатель	Технический AlF ₃ (ГОСТ 19181-78)		Фторид алюминия из байерита
		Высший сорт	Первый сорт	
1.	Массовая доля AlF ₃ , % ≥	93	88	96.2
2.	Массовая доля Al ₂ O ₃ , % ≤	4	7	1.1
3.	Массовая доля SiO ₂ +Fe ₂ O ₃ , % ≤	0.3	0.4	0.2
4.	Потери при прокаливании, % ≤	2.5	3.5	2.4

Отметим, что в результате реакции 5.1 между байеритом и плавиковой кислотой формируется кристаллогидрат фторида алюминия с тремя молекулами воды в составе. Для верификации протекания данной реакции был выполнен РФА полученного продукта (см. рис. 5.5).

Как видно из рентгенограммы (см. рис. 5.5), полученный продукт относится к минералу розенбергит (номер по картотеке PDF 35-827).

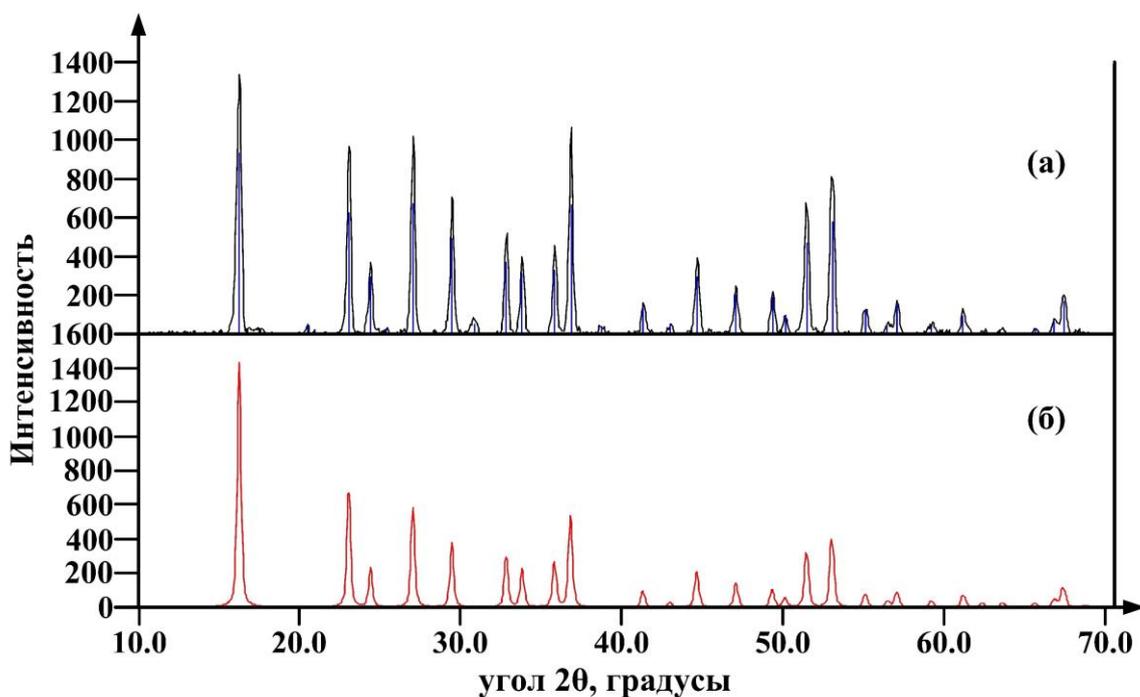


Рисунок 5.5 – Рентгенограмма фторида алюминия, полученного из минерала байерит (а) и стандартный образец розенбергита ($\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (б)

Для удаления молекулярной воды из состава розенбергита, проба подверглась термической обработке при температуре 500 °С, а затем был проведен РФА (рис. 5.6.).

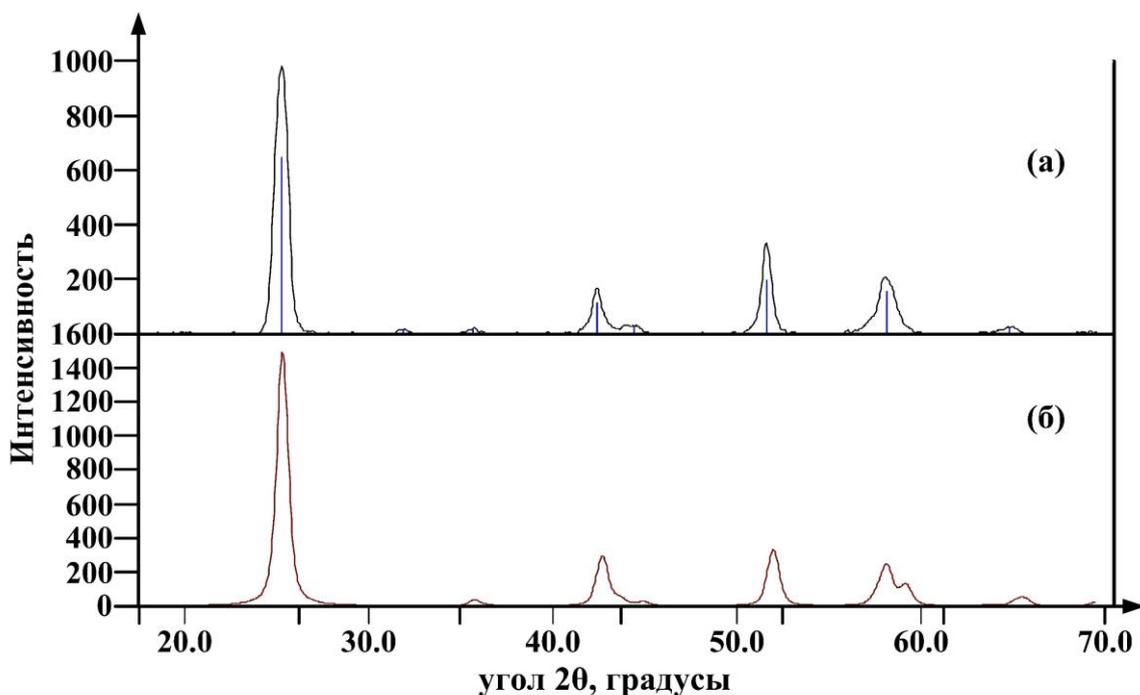
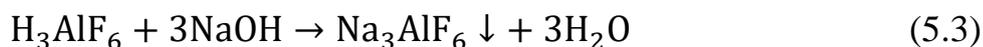
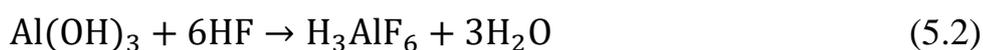


Рисунок 5.6 – Рентгенограмма фторида алюминия, прошедшего термообработку при 500 °С (а), и стандартный образец AlF_3 (б)

Из рентгенограммы (рис. 5.6.) видно, что после термической обработки минерала розенбергита молекулы воды из состава минерала исчезают, число появившихся линий значительно уменьшилось, и они относятся к синтетическому соединению AlF_3 (PDF 80-1007).

Аналогичным образом фторид алюминия был получен и из смеси КФВК и плавиковой кислот. Проведённые исследования и сравнительный анализ показали, что фторид алюминия, полученный обоими способами, характеризуется близкими по составу химическими и минералогическими свойствами. Это подтверждает, что оба подхода позволяют получить продукцию, соответствующую требованиям ГОСТ 19181-78.

Для получения 1 кг **криолита** 0,372 кг байерита обработали 1,9 кг 30%-ной плавиковой кислоты (реакция 5.2) и 2,29 кг 25% гидроксида натрия (реакция 5.3).



Полученный криолит имеет следующий химический состав (табл. 5.8).

Таблица 5.8 – Сравнительный анализ химического состава криолита, полученного из байерита, с промышленным стандартом

№	Показатель	Криолит ГОСТ 10561-80			Криолит из байерита
		Высший сорт	Первый сорт	КП	
1.	Массовая доля F, % \geq	54		52	54.5
2.	Массовая доля Al, % \leq	18	19	23	12.6
3.	Массовая доля Na, % \geq	23	22	13	30.8
4.	Массовая доля SiO_2 , % \leq	0.5	0.9	1.5	0.2
5.	Массовая доля Fe_2O_3 , % \leq	0.06	0.08	0.1	0.06
6.	Массовая доля SO_4^{2-} , % \leq	0.5	1		0.7
7.	Массовая доля H_2O , % \leq	0.2	0.5	0.8	

Для подтверждения результатов химического анализа полученного криолита был дополнительно проведен рентгенофазовый анализ (рис. 5.7).

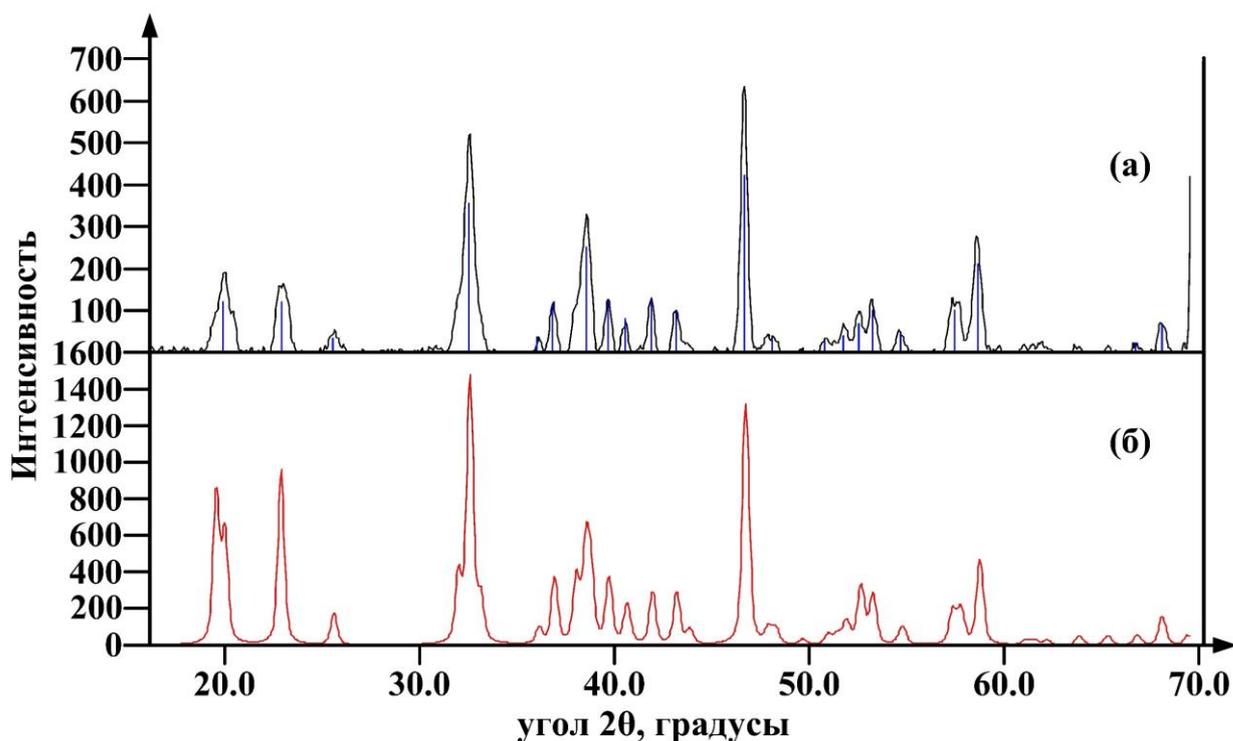


Рисунок 5.7 – Рентгенограмма криолита, полученного из минерала байерит (а), и стандартного образца криолита (Na_3AlF_6) (б)

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 5.7), полученное вещество идентифицировано как криолит (PDF № 25-772), что подтверждается результатами химического анализа. Проведённые физико-химические исследования свидетельствуют о соответствии полученного криолита, синтезированного из байерита и плавиковой кислоты, нормативам ГОСТ 10561-80 на искусственный технический криолит.

Таким образом, результаты проведенных анализов и исследований свидетельствуют о том, что основные физико-химические характеристики гидроксида алюминия, полученного из каолиновой глины месторождении «Чашма-Санг» и остальные продукты на его основе – глинозем, фторид алюминия и криолит аналогичны характеристикам продуктов применяемым традиционно и соответствуют их нормативным требованиям. Себестоимость полученных продуктов за счёт использования местного минерального сырья и

отечественной серной кислоты должна быть ожидаемо ниже себестоимости импортируемых (приложение 9).

5.7. Техничко-экономическое и экологическое обоснование процесса комплексной переработки глиноземсодержащих руд Таджикистана способом сульфатизации

Сульфатизация – в нашем случае это процесс взаимодействия серной кислоты с компонентами состава глиноземсодержащих руд под воздействием температуры с образованием ряда сульфатсодержащих солей. Процесс сульфатизации зависит от различных технологических параметров. Например, сульфатизация каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» проводится при температуре 200-280 °С в течение 60-90 минут с применением серной кислоты концентрацией 95-98% в количестве 100-110% от стехиометрически рассчитанного. При таких параметрах извлечение сульфата алюминия превышает 90%. Эти параметры подтверждают высокую эффективность процесса сульфатизации, что важно для получения сульфата алюминия, который впоследствии используется для производства гидроксида алюминия, фторида алюминия и других продуктов.

На основе лабораторных исследований была разработана аппаратурно-технологическая схема комплексной переработки глиноземсодержащих руд способом сульфатизации (рис. 5.8).

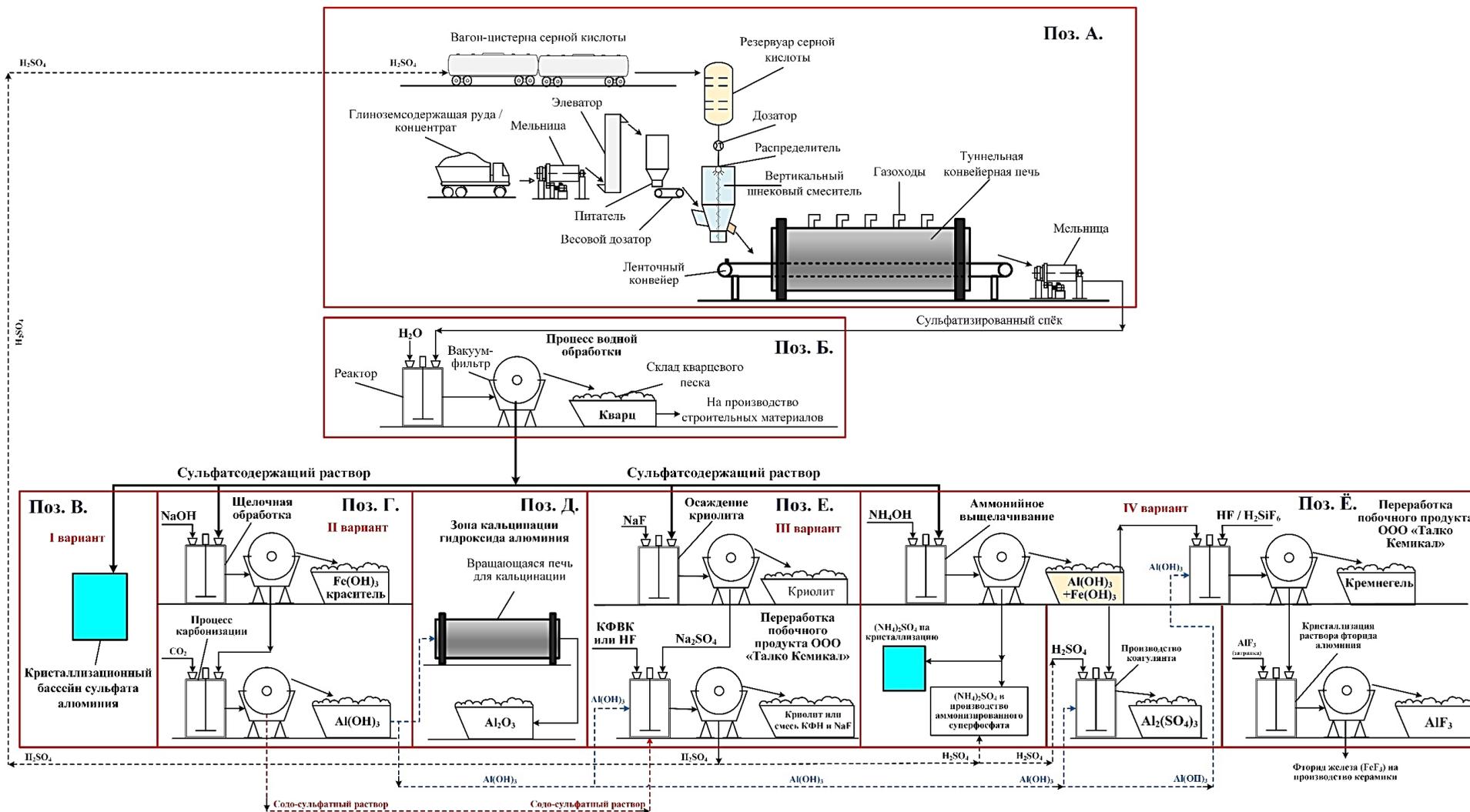


Рисунок 5.8 – Комплексная аппаратурно-технологическая схема линии сульфатизации глиноземсодержащих руд

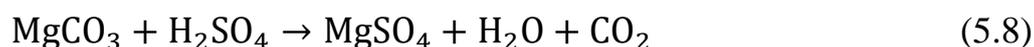
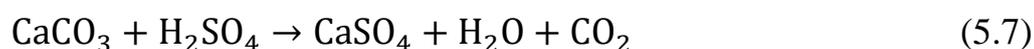
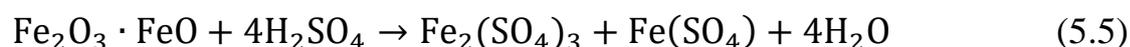
Как видно из рисунка 5.8 технология комплексной переработки глиноземсодержащих руд способом сульфатизации состоит из 7 позиций в 4-х вариантах, что охватывает производство нескольких важных продуктов.

На основе этого, в первую очередь был установлен химический состав каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» (табл. 5.9).

Таблица 5.9 – Химический состав каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг»

Содержание компонентов, масс. %							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	П.П.П.
67.1	22.8	2,5	0.5	1.8	0.8	0.6	0,8

При сульфатизации каолиновых глин возможно протекание следующих химических реакций:



Согласно результатам химического анализа (табл. 5.9) и протекающих реакций, был рассчитан материальный баланс переработки 100 т каолиновых глин способом сульфатизации, образования кристаллогидратов сульфатов алюминия и железа, который приведен в табл. 5.10.

Таблица 5.10 – Материальный баланс переработки 100 т каолиновой глины способом сульфатизации

Исходное сырье	Расход		Продукт	Приход	
	Т	%		т	%
Al ₂ O ₃	22,8	12,63	Al ₂ (SO ₄) ₃	68,7	37,93
			Al ₂ O ₃ (остаточный)	2,28	1,25
Fe ₃ O ₄	2,5	1,38	Fe ₂ (SO ₄) ₃	3,87	2,13

Продолжение таблицы 5.10

			FeSO ₄	1,44	0,79
			Fe ₃ O ₄ (остаточный)	0,25	0,13
K ₂ O	0,5	0,27	K ₂ SO ₄	0,83	0,45
			K ₂ O(остаточный)	0,05	0,027
CaO	1,8	0,99	CaSO ₄	3,93	2,17
			CaO(остаточный)	0,18	0,099
MgO	0,8	0,44	MgSO ₄	2,16	1,19
			MgO(остаточный)	0,08	0,04
Na ₂ O	0,6	0,33	Na ₂ SO ₄	1,23	0,67
			Na ₂ O(остаточный)	0,06	0,033
SiO ₂ (в каолините)	26,8	14,85	SiO ₂ (из каолинита)	26,8	14,79
H ₂ SO ₄ (сумма)	80,3	44,51	H ₂ SO ₄ (ост. и раз.)	8,037	4,43
H ₂ O(кислоты)	4,0	2,21	H ₂ O(обр. и остаточный)	20,56	11,35
SiO ₂ кварц	40,3	22,3	SiO ₂ кварц	40,3	22,25
Сумма	180,4	99,9	Сумма	181,1	99,9
По реакции 5.4.					
Al ₂ O ₃	22,8	13,65	Al ₂ (SO ₄) ₃	68,7	41,31
H ₂ SO ₄ (95%)	69,1	41,37	Al ₂ O ₃ (остаточный)	2,28	1,37
H ₂ O _{кисл}	8	4,79	SiO ₂ (в каолините)	26,8	16,11
SiO ₂ (в каолините)	26,8	16,04	H ₂ O _{р/я}	10,8	6,49
SiO ₂ кварц	40,3	24,13	H ₂ O _{остат. каолин}	3,4	2,04
-	-	-	H ₂ SO ₄ (разл.)	6,91	4,15
-	-	-	SiO ₂ кварц	40,3	24,23
Сумма	167	99,9	Сумма	166,3	99,9
По реакции 5.5.					
Fe ₃ O ₄	2,5	36,23	Fe ₂ (SO ₄) ₃	3,87	56,16
H ₂ SO ₄ (95%)	4,4	63,76	FeSO ₄	1,44	20,89
-	-	-	Fe ₃ O ₄ (ост)	0,25	3,62
-	-	-	H ₂ SO ₄ (10%)	0,44	6,38
-	-	-	H ₂ O _{р/я}	0,69	10,01
-	-	-	H ₂ SO ₄ (разл.)	0,2	2,90
Сумма	6,9	99,9	Сумма	6,89	99,9
По реакции 5.6.					
K ₂ O	0,5	48,07	K ₂ SO ₄	0,83	79,8
H ₂ SO ₄ (95%)	0,54	51,92	K ₂ O(ост)	0,05	4,8
-	-	-	H ₂ SO ₄ (10%)	0,054	5,19
-	-	-	H ₂ O _{р/я}	0,086	8,26
-	-	-	H ₂ SO ₄ (разл.)	0,02	1,92
Сумма	1,04	99,9	Сумма	1,04	99,9
По реакции 5.7.					
CaO	1,8	35,29	CaSO ₄	3,93	77,05
H ₂ SO ₄ (95%)	3,3	64,7	CaO(ост)	0,18	3,52

Продолжение таблицы 5.10

-	-	-	H ₂ SO ₄ (10%)	0,33	6,47
-	-	-	H ₂ O _{р/я}	0,51	10,0
-	-	-	H ₂ SO ₄ (разл.)	0,15	2,94
Сумма	5,1	99,9	Сумма	5,1	99,9
По реакции 5.8.					
MgO	0,8	28,07	MgSO ₄	2,16	75,55
H ₂ SO ₄ (95%)	2,05	71,92	MgO _(ост)	0,08	2,79
-	-	-	H ₂ SO ₄ (10%)	0,205	7,17
-	-	-	H ₂ O _{р/я}	0,324	11,33
-	-	-	H ₂ SO ₄ (разл.)	0,09	3,14
Сумма	2,85	99,9	Сумма	2,859	99,9
По реакции 5.9.					
Na ₂ O	0,6	37,97	Na ₂ SO ₄	1,23	77,94
H ₂ SO ₄ (95%)	0,98	62,02	Na ₂ O	0,06	3,8
-	-	-	H ₂ SO ₄ (10%)	0,098	6,21
-	-	-	H ₂ O _{р/я}	0,15	9,5
-	-	-	H ₂ SO ₄ (разл.)	0,04	2,53
Сумма	1,58	99,9	Сумма	1,578	99,9
Образование кристаллогидрата сульфата алюминия					
Al ₂ (SO ₄) ₃	68,7	53,38	Al ₂ (SO ₄) ₃ •18H ₂ O	133,7	100
H ₂ O	65	48,61	-	-	-
Сумма	133,7	99,9	Сумма	133,7	100
Образование кристаллогидрата сульфата железа					
Fe ₂ (SO ₄) ₃	5,3	68,21	Fe ₂ (SO ₄) ₃ •9H ₂ O	7,77	100
H ₂ O	2,14	27,54	-	-	-
Сумма	7,77	99,9	Сумма	7,77	100

Исходя из материального баланса для каждой технологии, приведенной в рис. 5.8 по отдельности было рассчитано ТЭО.

5.7.1. Технико-экономическое обоснование производства неочищенного коагулянта из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг»

Согласно позиции А общей технологической схемы (рис. 5.8), при производстве неочищенного коагулянта планируется использование следующего оборудования (рис. 5.9):

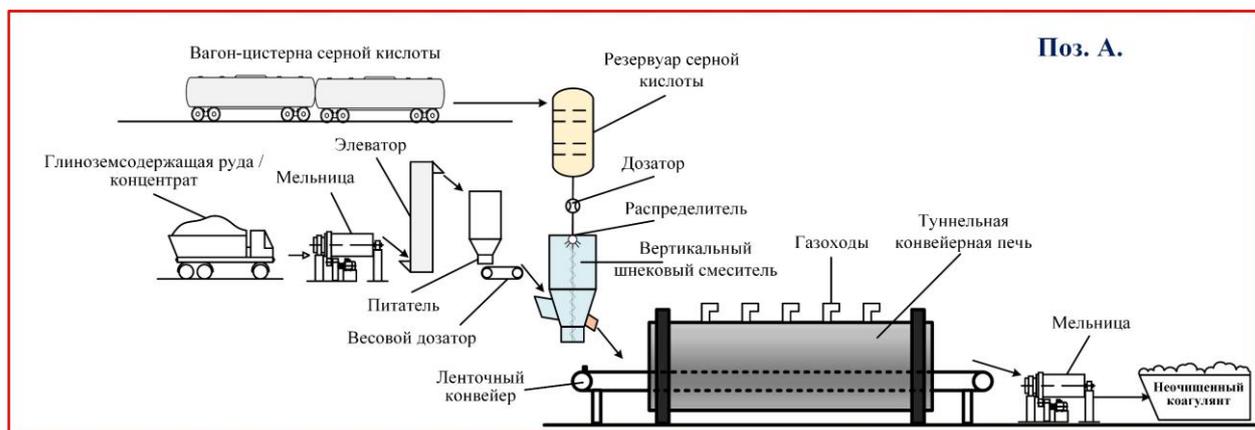


Рисунок 5.9 – Аппаратурно-технологическая схема производства неочищенного коагулянта

- Щековая дробилка марки АПЖ-1525Э, с производительностью 4 т/ч, и мощностью 5,5 кВт/ч;
- Шаровая мельница барабанного типа марки $\Phi 1200 \times 3000$, с производительностью 4 т/ч., и мощностью 37 кВт/ч;
- Шнековый конвейер марки LVT159, с производительностью 12 т/ч, и мощностью 2,5 кВт/ч;
- Бункер-дозатор марки УЖИМ 597.15.00.000, объемом 12 м³, и мощностью 5,5 кВт/ч.
- Расходомер счетчика серной кислоты US-800, мощностью 5 Вт/ч.
- Вертикальный шнековый смеситель марки LVGran-10, объемом 10 м³, мощностью 11 кВт/ч. и загрузкой 7 т;
- Туннельная конвейерная печь (в цехе газоочистки), расход газа 45 м³/ч, производительность 10 т/ч;
- Конвейер печи мощностью 4 кВт/ч;
- Двигатели дымососов 49,5 кВт/ч (9 штук*5,5=49,5 кВт/ч);
- Двигатель дутьевого вентилятора 33 кВт/ч (первый 15 + второй 18=33 кВт/ч);
- Шаровая мельница барабанного типа марки $\Phi 1200 \times 3000$, с производительностью 4 т/ч. и мощностью 37 кВт/ч;

В соответствии с технологическим регламентом для внедрения химических технологий в промышленность, одним из ключевых факторов успешной реализации процесса является выполнение технико-экономических расчетов.

Важно отметить, что большинство вышеупомянутого оборудования установлено в цехе газоочистки ОАО «ТАЛКО» и реализация данной технологии возможна на данном предприятии. Поэтому ТЭО выполнено согласно производительности и техническим возможностям задействованного оборудования цеха газоочистки.

Производительность конвейерной печи составляет 10 т/ч продукции, для проведения процесса сульфатизации понадобится примерно 5 т/ч каолиновой глины и 4,4 т серной кислоты (в сумме 9,4 т шихты). Исходя из этого был проведен стехиометрический расчёт процесса сульфатизации. Согласно лабораторным исследованиям при сульфатизации 10 г каолина с 8,8 г серной кислоты (в сумме 18,8 г шихты) образуется примерно 17 г сульфатизированного спека. Исходя из этого при сульфатизации 9,4 т шихты должно образовываться 8,5 т/ч спека ($X = \frac{9,4 \cdot 17}{18,8} = 8,5 \text{ т/ч}$), который, согласно стехиометрическому расчету, содержит 3,435 т безводного сульфата алюминия и 0,265 т безводного сульфата железа (в сумме 3,7 т/ч).

Таким образом, рассчитаем соответствующие расходы. Цена серной кислоты составляет 1000 сомони/т. Если грузоподъемность кислотовоза составляет 30 т, расход топлива 30 л солярки (10 сомони/л) на 120 км то стоимость транспортировки из г. Яван до г. Турсунзаде составит 300 сомон. Исходя из этого если стоимость 30 т серной кислоты с транспортировкой составляет 30300 сомони, то стоимость одной тонны кислоты с транспортировкой составляет 1010 сомони/т. Расход природного газа за 1 час составляет 45 м³ при стоимости за 1000 м³ с учетом транспортировки до ОАО «ТАЛКО» составляет 1640 с (150 долларов).

В табл. 5.11 приведены расходы и цены на реагенты и топливо.

Таблица 5.11 – Расходы реагентов и топлива при сульфатизации каолиновой глины 5 т/ч

№	Наименование затрат	Ед. изм.	Расходы	Цена, сомони
1.	Серная кислота 95%	т/ч	4,4	4444
2.	Каолиновая глина	т/ч	5	1100
3.	Расход природного газа	м ³ /ч	45	73,8
4.	Сумма расходов	-	-	5617,8

Рассчитаем расходы на процесс сульфатизации 5 т/ч каолиновой глины. Если на дробление 4 т/ч сырья расходуется 5,5 кВт/ч, то для дроблении 5 т = 6,87 кВт/ч, для измельчения 4 т сырья 37 кВт/ч, то для 5 = 46,25 кВт/ч, для передачи 12 т сырья с помощью шнекового конвейера расходуется 2,5 кВт/ч, то для 5 т = 1,04 кВт/ч, для передачи 12 т сырья из бункера-дозатора 5,5 кВт/ч, то для 5 т = 2,3 кВт/ч, для перемешивания 5 т/ч смеси в вертикальном смесителе 11 кВт/ч, то для перемешивания 9,4 т/ч (5+4,4=9,4 т/ч) = 20,68 кВт/ч, при производительности конвейера печи 10 т/ч расходуется 4 кВт/ч, то для 9,4 т/ч = 3,76 кВт/ч, двигатели дымососов имеют суммарную мощность 49,5 кВт/ч, двигатель дутьевого вентилятора 33 кВт/ч, шаровая мельница производительностью 4 т/ч расходует 37 кВт/ч, то для 8,5 т = 78,62 кВт/ч. В табл. 5.12 приведены расходы электроэнергии с учетом стоимости (1 кВт электроэнергии = 0,20 сомони).

Таблица 5.12 – Расход электроэнергии в процессе получения 8,5 т/ч неочищенного коагулянта при сульфатизации 5 т/ч каолина

№	Наименование оборудования	Расходы, кВт/ч.	Цена, сомони
1.	Щековая дробилка	6,87	1,37
2.	Шаровая мельница барабанного типа	46,25	9,25
3.	Шнековый конвейер	1,04	0,208
4.	Бункер-дозатор	2,3	0,46
5.	Вертикальный шнековый смеситель	20,68	4,136
6.	Конвейер печи	3,76	0,752

7.	Двигатели дымососов	49,5	9,9
8.	Двигатель дутьевого вентилятора	33	6,6
9.	Шаровая мельница барабанного типа	78,62	15,72
10.	Суммарный расход	242,32	48,46

Таким образом, учитывая данные, приведенные в таблицах 5.11 и 5.12, сумма расходов для получения 8,5 т неочищенного коагулянта составляет $5617,8 + 48,46 = 5666,26$ сомони.

Согласно приведенным расчетам, если за час можно произвести 8,5 т неочищенного коагулянта, то за одни сутки получается 204 т ($8,5 * 24 / 1 = 204$ т) неочищенного коагулянта. Таким образом:

- За месяц: 6 120 т ($204 * 30 / 1 = 6\ 120$ т) неочищенного коагулянта;
- За год: 73 440 т ($6\ 120 * 12 / 1 = 73\ 440$ т) неочищенного коагулянта;

После расчёта годовой производительности предприятия (73 440 т неочищенного коагулянта) произведена оценка основных затрат:

- В цехе работают 14 сотрудников в две смены, каждый с месячной зарплатой 4000 сомони. Общий фонд оплаты труда в месяц составляет 56 000 сомони, в год – 672 000 сомони.
- Таким образом, на 1 тонну продукции приходится 9,15 сомони заработной платы ($672\ 000 / 73\ 440$).
- Начисления на социальное страхование – 25% от зарплаты, или 2,28 сомони на тонну.
- Накладные расходы – 5% от зарплаты, составляют 0,45 сомони на тонну.
- Амортизационные отчисления – 0,08% от стоимости цеха (10 млн сомони), что составляет 10,8 сомони на тонну.
- Прочие расходы – также 5%, или 0,45 сомони на тонну.

Результаты проведённых технико-экономических расчетов на производство 1 т неочищенного коагулянта, полученного из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» способом сульфатизации, приведены в табл. 5.13.

Таблица 5.13 – ТЭО производства 1 тонны неочищенного коагулянта

№	Категория затрат	Ед. измер.	Расходы на 1 т	Цена на 1 т продукции	
				сомони	доллар
I. Сырьевые затраты					
1	Сырьё с доставкой	кг	526	115,5	10,5
2	Концентрированная H ₂ SO ₄		517	522,2	47,4
II. Энергоресурсы					
3	Природный газ	м ³	5,3	8,7	0,8
4	Электроэнергия	кВт/ч.	Общ.28,5	5,7	0,52
III. Трудовые затраты					
5	Зарплата	-	-	9,15	0,83
6	Соц. страховка (25%)			2,28	0,2
IV. Накладные расходы					
7	Накладные, (5%)	-	-	0,45	0,04
8	Амортизация (0,08%)			10,8	0,98
9	Прочие расходы (5%)			0,45	0,04
10	Итого: Себестоимость			675,23	61,38
11	Мировая цена коагулянта	т		5000	454,5
12	Рентабельность			4324,7	393,1

В ходе технико-экономических расчетов установлено, что стоимость неочищенного коагулянта, получаемого из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» сульфатизацией, более чем в 7 раз меньше стоимости импортного очищенного коагулянта.

5.7.2. Технико-экономические показатели производства очищенного коагулянта из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг»

Рассчитаем ТЭО производства очищенного коагулянта из 8,5 т сульфатизированного спека согласно выделенной (Поз. Б и В рис. 5.10) из общей аппаратурно-технологической схемы (рис. 5.8).

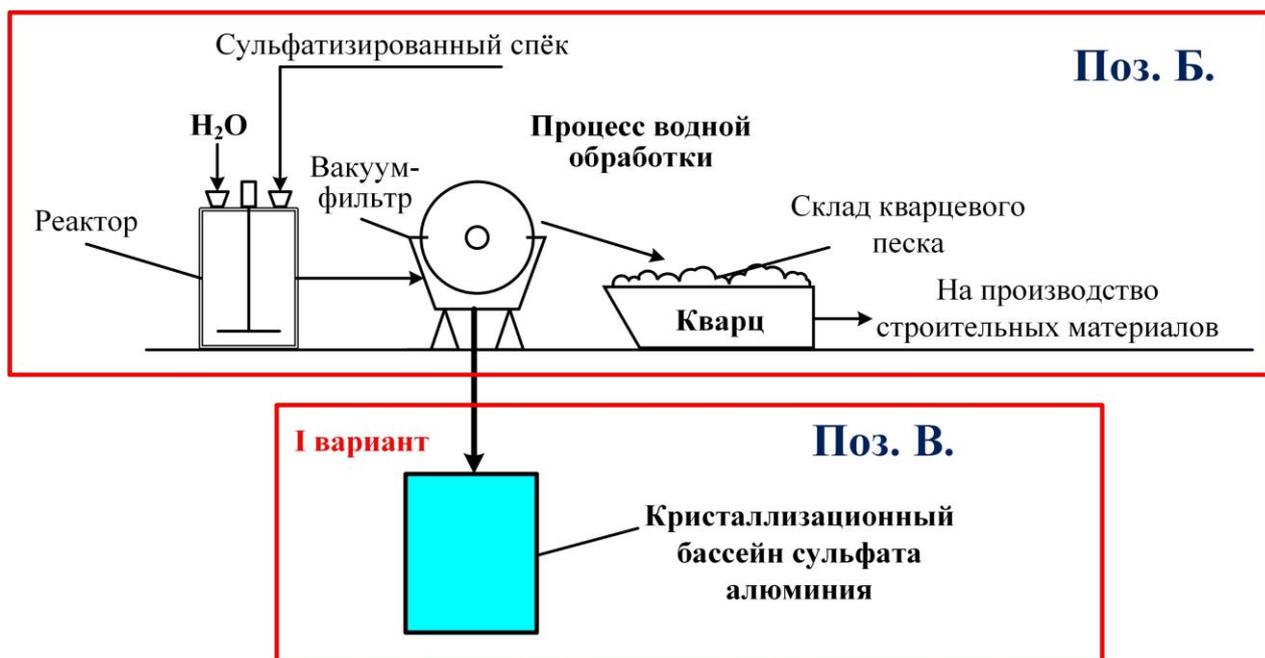


Рисунок 5.10 – Аппаратурно-технологическая схема производства очищенного коагулянта

Согласно технологии, процесс водной обработки сульфатизированного спёка проводится при температуре выше 60 °С, продолжительностью 30 мин. и соотношении Т:Ж-1:3. В табл. 5.14 приведено используемое оборудование при процессе водной обработки.

Таблица 5.14 – Наименование используемого оборудования

№	Наименования оборудования	Ед. изм.	Производительность	Расход, кВт/ч	Цена, сомони
1.	Реактор-мешалка	м ³ /ч	6	5,5	1,1
2.	Парогенератор реактора-мешалки	-	-	30	6
3.	Барабанный вакуум-фильтр БОР5-1,75	т/ч	14-18	4,4	0,88
4.	Суммарный расход	-	-	39,9	7,98

При водной обработке 1 тонны спёка расходуется примерно 3 м³ воды,

ориентировочная цена которой составляет 3 сомони/м³.

Если производительность реактора составляет 2 т/ч спёка и 6 м³/ч воды, то расход электроэнергии для переработки 8,5 т спёка составляет 150,8 кВт/ч ($8,5 \cdot 35,5 / 2 = 150,8$). Исходя из этого стоимость электроэнергии для переработки 8,5 т спёка составляет 30,16 сомони ($150,8 \cdot 0,20 = 30,16$).

Также если для переработки 1 тонны спёка расходуется 3 м³ воды, значит для переработки 8,5 т необходимо 25,5 м³ ($8,5 \cdot 3 / 1 = 25,5$ м³) стоимость которой составляет около 76,5 сомони (1 м³ – 3 сомони).

Кроме того, если производительность барабанного вакуум-фильтра составляет до 18 т/ч (при мощности 4,4 кВт/ч), то расход электроэнергии для фильтрования 34 т пульпы ($8,5 + 25,5 = 34$ т) составляет 8,31 кВт/ч ($34 \cdot 4,4 / 18 = 8,31$).

Таким образом, сумма затраченной электроэнергии составит 159,11 кВт/ч ($150,8 + 8,31 = 159,11$ кВт/ч) и стоимость 14,11 сомони ($159,11 \cdot 0,20 = 31,82$ сомони). Согласно стехиометрическому расчету при переработке 1 т каолиновой глины с учетом 10% потерь образуется 0,687 т безводного сульфата алюминия и 0,053 т безводного сульфата железа.

Исходя из этого, при сульфатизации 5 т каолина образуется 3,435 т сульфата алюминия ($5 \cdot 0,687 = 3,435$ т) и 265 кг сульфата железа в сумме 3,7 т безводного коагулянта.

Учитывая расход воды на водную обработку 8,5 т спёка (25,5 м³) без учета потерь, можно производить 25,5 м³ жидкого коагулянта с содержанием 134,7 г/л сульфата алюминия ($X = \frac{10 \cdot 343,5}{25,5} = 134,7$ г/л) и 2,078 г/л сульфата железа ($X = \frac{10 \cdot 5,3}{25,5} = 2,078$ г/л).

Также в виде побочного продукта остаётся тонкоизмельченный (менее 0,1 мм) кварцевой песок в количестве 4,8 т ($8,5 - 3,7 = 4,8$ т).

Расходы при водной обработке 8,5 т неочищенного коагулянта и себестоимость жидкого очищенного коагулянта приведены в табл. 5.15.

Таблица 5.15 – Расходы на переработку 8,5 т спека и себестоимость жидкого очищенного коагулянта

№	Наименования затрат	Ед. изм.	Расходы	Цена	
				сомони	доллар
1.	Вода	м ³	25,5	76,5	7,01
2.	Электроэнергия	кВт/ч	159,2	31,84	2,92
3.	Неочищенный коагулянт	т	8,5	5666,26	519,8
4.	Стоимость жидкого коагулянта	м ³	25,5	5774,6	529,7
5.	Количество тонкоизмельченного кварцевого песка, оставшегося в виде побочного продукта, составляет 4,8 т (100*4,8=480 сомони)				

Согласно стехиометрическим расчетам из 5 т каолина (8,5 т спека) образуется 3,435 т ($5 \cdot 0,687/1 = 3,435$ т) безводного сульфата алюминия и 0,265 т сульфата железа в сумме 3,7 т безводного коагулянта. Сульфат алюминия является гигроскопичным веществом, то есть в нормальных условиях сульфат алюминия поглощает до 18 молекул воды и сульфат железа до 9 молекул воды. Исходя из этого согласно расчётам при включении молекул воды, из 5 т каолина с учетом 10 % потерь можно получить примерно 6,689 т кристаллогидрата сульфата алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) и 0,372 т кристаллогидрата сульфата железа ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) в сумме 7,061 т кристаллогидрата смешанного коагулянта. То есть из 25,5 м³ смеси сульфатов с содержанием 134,7 г/л сульфата алюминия и 2,078 г/л сульфата железа можно получить 7,061 т кристаллогидратов.

Также согласно проведенным расчетам, если за час можно произвести 7,061 т кристаллогидратов сульфатов алюминия и железа (смешанного коагулянта) и 4,8 т кварца ($7,061 \cdot 0,68 = 4,8$ т), то за сутки (24 ч) можно получить 169,4 т ($7,061 \cdot 24/1 = 169,4$ т) смешанного коагулянта и 115,2 т ($4,8 \cdot 24/1 = 115,2$ т) кварца. Таким образом:

- За месяц: 5 082 т ($169,4 \cdot 30/1 = 5 082$ т) смешанного коагулянта и ($115,2 \cdot 30/1 = 3 456$ т) кварца;
- За год: 60 984 т ($5 082 \cdot 12/1 = 60 984$ т) смешанного коагулянта и ($3456 \cdot 12/1 = 41 472$ т) кварца.

После определения годовой производительности цеха (60 984 т очищенного коагулянта) был произведён расчёт основных расходов:

- В соответствии с проектом, в две смены будут работать 12 сотрудников. При установленной ежемесячной зарплате 4000 сомони на одного сотрудника, общий месячный фонд оплаты труда составляет 48 000 сомони, а годовой — 576 000 сомони.
- Таким образом, заработная плата на одну тонну продукции составляет 9,44 сомони ($576\ 000 / 60\ 984$).
- Начисления на социальное страхование (25%) – 2,36 сомони с тонны ($0,25 \times 9,44$).
- Накладные расходы (5%) – 0,47 сомони с тонны ($0,05 \times 9,44$).
- Амортизация (0,08% от стоимости цеха в 10 млн сомони) – 13,1 сомони на тонну ($10\ 000\ 000 \times 0,0008 / 60\ 984$).
- Прочие расходы также составляют 5% от фонда оплаты труда на тонну – 0,47 сомони.

Рассчитаем получение 1 тонны очищенного смешанного коагулянта из каолиновых глин. Согласно расчетам, при получении 7,061 т кристаллогидрата смешанных коагулянтов расходуется 25,5 м³ растворов сульфатов, а для 1 тонны расходуется 3,611 м³ растворов. Процесс кристаллизации сульфатсодержащего раствора осуществляется естественным путём, используя солнечное тепло. Результаты проведенных расчетов по получению 1 тонны очищенного коагулянта приведены в табл. 5.16.

Таблица 5.16 – Расчёт затрат и рентабельности производства (на 1 тонну продукции)

№	Категория затрат	Ед. измер.	Расходы	Цена на 1 т продукции	
				сомони	доллар
I. Сырьевые затраты					
1	Неочищенный коагулянт	т	1,2	810,27	73,6

II. Энергоресурсы					
2	Вода	м ³	3,06	9,18	0,83
3	Электроэнергия	кВт/ч	22,54	4,5	0,4
III. Трудовые затраты					
4	Зарплата	-	-	9,44	0,85
5	Соц. страховка (25%)			2,36	0,21
IV. Накладные и сопутствующие расходы					
6	Накладные, (5%)	-	-	0,47	0,04
7	Амортизация (0,08%)			13,1	1,19
8	Прочие расходы (5%)			0,47	0,04
9	Итого: Себестоимость	т		850	77,27
10	Мировая цена коагулянта			5000	454,5
11	Рентабельность			4608	419
V. Побочный продукт					
12	Количество тонкоизмельченного кварцевого песка, оставшегося в виде побочного продукта, составляет 0,68 т (100*0,68=68 сомони)				

Согласно ранее проведенным лабораторным испытаниям в ГУП «Душанбеводоканал», произведенные (неочищенный и очищенный) коагулянты можно использовать при очистке питьевых и сточных вод, а внедрение данной технологии за счет использования местного минерального сырья и отечественной серной кислоты даёт значительный экономический эффект.

Технико-экономические расчеты показывают, что стоимость 1 т неочищенного коагулянта, полученного по этой технологии, составляет примерно 675 сомони (61,3 USD), а стоимость 1 т очищенного коагулянта составляет 816 сомони (75 USD).

При этом стоимость 1 т коагулянта, произведенного с использованием импортного гидроксида алюминия в ООО «ТАЛКО Кемикал», ориентировочно составляет 2800 сомони (254,5 USD), а на мировом рынке стоимость 1 т коагулянта составляет 5000 сомони (454,4 USD).

Таким образом, проведенные расчеты свидетельствуют о том, что стоимость очищенного каолинового коагулянта с учетом заработной платы и существующих налогов почти в 3 раза ниже стоимости местного коагулянта и более чем в 5 раз импортируемого.

5.7.3. Техничко-экономическое основы производства криолита из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг»

Процесс получения криолита из растворов сульфата алюминия и фторида натрия (реакция 5.10) проводится при температуре не менее 60 °С, за 15-30 мин. согласно выделенной части (поз. Е, вариант III, рис. 5.11) общей аппаратурно-технологической схемы рис. 5.8.

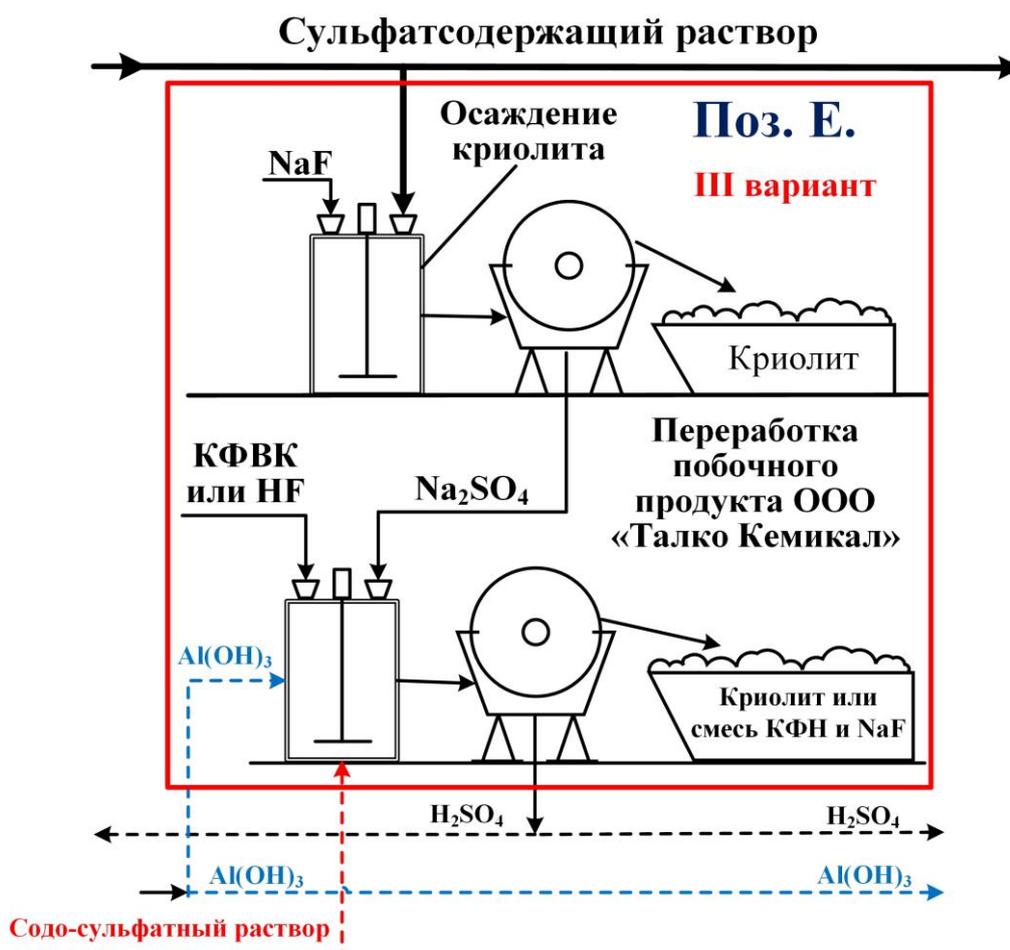


Рисунок 5.11 – Аппаратурно-технологическая схема производства криолита из растворов сульфата алюминия и фторида натрия

В табл. 5.17 приведены наименования используемого оборудования для получения криолита из растворов сульфата алюминия и фторида натрия.

Таблица 5.17 – Наименования используемого оборудования

№	Наименование оборудования	Ед. изм.	Производительность	Расход, кВт/ч.	Цена, сомони
1.	Реактор-мешалка	м ³ /ч	6	5,5	1,1
2.	Парогенератор реактора-мешалки	м ³ /ч	6	30	6
3.	Барабанный вакуум-фильтрБОР5-1,75	т/ч	14-18	4,4	0,88
4.	Резервуар с насос-расходомером	-	-	1	0,2
5.	Суммарный расход	-	-	40,9	8,18

В таблице 5.18 приведен материальный баланс получения криолита из 68,7 т безводного сульфата алюминия.

Таблица 5.18 – Материальный баланс получения криолита из 68,7 т сульфата алюминия

Исходное сырьё	Расход		Продукт	Приход	
	т	%		т	%
Al ₂ (SO ₄) ₃	68,7	40,4	Na ₃ AlF ₆	80,1	47,1
			Na ₂ SO ₄	81,3	47,8
NaF	101,54	59,7	Al ₂ (SO ₄) ₃ (остаточный)	3,42	2,0
			NaF(остаточный)	5	2,9
Сумма	169,9	99,9	Сумма	169,8	99,9

Согласно стехиометрическим расчетам из 1000 кг каолина (или 687 кг сухого сульфата алюминия) и примерно 1000 кг сухого фторида натрия, с учетом 5% потерь можно получить более 800 кг криолита и 810 кг сухого сульфата натрия. Исходя из этого, рассчитаем получение криолита из 3,435 т безводного сульфата алюминия или 25,5 м³ раствора, содержащего 134,7 г/л сульфата алюминия. Согласно стехиометрическому расчету из 3,435 т

безводного сульфата алюминия с учетом 5% потерь, можно получить 4,005 т (без учёта 5% потерь = 4,2 т) сухого криолита и 4,065 т (4,268 т без потерь) безводного сульфата натрия. При этом расходуется 5,077 т сухого фторида натрия.

В данной технологии используется 4% раствор фторида натрия. Так как растворимость сульфата алюминия в воде составляет 267 г/л (20 °С), то для растворения 3,7 т смеси сухих сульфатов алюминия и железа понадобится примерно 14 м³ воды. Исходя из этого, количество избыточной воды в составе 25,5 м³ сульфатсодержащего раствора составляет 11,5 м³ (25,5-14=11,5 м³). Кроме того, для растворения 5,077 т фторида натрия в воде понадобится 127 м³ воды (5,077*1/0,04=127 м³). Исходя из этого, общий расход воды для растворения 5,077 т фторида натрия составляет 115,5 м³ (127-11,5=115,5 м³). Общий объем растворов составляет 141 м³ (115,5+25,5=141 м³). Из этого объема, состоящего из 3,7 т сульфатов алюминия и железа и 5,077 т фторида натрия, можно получать 4,005 т сухого криолита и 4,065 т сухого сульфата натрия.

С учетом производительности реактора-мешалки (6 м³/ч) за час можно получить 170 кг (0,17 т) сухого криолита и 172,5 кг (0,172 т) сухого сульфата натрия, при этом расходуется 145,8 кг (0,145 т) сухого сульфата алюминия или 1,082 м³ раствора (134,7 г/л сульфата алюминия), 215,4 кг (0,215 т) фторид натрия или 4,9 м³ раствора (40 г/л фторид натрия), а также электроэнергии в количествах 5,5 кВт/ч (реактор-мешалка), 30 кВт/ч (парогенератор), 2 кВт/ч (вакуум-фильтр) или суммарно 5,5+30+2=37,5 кВт/ч.

Таким образом, рассчитаем расходы электроэнергии для переработки 25,5 м³ сульфатсодержащего раствора и 115,5 м³ раствора фторида натрия (в сумме 141 м³). Если для переработки 6 м³ раствора понадобится 37,5 кВт/ч электроэнергии, то для переработки 141 м³ раствора – 881,2 кВт/ч.

Сумма расходов для переработки 25,5 м³ сульфатсодержащего раствора приведена в табл. 5.19.

Таблица 5.19 – Расходы на переработку 25,5 м³ сульфатсодержащего раствора и себестоимость полученного криолита

№	Наименование затрат (цена)	Ед. изм.	Расходы	Цена	
				сомони	доллар
1.	Жидкий коагулянт	м ³	25,5	5774,6	529,7
2.	Фторид натрия (4000 сомони/т)	т	5,077	20 308	1863,1
3.	Вода (3 сомони/м ³)	м ³	115,5	346,5	31,7
4.	Электроэнергия (0,2 сомони/кВт)	кВт/ч	881,2	176,2	16,2
5.	Себестоимость криолита	т	4,005	26 605,3	2440,8
6.	Количество сульфата натрия, образующегося в виде побочного продукта, составляет 4,065 т (4,065*4000=16 260 сомони / 1491,7 доллар)				
7.	Мировая цена криолита	т	-	10 900	1000

Рассчитаем расходы для производства 1 тонны криолита из растворов сульфата алюминия и фторида натрия.

Если из 145,8 кг сухого сульфата алюминия или 1,082 м³ раствора (134,7 г/л сульфата алюминия), 215,4 кг (0,215 т) или 4,9 м³ раствора (40 г/л фторид натрия) фторида натрия и затратах электроэнергии 5,5 кВт/ч для реактора-мешалки, 30 кВт/ч парогенератора, 2 кВт/ч вакуум-фильтра (в сумме 5,5+30+2=37,5 кВт/ч) можно получить 170 кг (0,17 т) сухого криолита и 172,5 кг сухого сульфата натрия, то для получения 1000 кг сухого криолита и 1014,7 кг сухого сульфата натрия расходуется 857,6 кг (0,857 т) сухого сульфата алюминия или 6,36 м³ раствора (134,7 г/л сульфата алюминия), 1267 кг (1,267 т) или 28,82 м³ раствора (40 г/л) фторида натрия, 32,35 кВт/ч реактор-мешалки, 176,47 кВт/ч парогенератор, 11,76 кВт/ч вакуум-фильтр (в сумме 32,35+176,47+11,76=220,58 кВт/ч) электроэнергии.

Согласно расчетам, если за час можно получить 170 кг (0,17 т) сухого криолита и 172,5 кг (0,172 т) сухого сульфата натрия, то за сутки (24 ч) можно получить 4,08 т (0,17*24=4,08 т) сухого криолита и 4,12 кг (0,172*24=4,12 т) сухого сульфата натрия, при этом расходуется 3499 кг (3,499 т) сухого сульфата

алюминия или 25,96 м³ раствора (134,7 г/л сульфата алюминия), 5169,6 кг (5,169 т) или 117,6 м³ раствора (40 г/л) фторида натрия, 132 кВт/ч на реактор-мешалку, 720 кВт/ч на парогенератор, 48 кВт/ч на вакуум-фильтр (в сумме 132+720+48=900 кВт/ч) электроэнергии.

Таким образом:

- За месяц: 122,4 т ($4,08 \cdot 30 / 1 = 122,4$ т) сухого криолита и 123,6 кг ($4,12 \cdot 30 / 1 = 123,6$ т) сухого сульфата натрия;
- За год: 1468,8 т ($122,4 \cdot 12 / 1 = 1\,468,8$ т) сухого криолита и 1483,2 кг ($123,6 \cdot 12 / 1 = 1483,2$ т) сухого сульфата натрия.

После расчёта годовой производительности цеха, которая составляет 1468,8 тонн криолита, были определены основные статьи расходов:

- В две смены планируется задействовать 6 сотрудников. При месячной зарплате 4000 сомони на одного работника, общий фонд оплаты труда составит 24 000 сомони в месяц и 288 000 сомони в год.
- Таким образом, заработная плата в расчёте на одну тонну продукции составляет 196 сомони ($288\,000 / 1468,8$).
- Отчисления на социальное страхование (25% от зарплаты) составляют 49 сомони на тонну ($0,25 \times 196$).
- Накладные расходы, составляющие 5% от фонда зарплаты, – 9,8 сомони на тонну ($0,05 \times 196$).
- Амортизация оборудования (0,08% от стоимости цеха в 1 млн сомони) составляет 54,4 сомони на тонну ($1\,000\,000 \times 0,0008 / 1468,8$).
- Прочие расходы также приняты на уровне 5% от фонда оплаты труда, что составляет 9,8 сомони на тонну ($0,05 \times 196$).

Итоги расчетов, касающиеся получения 1 тонны криолита из растворов сульфата алюминия и фторида натрия, представлены в таблице 5.20.

Таблица 5.20 – Расчет себестоимости и рентабельности производства криолита (на 1 тонну продукции)

№	Категория затрат	Ед. измер.	Расходы на 1 т	Цена на 1 т продукции	
				сомони	доллар
I. Сырьевые материалы					
1	Жидкий коагулянт	м ³	6,36	1440,2	130,1
2	Фторид натрия	т	1,267	5068	460,7
II. Затраты на воды и электроэнергию					
2	Вода	м ³	28,82	86,46	7,86
3	Электричество	кВт/ч.	220,58	44,11	4,01
III. Трудовые затраты					
4	Зарплата			196	17,8
5	Социальные отчисления (25%)	-	-	49	4,45
IV. Накладные и сопутствующие расходы					
6	Накладные расходы (5%)			9,8	0,89
7	Амортизация (0,08%)	-	-	54,4	4,94
8	Прочие расходы (5%)			9,8	0,89
9	Итого: Себестоимость			6957,7	632,5
10	Мировая цена криолита	т		11 000	1000
11	Рентабельность			4042,3	367,4
V. Побочный продукт					
12	Количество сульфата натрия, образующегося в виде побочного продукта, составляет 1 т (1*4000 = 4000 сомони / 363,6 доллар)				

Проведённые экономические расчёты показывают, что общая стоимость производства криолита на основе растворов сульфата алюминия и фторида натрия, с учётом расходов на оплату труда и обязательных налоговых отчислений, более чем в 1,5 раза ниже стоимости импортного криолита. Дополнительно в качестве побочного продукта формируется свыше одной тонны сульфата натрия.

Ранее на основе лабораторных исследований было проведено опытно-промышленное исследование по получению опытного количества криолита по

данной технологии и его испытание в электролизном производстве ОАО «ТАЛКО». На основе успешных исследований и испытаний составлен и утвержден акт (приложение 8).

5.7.4. Техничко-экономический расчет производства смеси гидроксидов алюминия и железа из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг»

Процесс получения смеси гидроксидов алюминия и железа из раствора сульфата алюминия с использованием раствора гидроксида аммония (реакции 5.11 и 5.12) осуществляется при температуре не ниже 60 °С и продолжительности 15-30 минут. Этот процесс описан в аппаратурно-технологической схеме, представленной на рисунке 5.12.

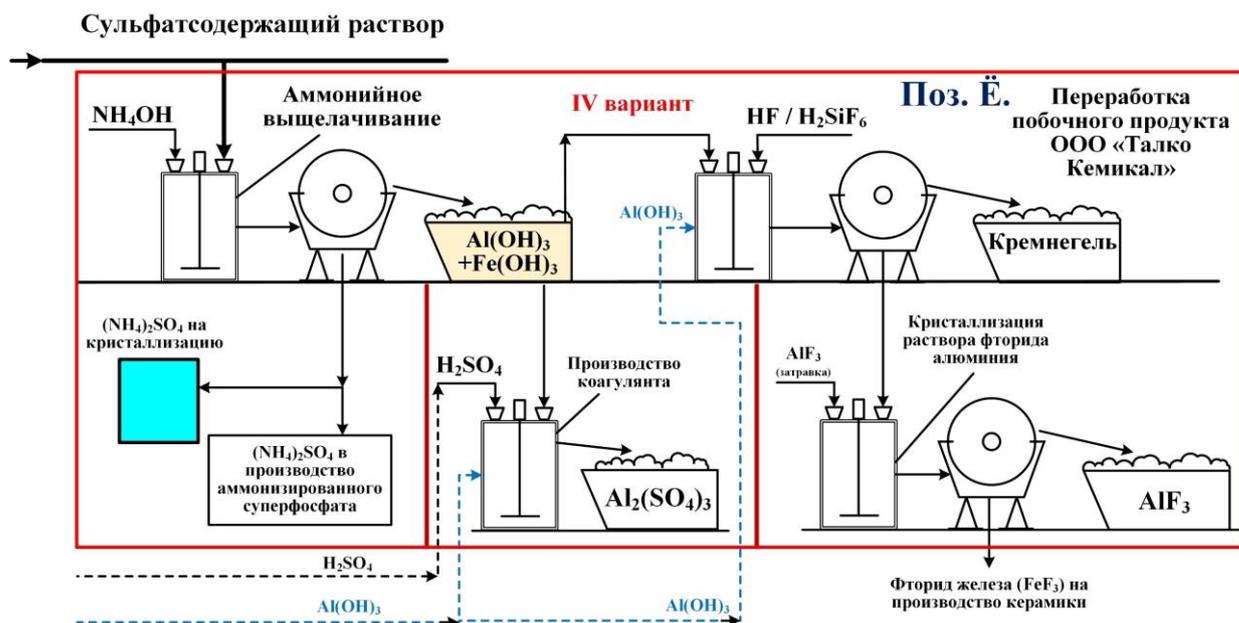
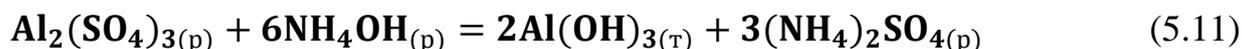


Рисунок 5.12 – Аппаратурно-технологическая схема аммиачно-аммонийной переработки раствора сульфата алюминия

В табл. 5.21 приведено используемое оборудование при аммонийном выщелачивании.

Таблица 5.21 – Наименование используемого оборудования

№	Наименование оборудования	Ед. изм.	Производительность	Расход, кВт/ч.	Цена, сомони
1.	Реактор-мешалка	м ³ /ч	6	5,5	1,1
2.	Парогенератор реактор-мешалки	-	-	30	6
3.	Барабанный вакуум-фильтр БОР5-1,75	т/ч	14-18	4,4	0,88
4.	Резервуар аммиачной воды с насос-расходомером	-	-	1	
5.	Суммарный расход	-	-	39,9	7,98

В таблице 5.22 приведен материальный баланс получения смеси гидроксидов алюминия и железа из 68,7 т безводного сульфата алюминия и 5,31 т безводного сульфата железа.

Таблица 5.22 – Расчет материального баланса производства гидроксидов алюминия-железа и сульфата аммония из сульфата алюминия

Исходное сырьё	Расход		Продукт	Приход	
	т	%		т	%
По реакции 5.11					
Al ₂ (SO ₄) ₃	68,7	32,82	Al(OH) ₃	29,7	13,87
			(NH ₄) ₂ SO ₄	75,5	35,28
NH ₄ OH (30%)	140,6	67,17	Al ₂ (SO ₄) ₃ (остаточный)	3,43	1,6
			NH ₄ OH(ост. и испар.)	7,03	3,28
-	-	-	H ₂ O(изб-амм)	98,4	45,98
Сумма	209,3	99,9	Сумма	214	99,9
По реакции 5.12					
Fe ₂ (SO ₄) ₃	3,87	36,4	Fe(OH) ₃	1,96	18,08
			(NH ₄) ₂ SO ₄	3,638	33,56
NH ₄ OH (30%)	6,76	63,59	Fe ₂ (SO ₄) ₃ (остаточный)	0,19	1,75
			NH ₄ OH(ост. и испар.)	0,33	3,04
-	-	-	H ₂ O(изб-амм)	4,73	43,63
Сумма	10,63	99,9	Сумма	10,84	99,9

По реакции 5.12					
FeSO ₄	1,44	39,56	Fe(OH) ₂	0,74	20,32
			(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	32,41
NH ₄ OH (30%)	2,2	60,43	FeSO ₄ (остаточный)	0,072	1,97
			NH ₄ OH _(ост. и испар.)	0,11	3,02
-	-	-	H ₂ O _(изб-амм)	1,54	42,3
Сумма	3,64	99,9	Сумма	3,64	99,9

Согласно стехиометрическим расчетам, из 100 тонн каолина (или 68,7 тонн сухого сульфата алюминия и 5,3 тонн сухого сульфата железа) и примерно 150 тонн 30%-ного гидроксида аммония, с учетом 5% потерь, можно получить 29,7 тонн сухого гидроксида алюминия, 2,7 тонн сухого гидроксида железа (в сумме 32,4 тонны смеси) и 80,3 тонны сухого сульфата аммония. Исходя из этого, рассчитаем получение гидроксида алюминия из 3,435 т безводного сульфата алюминия или 25,5 м³ раствора, содержащего 134,7 г/л сульфата алюминия, гидроксида железа из 0,265 т безводного сульфата железа или 25,5 м³ раствора, содержащего 2,078 г/л сульфата железа.

Согласно стехиометрическому расчету из 3,435 т безводного сульфата алюминия с учетом 5% потерь, можно получить 1,485 т сухого гидроксида алюминия, 0,135 т сухого гидроксида железа и 4,015 т сухого сульфата аммония, при этом расход 30% раствора гидроксида аммония составит 7,5 т.

В данной технологии используется 30% раствор гидроксида аммония. Таким образом, для переработки 25,5 м³ сульфатсодержащего раствора добавляется 168,1 м³ 30%-го раствора аммиачной воды, так как плотность 30%-го раствора гидроксида аммония составляет 0,892 г/мл. Общий объем растворов составляет 193,6 м³ (168,1+25,5=193,6 м³). Из этого объема, состоявшего из 3,7 т сульфатов алюминия и железа и 2,41 т 100%-го гидроксида аммония, можно получить 1,485 т сухого гидроксида алюминия, 0,135 т сухого гидроксида железа и 4,015 т сухого сульфата аммония. Объем остаточной воды составляет 187,9 м³ (193,6-5,635(1,485+0,135+4,015=5,635) =187,9 м³).

С учетом производительности реактора-мешалки (6 м³/30 мин. или 12м³/ч) за час можно получить 92 кг (0,092 т) сухого гидроксида алюминия, 8,36 кг (0,00836 т) сухого гидроксида железа и 248,8 кг (0,248 т) сухого сульфата аммония, при котором расходуется 212,8 кг (0,212 т) сухого сульфата алюминия или 1,58 м³ раствора (134,7 г/л сульфата алюминия), 15,85 кг (0,0158 т) сухого сульфата железа, 9263кг (9,26 т) 30%-го гидроксид аммония или 10,38 м³30%-го раствора, 5,5 кВт/ч на реактор-мешалку, 30 кВт/ч на парогенератор, 4,4 кВт/ч на вакуум-фильтр (в сумме 5,5+30+4,4=39,9 кВт/ч) электроэнергии.

Таким образом, рассчитаем расходы электроэнергии для переработки 25,5 м³ сульфатсодержащего раствора и 168,1 м³ раствора гидроксида аммония (в сумме 193,6 м³). Если для переработки 12 м³/ч раствора понадобится 39,9 кВт/ч электроэнергии, то для переработки 193,6 м³/ч раствора 643,7 кВт/ч.

Расходы на аммонийную обработку 25,5 м³ сульфатсодержащего раствора приведены в табл. 5.23.

Таблица 5.23 – Расходы на переработку 25,5 м³ сульфатсодержащего раствора и себестоимость полученной смеси гидроксидов

№	Наименование затрат	Ед. изм.	Расходы	Цена	
				сомони	доллар
1.	Жидкий коагулянт	м ³	25,5	5774,6	529,7
2.	Аммиачная вода 30% (1500 сомони/т)	т	7,5	11250	1032,1
3.	Электричество	кВт/ч	643,7	128,7	11,8
4.	Себестоимость смеси	т	1,62	17 153,3	1573,6
5.	Количество сульфата аммония, образовавшегося в виде побочного продукта, составляет 4,015 т (5000*4,015=20 075 сомони)				
6.	Мировая цена гидроксида алюминия	т	1	6540	600

В таблице 5.24 представлены результаты расчётов затрат на производство 1 тонны смеси гидроксидов алюминия и железа, получаемой из растворов сульфатов алюминия и железа с использованием гидроксида аммония.

Таблица 5.24 – Техничко-экономический расчёт процесса получения 1 тонны смеси гидроксидов алюминия и железа

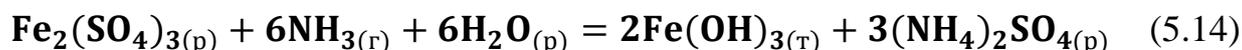
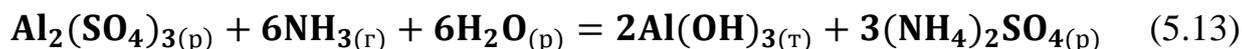
№	Наименование затрат	Ед. изм.	Расходы	Цена	
				сомони	доллар
1.	Жидкий коагулянт	м ³	15,74	3564,4	327
2.	Аммиачная вода 30% (1500 сомони/т)	т	4,629	6943,5	1032,1
3.	Электроэнергия	кВт/ч	397,34	79,46	7,29
4.	Себестоимость смеси	-	-	10 587,3	971,3
5.	Количество сульфата аммония, образовавшегося в виде побочного продукта, составляет 2,478 т (5000*2,478=12 390 сомони)				
6.	Мировая цена гидроксида алюминия	т	-	6540	600

Следует отметить, что гидроксид аммония производится предприятием ОАО «АЗОТ» Республики Таджикистан. Согласно стехиометрическим расчетам при переработке сульфатсодержащего раствора расходуется большое количество гидроксида аммония, что приводит к повышению себестоимости смеси гидроксидов. Однако за счет образования сульфата аммония в виде побочного продукта, покрываются расходы на данную технологию.

По расчётам, при получении за час 92 кг (0,092 т) сухого гидроксида алюминия, 8,36 кг (0,00836 т) сухого гидроксида железа и 248,8 кг (0,248 т) сухого сульфата аммония, годовая производительность цеха по производству сухих смесей гидроксидов из растворов сульфатов алюминия и железа с применением гидроксида аммония составляет 879,1 т гидроксида алюминия и 2172,4 т сухого сульфата аммония.

В перспективе имеется возможность использования газообразного аммиака вместо гидроксида аммония, что приведет к сокращению расхода аммиачной воды при большом сокращении транспортных расходов и будет способствовать образованию насыщенного раствора сульфатов аммония и калия (при использовании мусковита), что ускорит кристаллизацию азот- и калийсодержащих соединений, являющихся удобрениями. Реакция

взаимодействия сульфата алюминия и газообразного аммиака протекает следующим образом:



Процесс осуществляется барботированием водного раствора сульфата алюминия газообразным аммиаком.

Материальный баланс данной технологии приведен в табл. 5.25.

Таблица 5.25 – Расчет материального баланса производства гидроксидов алюминия-железа и сульфата аммония из сульфата алюминия

Исходное сырье	Расход		Продукт	Приход	
	т	%		т	%
По реакции 5.13					
Al ₂ (SO ₄) ₃	68,7	61,9	Al(OH) ₃	29,76	26,8
			(NH ₄) ₂ SO ₄	75,56	68,2
NH ₃	20,5	18,8	Al ₂ (SO ₄) ₃ (остаточный)	3,43	3,09
H ₂ O	21,7	19,5	NH ₃ (ост. и испар.)	1,02	0,92
			H ₂ O(ост.)	1,08	0,97
Сумма	110,9	99,9	Сумма	110,8	99,9
По реакции 5.14					
Fe ₂ (SO ₄) ₃	4,3	65,64	Fe(OH) ₃	2,18	33,38
			(NH ₄) ₂ SO ₄	4,03	61,71
NH ₃	1,097	16,74	Fe ₂ (SO ₄) ₃ (остаточный)	0,21	3,21
H ₂ O	1,16	17,7	NH ₃ (ост. и испар.)	0,054	0,82
			H ₂ O(ост.)	0,058	0,88
Сумма	6,55	99,9	Сумма	6,53	99,9
По реакции 5.14					
FeSO ₄	1,44	68,5	Fe(OH) ₂	0,74	36,5
			(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	58,2
NH ₃	0,32	15,23	FeSO ₄ (остаточный)	0,072	3,55
H ₂ O	0,34	16,19	NH ₃ (ост. и испар.)	0,016	0,79
			H ₂ O(ост.)	0,017	0,83
Сумма	2,1	99,9	Сумма	2,025	99,9

По стехиометрическим расчётам, из 100 т каолина (или 68,7 т сухого

сульфата алюминия и 5,3 т сухого сульфата железа) и примерно 22 т газообразного аммиака, с учётом 5% потерь, можно получить 29,7 т сухого гидроксида алюминия, 2,7 т сухого гидроксида железа (в общей сложности 32,4 т смеси) и 80,3 т сухого сульфата аммония. Исходя из этого, рассчитаем получение гидроксида алюминия из 3,435 т безводного сульфата алюминия или 25,5 м³ раствора, содержащего 134,7 г/л сульфата алюминия, гидроксида железа из 0,265 т безводного сульфата железа или 25,5 м³ раствора, содержащего 2,078 г/л сульфата железа.

По стехиометрическим расчётам, из 3,435 т безводного сульфата алюминия с учётом 5% потерь можно получить 1,485 т сухого гидроксида алюминия, 0,135 т сухого гидроксида железа и 4,015 т сухого сульфата аммония, при этом расход газообразного аммиака составляет 1,1 т.

Таким образом, для переработки 25,5 м³ (3,7 т смеси сухих солей сульфатов алюминия и железа) расходуется 1,1 т аммиака. Из этого объёма раствора, состоящего из 3,7 т сульфатов алюминия и железа и 1,1 т газообразного аммиака, можно получить 1,485 т сухого гидроксида алюминия, 0,135 т сухого гидроксида железа (в общей сложности 1,62 т) и 4,015 т сухого сульфата аммония.

С учетом производительности реактора-мешалки (6 м³/30 мин. или 12 м³/ч) за час можно получить 698,8 кг (0,698 т) сухого гидроксида алюминия ($12 \cdot 1,485 / 25,5 = 0,6988$ т), 63,5 кг (0,0635 т) сухого гидроксида железа и 1889,4 кг (1,889 т) сухого сульфата аммония, при этом расходуется 1616,4 кг (1,616 т) сухого сульфата алюминия ($689,8 \cdot 3435 / 1485 = 1616,4$ кг) или 11,99 м³ раствора (134,7 г/л сульфата алюминия), 124,6 кг (0,124 т) сухого сульфата железа, 517 кг (0,517 т) газообразного аммиака, а также электроэнергия 5,5 кВт/ч на реактор-мешалке, 30 кВт/ч на парогенераторе, 4,4 кВт/ч на вакуум-филт্রে (в сумме $5,5 + 30 + 4,4 = 39,9$ кВт/ч).

Аналогичным образом, рассчитаем расходы электроэнергии для переработки 25,5 м³ сульфатсодержащего раствора 1,1 т газообразным аммиаком. Если для переработки 12 м³/ч раствора понадобится 39,9 кВт/ч

электроэнергии, то для переработки 25,5 м³/ч раствора 84,7 кВт/ч.

Расходы для аммиачной обработки 25,5 м³ сульфатсодержащего раствора приведены в табл. 5.26.

Таблица 5.26 – Расходы на переработку 25,5 м³ сульфатсодержащего раствора и себестоимость полученной смеси гидроксидов

№	Наименование затрат	Ед. изм.	Расходы	Цена	
				Сомони	доллар
1.	Жидкий коагулянт	м ³	25,5	5774,6	529,7
2.	Газообразный аммиак (7000 сомони/т)	т	1,1	7700	706,4
3.	Электроэнергия	кВт/ч	84,7	16,94	1,55
4.	Себестоимости смеси	т	1,62	13 491,5	1237,7
5.	Количество сульфата аммония, образовавшегося в виде побочного продукта, составляет 4,015 т (5000*4,015=20 075 сомони)				
6.	Мировая цена гидроксида алюминия	т	1	6540	600

Согласно расчетам, если за час можно получить 698,8 кг (0,698 т) сухого гидроксида алюминия, 63,5 кг (0,0635 т) сухого гидроксида железа и 1889,4 кг (1,889 т) сухого сульфата аммония, то производительность цеха по производству сухой смеси гидроксидов из растворов сульфата алюминия и железа с использованием газообразного аммиака в сутки может составить 18,27 т $((0,698+0,0635))*24/1 = 18,27$ т) сухой смеси гидроксидов алюминия и железа и 45,33 т $(1,889*24/1 = 45,33$ т) сухого сульфата аммония.

Таким образом:

- За месяц: 548,1 т $(18,27*30/1 = 548,1$ т) смеси гидроксидов и 1359,9 т $(45,33*30/1 = 1359,9$ т) сульфата аммония;
- За год: 6 577,2 т $(548,1*12/1 = 6 577,2$ т) смеси гидроксидов и 16 318,8 т $(1359,9*12/1 = 16 318,8$ т) сульфата аммония.

После расчета годовой производительности цеха, которая составляет 6577,2 тонны смеси гидроксидов, были определены основные статьи расходов:

- В две смены планируется задействовать 10 сотрудников. При месячной зарплате 4000 сомони на одного работника, общий фонд оплаты труда составит 40 000 сомони в месяц и 480 000 сомони в год.
- Таким образом, заработная плата в расчёте на одну тонну продукции составит 73 сомони ($480\ 000 / 6577,2$).
- Отчисления на социальное страхование (25% от зарплаты) составляют 18,25 сомони на тонну ($0,25 \times 73$).
- Накладные расходы, составляющие 5% от фонда зарплаты, – 3,65 сомони на тонну ($0,05 \times 73$).
- Амортизация оборудования (0,08% от стоимости цеха в 1 млн сомони) составляет 12,1 сомони на тонну ($1\ 000\ 000 \times 0,0008 / 6577,2$).
- Прочие расходы также приняты на уровне 5% от фонда оплаты труда, что составляет 3,65 сомони на тонну ($0,05 \times 73$).

Результаты проведенных расчетов для получения 1 тонны гидроксидов алюминия и железа из растворов сульфатов алюминия и железа с применением газообразного аммиака приведены в табл. 5.27.

Таблица 5.27 – Техничко-экономический расчёт процесса получения 1 тонны смеси гидроксидов алюминия и железа

№	Категории затрат	Ед. измер.	Расходы на 1 тонну продукции	Цена на 1 т продукции	
				Сомони	доллар
I. Сырьевые материалы					
1	Жидкий коагулянт	м ³	15,74	3564,4	324
2	Газообразный аммиак (7000 сомони/т)	т	0,679	4753	432
II. Электроэнергия					
3	Электроэнергия	кВт/ч	52,28	10,45	0,95

III. Трудовые затраты					
4	Зарплата			73	6,63
5	Социальные отчисления (25%)	-	-	18,25	1,65
IV. Накладные и сопутствующие расходы					
6	Накладные расходы (5%)			3,65	0,33
7	Амортизация (0,08%)	-	-	12,1	1,1
8	Прочие расходы (5%)			3,65	0,33
9	Итого: Себестоимость			8438,7	767,1
10	Мировая цена	т	-	6600	600
11	Рентабельность			-1838,7	-167,1
V. Побочный продукт					
12	Количество сульфата аммония, образовавшегося в виде побочного продукта, составляет 2,478 т (5000*2,478 = 12 390 сомони / 1126,3 \$)				

Как видно из табл. 5.27 при расчете себестоимости только смеси гидроксидов алюминия и железа убытка технологии составляет 1838,7 сомони за 1 тонну. Однако наряду с производства 1 тонны смеси, образуется 2,478 т сульфат аммония цена которой на мировом рынке составляет 5000 сомони. Таким образом рентабельность технологии за производство 1 т смеси гидроксидов составляет 10 551,3 сомони (12390-1838,7 = 10 551,3 сомони).

В итоговой таблице 5.28 приведены сравнительные технико-экономические показатели (экономическая эффективность) указанных инновационных технологий, которые могут быть внедрены на предприятиях «ТАЛКО Групп» с использованием имеющегося технологического оборудования.

Таблица 5.28 – Анализ экономической эффективности внедряемых технологий на предприятиях «ТАЛКО Групп»

№	Технологии и продукты		Ед. изм.	Количество планируемой к производству продукции	Себестоимость продукции, сомони		Себестоимость продуктов на мировом рынке, сомони		Экономическая эффективность, сомони (доллар)
					За ед.	Общ.	За ед.	Общ.	
1.	Производство очищенного коагулянта	Коагулянт	т/год	60 984	850	51 836 400	5000	304 920 000	257 183 600 (23 380 327)
		Кварц		41 000	Побочный продукт	Побочный продукт	100	4 100 000	
2.	Технология производства криолита из раствора сульфата алюминия и фторида натрия	Криолит		1 468,8	6957,7	10 219 469	11 000	16 148 000	11 870 131 (1 079 102)
		Сульфат натрия		1 483,2	Побочный продукт	Побочный продукт	4000	5 932 800	
3.	Переработка раствора сульфата алюминия газообразным аммиаком для производства:	Смеси $Al(OH)_3$ $Fe(OH)_3$		6 577,2	8438,7	55 503 017	6600	43 409 520	69 398 003 (6 308 909)
		сульфата аммония		16 298,3	Побочный продукт	Побочный продукт	5000	81 594 000	
Экономическая эффективность продукции, планируемой к выпуску в целом				-				338 451 734 (30 768 339)	

Как видно из табл. 5.28 при использовании существующего оборудования цеха газоочистки ОАО «ТАЛКО» за год можно производить более 60 тыс. т. очищенного коагулянта.

Важно отметить, что потребность ГУП «Душанбеводоканал» на коагулянт за год составляет примерно 4 тыс. т., остальная часть – более 56 тыс. т. позволит производить криолит для производства алюминия, смеси гидроксидов алюминия и железа для производства коагулянта традиционным методом, фтористый алюминий, криолит, глинозем и др., смеси сульфатов аммония и калия используемые в сельском хозяйстве и другие продукты.

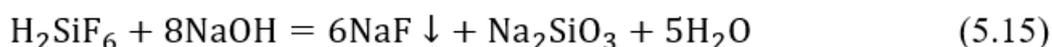
Таким образом, внедрение данных технологий в производство даст возможность появления новых рабочих мест, будет способствовать получению выгоды с экономической и экологической точек зрения и отказу от импорта указанных продуктов. Приведенные данные по ТЭО вышеприведенных технологий утверждены со стороны ОАО «ТАЛКО» (приложение 10).

5.8. Обоснование технологии и эффективности производства фторида натрия и кремнезёма из фторсодержащих кислотных смесей

В рамках данной технико-экономической оценки проанализирована технология нейтрализации побочного продукта ООО «ТАЛКО Кемикал» - смеси КФВК и HF с применением гидроксида натрия с целью получения NaF и аморфного SiO₂.

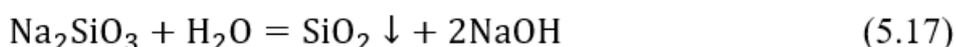
Нужно ещё раз подчеркнуть, что процесс получения фторида натрия из смеси кислот реализуется в два этапа и включает следующие реакции:

1 стадия – щелочная нейтрализация:



На этом этапе образуются фторид натрия и раствор метасиликата натрия.

2 стадия – гидролиз метасиликата натрия:



После отделения и промывки фторида натрия метасиликат натрия подвергается гидролизу, в результате которого осаждается аморфный кремнезём.

Исследования, проведённые в лабораторных условиях, подтвердили эффективность предложенной технологии: степень извлечения NaF составляет более **93%**, аморфного диоксида кремния – свыше **95%**.

В рамках оценки эффективности технологии были произведены расчёты материального баланса на производство 1 тонны фторида натрия с применением гидроксида натрия.

На первой стадии происходит нейтрализация смеси кислот раствором гидроксида натрия. В ходе реакции израсходуется: 1370 кг (или 1 м³) смеси кислот; 3694,7 кг гидроксида натрия с концентрацией 450 г/л.

В результате взаимодействия образуются: 1000 кг (1 тонна) фторида натрия; 290 кг метасиликата натрия; 3773,4 литра воды как побочный продукт реакции.

Вторая стадия включает насыщение и гидролиз раствора метасиликата натрия, в ходе которой затрачиваются: 4063,4 кг (или 3,88 м³) раствора Na₂SiO₃, что соответствует 7,1%-ному концентрации; 700 литров воды для разбавления.

На выходе получаем: 142 кг аморфного диоксида кремния; 148 кг регенерированного гидроксида натрия; 4473,4 литра воды.

Реализация данной технологии осуществляется на базе Совместного технопарка, созданного при сотрудничестве ООО «ТАЛКО Кемикал» и Государственного учреждения «НИИМ» ОАО «ТАЛКО». В связи с этим, аппаратурно-технологическая схема процесса (рис. 5.13) была разработана с учётом возможностей и технических характеристик оборудования, уже имеющегося на территории технопарка.

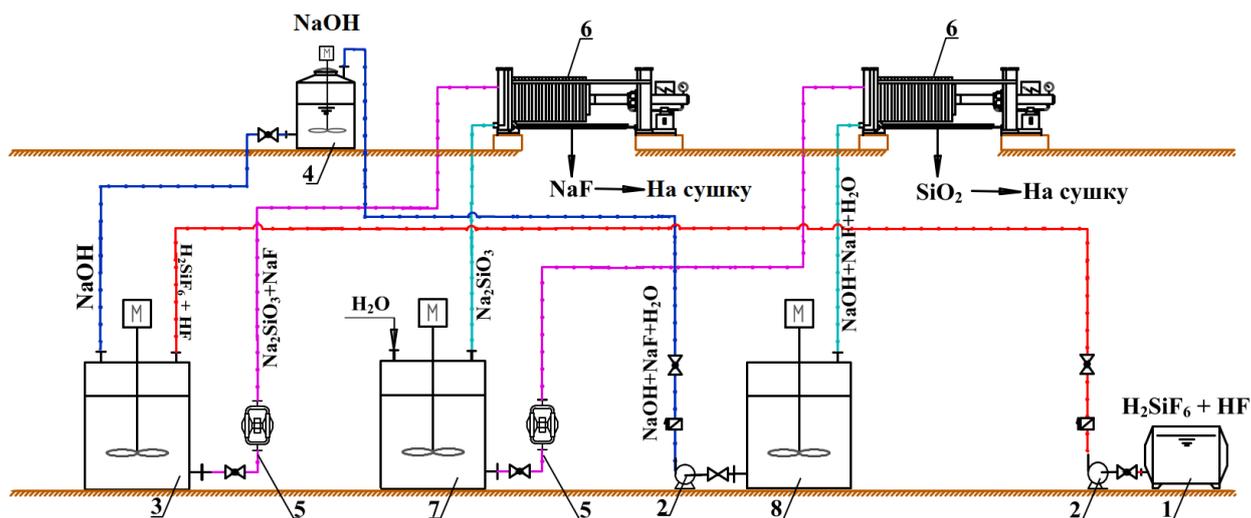


Рисунок 5.13 – Технологическая схема установки для получения фторида натрия:

1 – резервуар смеси кислот; 2 – насос центробежного типа; 3 – реакционный аппарат для нейтрализации; 4 – ёмкость для приготовления щёлочного раствора; 5 – пневматический насос с диафрагменной системой; 6 – фильтр-пресс рамной конструкции; 7 – реактор для гидролиза; 8 – накопительная ёмкость.

Производительность Производственные характеристики
оборудования, задействованного в технологической линии по получению фторида натрия, включают следующее:

- Центробежный насос для подачи воды при приготовлении раствора $NaOH$ (концентрация 450 г/л): Производительность – 30 м³/ч; мощность – 7,5 кВт.
- Центробежный насос для подачи смеси кислот ($KФВК$ и HF): Производительность – 30 м³/ч; мощность – 7,5 кВт.
- Смесительный двигатель ёмкости для приготовления раствора гидроксида натрия: Мощность – 7,5 кВт.
- Смесительный двигатель реактора для нейтрализации кислотной смеси: Мощность – 7,5 кВт.
- Диафрагменный пневмонасос для транспортировки пульпы фторида натрия: Производительность – 30 м³/ч; мощность – 7,5 кВт.

- Рамный фильтр-пресс, предназначенный для осветления и отделения осадка фторида натрия: Производительность – 30 м³/ч; мощность – 2,2 кВт.
- Смесительный двигатель реактора для гидролиза раствора метасиликата натрия: Мощность – 7,5 кВт.
- Диафрагменный пневмонасос для подачи пульпы аморфного диоксида кремния: Производительность – 30 м³/ч; мощность – 7,5 кВт.
- Рамный фильтр-пресс для фильтрации аморфного кремнезёма: Производительность – 30 м³/ч; мощность – 2,2 кВт.
- Туннельная конвейерная печь (на базе ОАО «ТАЛКО»): Расход природного газа – 45 м³/ч; производительность – до 10 т/ч.
- Электропривод конвейера печи: Мощность – 4 кВт.
- Двигатели дымососов: Количество – 9 шт.; суммарная мощность – 49,5 кВт (каждый по 5,5 кВт).
- Дутьевые вентиляторы: Первый – 15 кВт, второй – 18 кВт; общая мощность – 33 кВт.

Расчёт мощности Совместного Технопарка и времени, необходимого для производства фторида натрия:

В составе смеси кислот, в зависимости от циркуляции, содержится 33% КФВК и 21% HF. Для производства 1 тонны NaF и 142 кг аморфного SiO₂ по стехиометрическим расчётам потребуется: 1370 кг (1 м³) смеси кислот; 1144,7 кг NaOH (100%); 2550 кг воды для приготовления раствора каустика, или 3694,7 кг (2,7 м³) каустической соды с концентрацией 450 г/л.

На основе этого, при объёме реактора, позволяющем производить 3 тонны фторида натрия ($3,7 \text{ м}^3 \times 3 / 1 = 11,1 \text{ м}^3$, то есть около 11 м³), для получения 3 тонн NaF и 426 кг аморфного SiO₂ будет необходимо: 4110 кг ($1370 \times 3 / 1 = 4110 \text{ кг}$) или 3 м³ смеси кислот (КФВК 33%); 3424,1 кг ($1144,7 \times 3 / 1 = 3424,1 \text{ кг}$) гидроксида натрия (100%); 7650 кг ($2550 \times 3 = 7650 \text{ кг}$) или 7,65 м³ воды для приготовления раствора гидроксида натрия; 1186,1 кг (8,1 м³) гидроксида натрия с концентрацией 450 г/л; 13,5 м³ природного газа ($3 \times 45 / 10 = 13,5 \text{ м}^3$).

Стоимость сырья: 1 тонна смеси кислот (КФВК 33%) – 285 сомони; 1 тонна NaOH – 6000 сомони; 1 м³ воды – 3 сомони; 1000 м³ природного газа (для ОАО «ТАЛКО») – 1650 сомони.

Время, необходимое для производства 3 тонн фторида натрия: Перекачка воды в резервуар приготовления раствора – 15 минут; Добавление гидроксида натрия в резервуар – 15 минут; Приготовление раствора гидроксида натрия – 45 минут; Перенос раствора гидроксида натрия в реактор – 15 минут; Перекачка смеси кислот в раствор гидроксида натрия – 15 минут; Процесс нейтрализации – 15 минут; Перекачка пульпы фторида натрия и его фильтрация – 22 минуты; Гидролиз раствора метасиликата натрия – 60 минут; Перекачка пульпы аморфного кремнезёма и его фильтрация – 22 минуты.

Общее время: 224 минуты или 3,73 часа, что примерно составляет 4,0 часа.

Материальный баланс производства 3 т фторида натрия:

Для производства 3 тонн фторида натрия требуется 4,110 т смеси кислот (КФВК 33%) стоимостью 1 171,3 сомони, 3,434 т гидроксида натрия за 20 604 сомони, 7,65 м³ воды (23 сомони) и 13,5 м³ природного газа (22,2 сомони), общие затраты составляют 21 820,5 сомони.

Рассчитаем затраты электроэнергии на производство 3 т фторида натрия: Перекачка 7650 м³ воды: 1,91 кВт; Мощность резервуара для раствора гидроксида натрия: 7,5 кВт; Перекачка 3 м³ смеси кислот: 0,75 кВт; Смеситель для нейтрализации кислот: 3,75 кВт; Перекачка 11 м³ суспензии фторида натрия: 2,75 кВт; Фильтрация пульпы фторида натрия: 0,80 кВт; Общие затраты на нейтрализацию и фильтрацию: 17,46 кВт.

Для сушки 3 т фторида натрия: Конвейер печи: 1,2 кВт; Дымососы: 14,85 кВт; Вентилятор: 9,9 кВт; Общие затраты на сушку фторида натрия: 25,95 кВт.

Для гидролиза и фильтрации: Смеситель для раствора метасиликата натрия: 7,5 кВт; Перекачка 14 м³ пульпы фторида натрия: 3,5 кВт; Фильтрация

пульпы кремнезёма: 1,02 кВт; Общие затраты на гидролиз и фильтрацию кремнегеля: 12,02 кВт.

Для сушки аморфного кремнезёма: Конвейер печи: 0,92 кВт; Дымососы: 2,1 кВт; Вентилятор: 1,4 кВт; Общие затраты на сушку аморфного кремнезёма: 3,67 кВт.

Стоимость 1 кВт/ч электроэнергии равна 0,55 сомони. Расчет текущей потребляемой мощности представлен в таблице 5.29.

Таблица 5.29 – Затраты электроэнергии на производство 3 т фторида натрия

№	Наименование оборудования	Расходы, кВт/ч.	Цена, сомони
1.	Центробежный насос в целом (2 шт.)	2,66	1,46
2.	Двигатель смесителя в целом (3 шт.)	18,5	10,2
3.	Диафрагменный пневмонасос в целом (2 шт.)	6,25	3,43
4.	Рамный фильтр-пресс в целом (2 шт.)	1,82	1,0
5.	Оборудования сушильной печи в целом (3 шт. по 2 раза)	29,6	16,3
6.	Сумма	58,8	32,4

Общие затраты электроэнергии на производство 3 тонн фторида натрия и 426 кг аморфного оксида кремния за 4 рабочих часа составляют 58,85 кВт/ч, что эквивалентно 32,4 сомони.

Производительность Совместного Технопарка по производству фторида натрия и аморфного оксида кремния в год:

- За 4 часа производится 3 т фторида натрия и 0,426 т аморфного оксида кремния.
- В сутки производится 18 т фторида натрия и 2,55 т аморфного оксида кремния.
- В месяц – 540 т фторида натрия и 76,5 т аморфного оксида кремния.
- В год – 6480 т фторида натрия и 918 т аморфного оксида кремния.

Расчет затрат на зарплату и расходы:

- 9 сотрудников получают 4000 сомони в месяц, что в сумме составляет 36 000 сомони в месяц и 432 000 сомони в год.
- Заработная плата на 1 т продукции составляет 66,7 сомони (432 000 / 6480).
- Социальное страхование: 16,7 сомони (25% от 66,7 сомони).
- Накладные расходы: 3,33 сомони (5% от 66,7 сомони).
- Амортизация (0,08% от стоимости предприятия): 24,7 сомони (2 000 000 * 0,08 / 6480).
- Прочие расходы: 3,33 сомони (5% от 66,7 сомони).

В результате расчета затрат была вычислена себестоимость 1 тонны фторида натрия, данные представлены в таблице 5.30.

Таблица 5.30 – ТЭО производство 1 т фторида натрия

№	Категории затрат	Ед. измер.	Расходы на 1 т	Цена на 1 т продукции	
				сомони	доллар
I. Сырьевые материалы					
1.	Смеси кислот	т	1,370	390,4	35.5
2.	Гидроксид натрия		1,144	6864	624
II. Энергоресурсы					
3.	Вода	м ³	2,550	7,65	0,69
4.	Природный газ		4,5	7,42	0,67
5.	Электроэнергия	кВт/ч	Общ. 17,2	9,5	0,86
III. Трудовые затраты					
6.	Зарплата	-	-	66,7	6,06
7.	Социальные отчисления (25%)			16,7	1.51
IV. Накладные и сопутствующие расходы					
8.	Накладные расходы (5%)	-	-	3,33	0,30
9.	Амортизация (0,08%)			24,7	2,24
10.	Прочие расходы (5%)			3,33	0,30
11.	Итого: Себестоимость			т	7393,7

12.	Мировая цена			15 000	1363,6
13.	Рентабельность	т	-	7606,3	691,4
V. Побочный продукт					
При производстве 1 т фторида натрия в виде побочного продукта образуется 0,142 т аморфный кремнезём, стоимость которой на мировом рынке составляет 5500 сомони ($5500 \cdot 0,142 = 781$ сомони)					

Расчеты показывают, что себестоимость фторида натрия, полученного из смеси кислот, более чем в 2 раза ниже по сравнению с импортным аналогом. Важно отметить, что по данной технологии также образуется аморфный оксид кремния – побочный продукт, цена которого на мировом рынке достигает 5500 сомони (примерно 500 долларов США).

Экономическая эффективность работы Совместного Технопарка за год представлена в таблице 5.31.

Таблица 5.31 – Экономическая эффективность производства фторида натрия и аморфного кремнезема

Продукты	Годовой объём, т	Себестоимость, сомони		Мировая цена, сомони		Эффективность, сомони (USD)
		За ед.	Общ.	За ед.	Общ.	
NaF	6 480	7393,7	47 911 176	15 000	97 200 000	54 337 824
SiO ₂	918	Побочный продукт		5500	5 049 000	(4 939 802)

На базе действующих мощностей Технопарка «ТАЛКО Кемикал» и ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО» возможно ежегодное производство свыше 6 тыс. тонн фторида натрия и около 900 тонн аморфного диоксида кремния. Потенциальная экономическая выгода от внедрения данной технологии превышает 54 млн сомони (примерно 4 млн долларов США).

При полной загрузке «ТАЛКО Кемикал» образуется до 4 тыс. тонн кислотной смеси в год. Реализация технологии позволяет утилизировать до 8 тыс. тонн отхода, устраняя экологическую угрозу.

Фторид натрия используется в металлургии как компонент флюсов, в медицине, при производстве фреонов, стекла, керамики, эмалей, огнеупорных и кислотостойких материалов, а также в алюминиевой промышленности для регулирования криолитового соотношения.

Метод отличается простотой, низкой себестоимостью и экологичностью, обеспечивает переработку вредных отходов и способствует созданию рабочих мест.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования, представленные в данной диссертационной работе, направлены на получение ряда ценных продуктов, таких как неочищенные и очищенные коагулянты, гидроксид алюминия, глинозем, фторид натрия, криолит и другие, из местных глиноземосодержащих руд методом сульфатизации.

Разработка технологии получения сульфата алюминия и алюмокалиевых квасцов из высококремнистого сырья, с последующим извлечением гидроксида алюминия, глинозема и криолита, имеет важное практическое значение для создания устойчивой сырьевой базы алюминиевой и фторсодержащей промышленности страны, позволяя снизить зависимость от импортных поставок. Это также учитывает наличие действующего завода по производству серной кислоты, что создает возможности для использования местных ресурсов.

Исходя из этого в данной работе изучена термодинамическая оценка процесса сульфатизации компонентов состава каолиновых глин месторождения «Зидди».

Термодинамический анализ процесса сульфатизации каолиновых глин месторождения «Зидди» в диапазоне 323-573 К подтвердил протекание большинства предполагаемых реакций. Рассчитаны константы равновесий и свободная энергия Гиббса, что подтверждает их осуществимость в данном температурном интервале [303].

Строительство в г. Яван предприятия по выпуску серной кислоты (до 130 тыс. т/г), наряду с заводами по производству криолита и фтористого алюминия, создало условия для переработки каолиновых глин сернокислотным методом с целью получения солей алюминия или глинозёма в одном промышленном комплексе.

Анализ показал, что каолиновые глины месторождения «Зидди» содержат (масс. %): SiO_2 – 69,4; Al_2O_3 – 21,4; Fe_2O_3 – 3,22; CaO – 1,80; MgO – 0,80; Na_2O –

0,60; K₂O – 0,70; TiO₂ – 1,20. Рентгенофазовый анализ (РФА) выявил кварц, каолинит и магнетит в качестве основных минералов.

Для сульфатизации каолиновых глин сначала изучен процесс их дегидратирующего обжига. Установлено, что при прокаливании до 700 °С удаляется кристаллизационная вода, а степень извлечения глинозёма превышает 90%.

Рекомендуемые условия проведения процесса следующие: обжиг проводится при температуре 500-700 °С в течение 60 минут; сульфатизация – при температуре 180-220 °С также на протяжении 60 минут; используется серная кислота концентрацией 98% в количестве 110% от стехиометрически необходимого. При данных условиях степень извлечения глинозёма достигает 90,3%.

РФА сульфатизированного спека каолиновых глин месторождения «Зидди» показал, что его основными компонентами являются растворимые сульфаты алюминия и железа [304].

Для разделения серноокислого алюминия проведена водная обработка спека с изучением влияющих параметров: температуры, продолжительности процесса и соотношения Т:Ж.

Максимальная степень извлечения сульфата алюминия, пересчитанная на глинозём, составляет 90,01% при 90 °С, дальнейшее повышение температуры не увеличивает извлечение.

При продолжительности 30 мин. степень извлечения достигает 90,05%, а при соотношении Т:Ж = 1:4 – 90,03%.

В рамках стратегии импортозамещения и использования местного сырья, с учетом производства серной кислоты на «ТАЛКО Кемикал» (г. Яван), проведен цикл исследований по сульфатизации каолиновых глин месторождения «Зидди» с целью получения глинозёма.

Использована лабораторная установка, обеспечивающая полное взаимодействие серной кислоты с пробой при минимальных потерях. Расход кислоты рассчитывался стехиометрически.

Оптимальные параметры процесса:

- температура – 280 °С,
- продолжительность – 90 мин.,
- концентрация H_2SO_4 – 95%,
- дозировка – 110% от стехиометрии.

По технологии Байера из сульфатизированного спека извлекается 97-98% глинозёма.

РФА исходного каолина и сульфатизированного спека показал, что в спеках преобладают растворимые сульфаты алюминия и железа.

Водная обработка проводилась в термостатированном реакторе с мешалкой. Полученная пульпа фильтровалась, а концентрация растворимых солей в фильтрате определялась по стандартной методике.

Максимальная степень извлечения сульфата алюминия (в пересчете на глинозём) достигает 97–98% при 30 мин. обработки. С повышением температуры от 50 °С до 90 °С степень извлечения увеличивается с 25,0% до 97,7%. Оптимальное соотношение Т:Ж – 1:4, при котором достигается 98% извлечения глинозёма [305-308].

Для превращения сульфата алюминия в алюминат натрия изучена десульфатизация сульфатсодержащего раствора в зависимости от объема и концентрации NaOH , а также количества CaO .

Оптимальные условия процесса:

- объем NaOH – 25 мл,
- концентрация NaOH – 75 г/л,
- масса CaO – 4,0 г.

При этих параметрах степень десульфатизации достигает 98,36%, а извлечение алюмината натрия – 98,51% [309].

На основе проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема переработки каолиновых глин месторождения «Зидди» для получения ценных компонентов [310].

Каолиновая глина используется для получения $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , фарфора, фаянса, керамики, огнеупоров, цемента, коагулянтов для очистки воды и других материалов.

В связи с этим исследован процесс сульфатизации каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» в лабораторных условиях для получения очищенных и неочищенных коагулянтов, криолита, гидроксида алюминия и глинозёма.

Анализ состава глины показал (масс. %): SiO_2 – 62,1; Al_2O_3 – 20,5; Fe_2O_3 – 6,9; K_2O – 0,5; CaO – 1,8; MgO – 0,8; Na_2O – 0,6; П.П.П. – 6,1.

РФА выявил минералы: кварц (PDF 83-2470), каолинит (PDF 29-1488) и магнетит (PDF 86-1347).

На основе химического и минералогического анализов, а также стехиометрических расчетов, был исследован процесс сульфатизации каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг».

Наиболее эффективные условия сульфатизации включают: температуру 220-260 °С, длительность процесса 60-90 минут, использование серной кислоты концентрацией 95-98% в дозировке 100-110% от стехиометрически рассчитанного количества. При соблюдении этих параметров достигается извлечение глинозёма на уровне свыше 90%.

Для подтверждения процесса сульфатизации проведен РФА сульфатизированного спека. Результаты показали появление новых минералов – миллозевичита (PDF 30-43) и микасайта (PDF 33-679), помимо кварца (PDF 83-2468), что подтверждает образование сульфата алюминия. Полученный сульфатизированный спёк может быть использован как неочищенный коагулянт.

Для отделения растворимых сульфатов от сульфатизированного спека был изучен процесс водной обработки. Установлено, что при температуре 95 °С, продолжительности процесса 50 мин и соотношении Т:Ж = 1:5 степень отделения сульфата алюминия составляет более 90%.

РФА выпаренной пробы раствора сульфата алюминия показал, что основные линии спектра соответствуют минералам алуноген (PDF 16-360) и кокимбит (PDF 70-2161). Эти результаты подтверждают образование кристаллогидратов сульфатов алюминия и железа в процессе водной обработки.

Также РФА твердого остатка показал, что все обнаруженные линии относятся к минералу кварц (PDF 46-1045), что подтверждает полное растворение минералов алуногена и кокимбита в воде.

Для установления температурных условий дегидратации кристаллогидрата сульфата алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА) на приборе LabSys Evo с шагом изменения температуры 10 °С/мин.

Результаты показали, что при температуре от 50 до 830 °С на линии ДТА наблюдаются четыре глубоких эндотермических эффекта, сопровождающихся потерей массы, как показано на термогравиметрическом анализе (ТГ).

Согласно термогравиметрическому анализу и данным ДТА:

1. Первый эндотермический эффект наблюдается в интервале 50-115 °С, что связано с потерей 9,5 молекул воды и переходом $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ в $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$.
2. Второй эндотермический эффект в интервале 115-215 °С соответствует потере 4,5 молекул воды и образованию $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
3. Третий эндотермический эффект в интервале 215-315 °С сопровождается удалением 3 молекул воды и превращением $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ в $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.
4. Четвертый эффект с температурой от 315 до 670 °С приводит к потере до 1,0 молекулы воды, образуя $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, до температуры 670 °С общая потеря воды составляет более 97%.

При температуре от 670 до 830 °С происходит полное удаление молекулярной воды ($0,5\text{H}_2\text{O}$), а затем разложение сульфата алюминия с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SO_2 , O_2 и H_2O , что ведет к потере массы на 37%.

Исследования с помощью ДТА показали, что при термообработке кристаллогидрата сульфата алюминия, полученного из сульфатизированных каолинитсодержащих глин Чашма-Сангского месторождения, до температуры 830 °С можно получить технический глинозем [311-315].

Изучена технология щелочной обработки раствора сульфата алюминия, полученного сульфатизацией каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг», с целью получения гидроксида алюминия (байерита) и глинозема.

При щелочной обработке сульфатсодержащего раствора формируется раствор тетрагидроксиалюмината натрия и осадок гидроксида железа. В ходе исследований были изучены влияние температуры, продолжительности процесса, концентрации гидроксида натрия и каустического модуля на степень извлечения алюмината натрия и гидроксида железа. Результаты экспериментов показали, что оптимальными условиями для процесса являются: температура – 85 °С, продолжительность – 30 минут, концентрация гидроксида натрия – 10%, каустический модуль – 3,0. При этих условиях степень извлечения алюмината натрия в раствор составляет более 99%, осаждение гидроксида железа достигает более 98%, а оставшееся количество примесного гидроксида алюминия в составе гидроксида железа – 0,9%.

После того как были установлены оптимальные условия для щелочной обработки сульфатсодержащего раствора, была проведена РФА твердой фазы – гидроксида железа. Результаты показали отсутствие характерных линий на рентгенограмме, что подтверждает образование аморфного гидроксида железа. Жидкую фазу, оставшуюся после фильтрации раствора алюмината натрия, подвергли карбонизации при комнатной температуре. После 30 минут реакции и подачи углекислого газа в количестве 1 л/мин, осадок содержал более 99% гидроксида алюминия. Рентгенофазовый анализ показал, что почти все линии

соответствуют минералу байерит ($\text{Al}(\text{OH})_3$), что подтвердило результаты химического анализа. Полученный гидроксид алюминия соответствует требованиям ГОСТ 11841-76 для гидроксида алюминия технического. После кальцинации при 900-1000 °С был получен глинозем с чистотой 98,8%, и РФА подтвердил образование гамма-модификации оксида алюминия.

После фильтрации гидроксида алюминия в жидкой фазе остаётся смесь растворов сульфата и карбоната натрия. Результаты рентгенофазового анализа показывают наличие минерала буркеита (номер по картотеке PDF 24-1134), что подтверждает его образование в процессе щелочной обработки сульфатсодержащего раствора и карбонизации тетрагидроксиалюмината натрия. Полученный $\text{Al}(\text{OH})_3$ соответствует промышленным стандартам и может быть использован в различных отраслях [316].

Фторид натрия играет важную роль в регулировании криолитового отношения в процессе получения Al и при производстве криолита из раствора фторида алюминия или $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. В компании «ТАЛКО Кемикал» в процессе производства плавиковой кислоты образуется побочный продукт – смесь 25%-ной кремнефтористоводородной и плавиковой кислот, с годовым объемом около 4 тысяч тонн. В связи с этим была проведена термодинамическая оценка процесса получения фторида натрия из смеси кислот с целью синтеза криолита.

Для анализа изменений энтальпии (ΔH) и свободной энергии Гиббса (ΔG) при постоянной энтропии (ΔS) была проведена термодинамическая оценка реакции получения фторида натрия из смеси кислот с гидроксидом натрия в температурном диапазоне от 303 до 363 К. Результаты показали, что процесс идет самопроизвольно, а влияние изменения температуры от 303 до 363 К на протекание реакции оказалось минимальным.

Лабораторные исследования технологии получения фторида натрия для синтеза криолита, аморфного SiO_2 и жидкого стекла показали, что процесс включает три стадии. На первой стадии смеси КФВК и плавиковой кислот реагируют с гидроксидом натрия, образуя NaF и метасиликат натрия. На второй стадии метасиликат гидролизует, образуя аморфный оксид кремния и NaOH . Оптимальные условия для получения фторида натрия: температура 25 °С,

время 15 минут и концентрация каустика 45%, при которых степень извлечения фторида натрия превышает 93%. Химический анализ показал содержание NaF на уровне 98,5%, что соответствует ГОСТ 4463-76, а РФА подтвердил идентичность продукту минерала виллиомит (PDF 36-1455). После фильтрации и промывки фторида натрия метасиликат натрия гидролизуется, осаждая аморфный SiO₂, содержание которого в продукте составляет более 98%. Третья стадия – получение жидкого стекла из кремнегеля – показала, что оптимальные параметры для корректировки силикатного модуля: концентрация каустика 10%, температура 85-90 °С, время 60 минут. Жидкое стекло соответствует ГОСТ 13078-81 (марки А и Б) с содержанием SiO₂ – 24,5%, Na₂O – 11,1%, и силикатным модулем 2,3. Разработана схема трёхстадийной переработки смеси КФВК и плавиковой кислоты с гидроксидом натрия для получения фторида натрия, аморфного SiO₂ и жидкого стекла [317-323].

Исследована процесс синтеза обессерованного криолита из раствора сульфата алюминия с применением NaF. В условиях температуры 85-95 °С, продолжительности 15-20 минут и дозировки фторида натрия в пределах стехиометрической нормы, эффективность извлечения криолита составляет более 95%, что подтверждается двухкратной промывкой горячей водой. Использование вакуум-фильтрации с повышением температуры до 85 °С значительно снижает остаточное содержание сульфатов в криолите.

Химический анализ полученного криолита показал следующие результаты: F – 54,5%, Al – 12,6%, Na – 30,8%, что соответствует требованиям ГОСТ 10561-80. Минералогический состав подтвержден РФА: продукт соответствует минералу криолит (Na₃AlF₆). Жидкая фаза после фильтрации состоит в основном из гидросульфата натрия и сульфата натрия. Криолит из каолиновой глины «Чашма-Санг» соответствует стандартам и может быть использован в производстве алюминия. Себестоимость будет значительно ниже за счет использования местного сырья и побочных продуктов [324, 325].

Запасы мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад» оцениваются свыше 7 млрд. т., что позволяет использовать их для производства глинозёма. Сланцы содержат (масс. %): SiO₂ – 57,4; Al₂O₃ – 20,8; Fe₂O₃ – 7,9;

CaO – 1,7; MgO – 0,9; Na₂O – 1,1; K₂O – 5,7; П.П.П. – 3,8. Минералогический состав подтвержден РФА: кварц (PDF 46-1045), мусковит (PDF 46-1311), ставролит (PDF 41-1484), магнетит (PDF 89-950).

Основными факторами, влияющими на процесс сульфатизации, являются температура, длительность, дозировка и концентрация кислоты. При $t = 240$ °С, $\tau = 120$ мин и $D_{H_2SO_4} = 100-110\%$ от стехиометрии степень извлечения глинозёма составляет более 94%.

После сульфатизации спек был подвергнут РФА, который показал наличие минералов: кварц (PDF 85-335), алюмокалиевые квасцы (PDF 74-82), миллозевичит (PDF 42-1428) и микасайт (PDF 47-1774), что подтверждает успешное протекание процесса сульфатизации.

Оптимальные параметры водной обработки спека: температура 90 °С, продолжительность 60 минут, соотношение Т:Ж – 1:4, что обеспечивает извлечение сульфата алюминия 94,17%. По результатам РФА, в упаренной соли содержатся алюмокалиевые квасцы (PDF 23-767), миллозевичит (PDF 22-21), микасайт (PDF 33-679) и гидросульфат алюминия (PDF 28-23). РФА твердого остатка показал только кварц (PDF 46-1045), что подтверждает растворение сульфатов [326, 327].

Изучена кинетика сульфатизации мусковит-ставролитовых сланцев для получения материалов для алюминиевой промышленности. Процесс был изучен при температуре от 40 до 240 °С и продолжительности спекания от 20 до 120 минут. Энергия активации составила 22,99 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в переходной области [328].

Изучен процесс щелочной обработки сульфатсодержащего раствора, полученного после сульфатизации сланцев, для получения гидроксидов алюминия и железа. Оптимальными параметрами для щелочной обработки являются: температура 85 °С, продолжительность 30 минут, концентрация NaOH 10%, каустический модуль 4,0. В этих условиях степень извлечения алюмината натрия превышает 99%, осаждение гидроксида Fe достигает 99%, а содержание гидроксида Al в гидроксиде Fe составляет 0,8%. РФА показал, что

гидроксид Fe имеет аморфную структуру, так как на рентгенограмме отсутствуют пики.

После карбонизации раствора алюмината натрия и получения гидроксида алюминия, твердая часть осадка была проанализирована. Содержание гидроксида алюминия в образце составило 99,2%, что соответствует требованиям ТУ 1711-001-00658716-99. Рентгенофазовый анализ не показал пиков, что указывает на аморфность гидроксида алюминия. В составе упаренной соли из фильтрата определены минералы: буркеит (PDF 24-1134), мирабилит (PDF 75-1077), тенардит (PDF 37-1465) и афтиталит (PDF 74-1742).

После кальцинации гидроксида алюминия, полученного из мусковит-ставролитовых сланцев, при температуре 1000-1100 °С был получен глинозем с содержанием Al_2O_3 более 98%. Результаты РФА подтверждают образование корунда, что свидетельствует о получении глинозема. Данный подход позволяет производить квасцы, сульфат и гидроксид Al, глинозем, а также сульфаты и карбонаты калия и натрия из сланцев месторождения «Курговад» [329, 330].

Исследована возможность получения криолита из раствора алюмокалиевых квасцов и фторида натрия. Помимо натриевого криолита, возможно образование небольшого количества калиевого криолита. Оптимальные параметры для получения криолита: температура 85-95 °С, продолжительность 15-20 минут, дозировка фторида натрия 100% от стехиометрии. После двукратной промывки горячей водой (Т:Ж=1:4) и фильтрации через вакуум-фильтрующую установку степень извлечения криолита составляет более 94%. Химический состав криолита (масс. %): F – 53,7, Al – 12,5, Na – 31,8. Полученный криолит соответствует ГОСТ 10561-80 и химическому составу стандартного криолита.

В соответствии с РФА, почти все найденные линии принадлежат минералу криолит (PDF 25-772). Однако обнаружены следы минерала эльпасолит (PDF 86-2057), который может понижать температуру плавления криолита. Жидкая часть после фильтрации криолита состоит в основном из гидросульфата натрия (номер по картотеке PDF 76-1110) и содержит

небольшие количества минералов тенардит (номер по картотеке PDF 74-2036) и афтиталит (номер по картотеке PDF 74-1742) [331, 332].

Для разработки технологии обогащения мусковит-ставролитовых сланцев исследовано флотационное обогащение руды месторождения «Курговад». Были изучены параметры флотации, такие как расход флотореагентов и размер частиц. Использовались сосновое масло, талловое масло и керосин. Руду пропускали через сито 0,063 мм, получив пять проб с разным содержанием частиц. Результаты показали, что степень измельчения руды влияет на количество оксида алюминия в концентрате. Образец №1 с 35% частиц размером 0,063 мм содержит 21,78% глинозема, а образец №4 с 65% мелких частиц – 28,32%. Увеличение процента мелких частиц до 75% (образец №5) приводит к снижению содержания глинозема в концентрате. Максимальный выход концентрата достигается при 65% руды, проходящей через сито 0,063 мм. Оптимальные расходы флотореагентов: талловое масло – 10,000 г/т, керосин – 15,000 г/т, сосновое масло – 1,000 г/т.

Разработана принципиальная технологическая схема обогащения мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад» флотационным способом [333, 334].

Проведены исследования термодинамических параметров переработки флотационного мусковитового концентрата методом сульфатизации при температурах от 393 до 573 К. Рассчитаны константы равновесий реакций и свободная энергия Гиббса. Результаты показали, что при значениях ΔG меньше нуля ($\Delta G_{298}^0 < 0$) процесс сульфатизации с образованием сульфата алюминия протекает самопроизвольно, а с повышением температуры до 573 К степень извлечения глинозёма достигает максимума [335].

Исследована возможность получения гидроксида алюминия и глинозема из флотационного мусковитового концентрата месторождения «Курговад», содержащего (масс. %): SiO_2 – 47,36; Al_2O_3 – 28,33; Fe_2O_3 – 11,05; K_2O – 8,23 и другие компоненты. Определены оптимальные параметры сульфатизации флотационного концентрата: температура – 260 °С, продолжительность – 120 мин, концентрация серной кислоты – 95%, дозировка кислоты – 110% от

стехиометрии. Степень извлечения сульфата алюминия составляет более 90%. Результаты химических анализов подтверждены рентгенофазовым анализом. Также изучен процесс водной обработки сульфатизированного спёка для отделения сульфатсодержащих соединений от кремнезёма. Определены оптимальные параметры: температура – 90 °С, продолжительность – 30-45 мин, соотношение Т:Ж = 1:4. В таких условиях степень отделения сульфата алюминия в перерасчете на глинозем составляет 92,86% [336, 337].

Разработана новая технологическая схема для переработки глинозёмсодержащих руд Таджикистана, включая каолинитсодержащие глины из месторождений «Зидди» и «Чашма-Санг», мусковит-ставролитсодержащие сланцы, а также флотационный концентрат из «Курговад». Процесс сульфатизации используется для производства коагулянтов, гидроксида Al, глинозёма, криолита и других продуктов [338].

Проведены испытания физико-химических показателей неочищенных коагулянтов, полученных из каолинитсодержащие глины Зиддинской месторождения и флотационного мусковитового концентрата способом сульфатизации в лаборатории Центра контроля качества питьевых вод при ГУП «Душанбеводоканал». Результаты показали соответствие требованиям ГОСТ 5155-74 для неочищенного сульфата алюминия и ГОСТ 12966-75 для сульфата алюминия очищенного [339].

Проведены работы по выпуску опытно-промышленной партии неочищенного и очищенного коагулянтов из каолиновых глины месторождения «Чашма-Санг» способом сульфатизации. Получено 170 кг сульфатизированного спёка (неочищенного коагулянта) с выходом сульфата алюминия более 85%. После водной обработки 50 кг спёка и фильтрации получено 30 кг кристаллического сульфата алюминия, а нерастворимый компонент составил 22 кг. Лабораторные испытания показали, что очищенный сульфат алюминия соответствует требованиям ГОСТ 12966-75 [340, 341].

Проведены работы по производству опытной партии криолита из раствора сульфата алюминия, полученного из каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» сульфатизацией. Из 190 л раствора сульфата

алюминия (70 г/л) и фторида натрия был получен криолит с составом (масс. %): Na – 32.5, Al – 11.8, F – 52.1. Испытания на электролизёре №80 ОАО «ТАЛКО» показали, что криолит не оказывает отрицательного влияния на состав металлического алюминия, что позволяет его использование в производстве алюминия [342].

Проведены работы по выпуску опытного количества гидроксида алюминия, глинозема, фторида алюминия и криолита из раствора сульфата алюминия, полученного сульфатизацией каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг». Из 50 кг сульфатизированного спека было получено 98% $Al(OH)_3$. Кальцинация 1,53 кг байерита при 900-950 °С дала глинозем ($\gamma-Al_2O_3$) с содержанием более 99% Al_2O_3 , соответствующий ГОСТ 6912.1-93. Фтористый алюминий был получен из 0,93 кг байерита и 2,39 кг плавиковой кислоты, с содержанием 96,2% AlF_3 . Для криолита 0,372 кг байерита обработали 1,9 кг плавиковой кислоты и 2,29 кг гидроксида натрия, с химсоставом (масс. %): F – 54,5, Al – 12,6, Na – 30,8. Продукт соответствует ГОСТ 10561-80 [343-345].

На основе лабораторных и опытно-промышленных исследований обоснован процесс комплексной переработки глиноземсодержащих руд Таджикистана методом сульфатизации. Себестоимость 1 т неочищенного коагулянта – 675 сомони (61 USD), очищенного – 850 сомони (77 USD), тогда как коагулянт на основе импортного гидроксида алюминия в ООО «ТАЛКО Кемикал» стоит 2800 сомони (254 USD), а на мировом рынке – 5000 сомони (454 USD). Таким образом, стоимость местного очищенного коагулянта без учета зарплат и налогов в 3 раза ниже, чем у отечественного аналога, и в 5 раз ниже импортного [346, 347].

Рассчитаны технико-экономические показатели производства криолита из раствора сульфата алюминия, полученного из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг», с применением NaF. Себестоимость 1 т криолита – 6960 сомони (632 USD), мировая цена – 10900 сомони (990 USD). Производительность участка – 1468,8 т криолита и 1483,2 т сухого сульфата натрия в год.

Оценены параметры получения смеси гидроксидов Al и Fe из сульфатсодержащих солей каолинитсодержащих глин методом сульфатизации.

Использование гидроксида аммония из ОАО «АЗОТ» увеличивает себестоимость, но затраты компенсируются образованием сульфата аммония. При мощности 0,092 т гидроксида алюминия, 0,00836 т гидроксида железа и 0,248 т сульфата аммония в час, годовая производительность – 879,1 т гидроксидов и 2172,4 т сульфата аммония [348].

В перспективе возможен переход на газообразный аммиак, что снизит расход аммиачной воды и ускорит кристаллизацию азот- и калийсодержащих удобрений. Себестоимость 1 т смеси гидроксидов – 8438 сомони (767 USD), выше импортного гидроксида алюминия (6600 сомони, 600 USD), но компенсируется реализацией $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2,478 т на 1 т смеси) стоимостью 12 390 сомони. При использовании газообразного NH_3 годовой выпуск смеси – 6577,2 т, сульфата аммония – 16 318,8 т.

При существующих мощностях цеха газоочистки ОАО «ТАЛКО» возможно производство свыше 60 тыс. т очищенного коагулянта в год. Внутренний спрос Таджикистана – около 6 тыс. т, остальной объем позволит выпускать криолит, гидроксиды алюминия и железа, фтористый алюминий, глинозем, а также удобрения на основе сульфатов аммония и калия.

Произведена оценка технологии получения NaF и аморфного SiO_2 из смеси КФВК и плавиковой кислот. Себестоимость фторида натрия в 2 раза ниже импортной, а побочный продукт – аморфный оксид кремния – стоит 5500 сомони за тонну (500 USD). Используемое оборудование Технопарка ООО «ТАЛКО Кемикал» и ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО» позволяет производить 6 тыс. т/г фторида натрия и 900 т/г оксида кремния аморфного. Годовая экономическая эффективность составила 54 млн сомони (4 млн USD). Внедрение технологии переработает 8 тыс. т кислотных отходов, устраняя их вредное воздействие [349].

Таким образом внедрение данных технологий в производство даст возможность появления новых рабочих мест, будет способствовать получению выгоды с экономической и экологической точек зрения и отказу от части импорта указанных продуктов.

ВЫВОДЫ

1. С использованием физико-химических методов анализа был установлен химический и минералогический состав каолинитсодержащих глин Зиддинской и Чашма-Сангской месторождений, мусковит-ставролитсодержащих сланцев и флотационного мусковитового концентрата месторождения «Курговад». В результате исследования выявлено, что основными минералами являются каолинит, кварц, мусковит, ставролит и магнетит.

2. Изучена термодинамика процесса сульфатизации глиноземсодержащих руд, с последующим сернокислотным разложением для получения сульфата алюминия, алюмокалиевых квасцов, гидроксида алюминия и глинозёма. Определены оптимальные условия сульфатизации:

а) Глины месторождения «Зидди»: температура – 280 °С, продолжительность – 90 мин., концентрация серной кислоты – 95%, дозировка серной кислоты – 110%. Выход Al_2O_3 – 97,1%.

б) Глины месторождения «Чашма-Санг»: температура – 220-260 °С, продолжительность – 60-90 мин., $C_{H_2SO_4}$ – 95-98%, дозировка серной кислоты – 100-110%. Степень извлечения глинозёма – более 90%.

в) Сланцы Курговадского месторождения: температура – 240 °С, продолжительность – 120 мин., $C_{H_2SO_4}$ – 95%, $D_{H_2SO_4}$ – 110%. Выход глинозёма – 94,1%.

3. Изучена кинетика сульфатизации мусковит-ставролитсодержащих сланцев Курговадского месторождения. Определена эмпирическая энергия активации, равная 22,99 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса сульфатизации в переходной области.

4. Определены оптимальные технологические параметры процесса водной обработки сульфатизированных спеков:

а) полученного из глин Зиддинского месторождения: t – 90 °С, τ – 30 минут, Т:Ж = 1:4. Выход глинозёма – 97,1%;

б) образовавшегося из каолинитсодержащих глин месторождения «Чашма-Санг»: температура – 95 °С, длительность процесса – 50 мин, Т:Ж = 1:4. Выход глинозёма – 92,5%;

в) полученного из мусковит-ставролитовых сланцев Курговадского месторождения: $t - 95\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau - 60\text{ мин}$, $T:Ж = 1:4$. Выход глинозёма – 94,12%.

5. Определены оптимальные режимы обработки сульфатсодержащих растворов:

а) для известково-щелочной обработки раствора из каолинитсодержащих глин «Зидди»: степень обессеривание достигает 98,36%, извлечение алюмината натрия – 98,51%;

б) для щелочной обработки раствора из каолинитсодержащих глин «Чашма-Санг»: $t - 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau - 30\text{ мин}$, концентрация $\text{NaOH} - 10\%$, каустический модуль – 3,0. Степень извлечения алюмината натрия – более 99%, осаждение гидроксида железа – более 98%, примеси гидроксида алюминия в гидроксиде железа – 0,9%.

в) выявлены технологические параметры процесса щелочной обработки смеси растворенных в воде алюмокалиевых квасцов, сульфатов алюминия и железа, полученных из мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад»: температура – $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, продолжительность процесса – 30 мин., концентрация гидроксида натрия – 10 %, каустический модуль – 4,0. В таких условиях степень извлечения раствора алюмината натрия составляет более 99%, осаждение гидроксида железа – 99%, а оставшееся количество примесного гидроксида алюминия в составе гидроксида железа – 0,8%.

6. Изучена технология флотационного обогащения мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад» с получением в оптимальных условиях флотационного концентрата, содержание глинозёма в котором составляет более 28%. Оптимизированы параметры сульфатизации флотационного мусковитового концентрата: температура – $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, продолжительность – 120 мин, концентрация $\text{H}_2\text{SO}_4 - 95\%$, дозировка – 110% от стехиометрической нормы. При этих условиях степень извлечения сульфата алюминия достигает более 92%.

7. Проведено исследование термодинамики процесса получения фторида натрия, используемого для синтеза криолита из раствора сульфата алюминия,

из смеси кислот с гидроксидом натрия. Разработана технология получения NaF, аморфного SiO₂ и жидкого стекла:

а) Для получения фторида натрия оптимизированы следующие параметры: температура – 25 °С, продолжительность – 15 минут, концентрация гидроксида натрия – 450 г/л. Чистота фторида натрия составил 98,5%, степень извлечения – более 93%.

б) После фильтрации и промывки NaF горячей водой раствор метасиликата натрия подвергался разбавлению и гидролизу, что привело к осаждению аморфного кремнезёма с содержанием SiO₂ более 98%.

в) Изучен процесс получения жидкого стекла из аморфного кремнезёма. Определены оптимальные параметры: температура – 90 °С, продолжительность процесса – 60 минут, концентрация NaOH – 10%. Растворимость аморфного кремнезёма при этих условиях составила более 95%.

г) Установлены технические параметры жидкого стекла: массовая доля диоксида кремния – 24,5%, массовая доля оксида натрия – 11,1%, массовая доля оксидов Fe и Al – 0,15%, силикатный модуль – 2,3, плотность – 1,37 г/см³.

8. Разработана технология получения синтетического десульфатизированного криолита из сульфатсодержащих растворов с применением фторида натрия.

а) установлены технологические параметры процесса получения криолита из раствора сульфата алюминия полученного из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг»: температура – 85-95 °С, продолжительность – 15-20 мин., дозировка фторида натрия – 100% от стехиометрии, при этом степень извлечения криолита более 95%. Установлен химический состав криолита (масс. %): F – 54,5, Al – 12,6, Na – 30,8.

б) определены оптимальные параметры процесса получения криолита из раствора алюмокалиевых квасцов и сульфата алюминия, полученного из мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад»: температура

– 85-95 °С, продолжительность – 20-30 мин., дозировка NaF – 100% от стехиометрии, при этом степень извлечения криолита более 94%. Определен химический состав криолита (масс. %): F – 53,7, Al – 12,4, Na – 31,8.

9. Проведены опытно-промышленные работы по сульфатизации каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг», получены опытные партии неочищенного и очищенного коагулянтов из каолиновых глин, испытаны коагулирующие способности полученных коагулянтов в лабораторных условиях, получено опытное количество криолита и испытано в электролизном производстве алюминия, получены опытные количества гидроксида Al, глинозёма и фторида алюминия.

10. На основе проведённых лабораторных и опытно-промышленных исследований были рассчитаны технико-экономические показатели процесса сульфатизации, использующего каолинитсодержащие глины месторождения «Чашма-Санг», с получением коагулянтов, криолита, смеси гидроксидов Al и Fe, сульфата аммония и других продуктов. Также проведена переработка смеси КФВК и плавиковой кислот для синтеза NaF и аморфного SiO₂.

11. Разработаны концептуальные технологические схемы:

- а) комплексная переработка алюминиевых руд с применением сульфатизации для получения коагулянтов, гидроксида Al, глинозёма, криолита и других продуктов.
- б) комплексная переработка смеси КФВК и плавиковой кислот для получения NaF, аморфного SiO₂ и жидкого стекла.
- в) флотационного обогащения мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад».

12. Разработаны аппаратурно-технологические схемы для комплексной переработки глинозёмсодержащих руд Таджикистана методом сульфатизации, а также для утилизации смеси КФВК и плавиковой кислот, являющихся побочным продуктом производства плавиковой кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лепезин, Г.Г. Минералы группы силлиманита – новый вид сырья для создания в России промышленных производств глинозёма, силумина и алюминия / Г.Г. Лепезин // III Международный конгресс «Цветные металлы – 2011»: матер. конф. – Красноярск, 2011. – С. 28-36.
2. Панов, А.А. Состояние и перспективы развития кислотных способов получения глинозёма / А. А. Панов, А. С. Сенюта, А. Г. Сусс, Ю. А. Лайнер // Международный конгресс «Цветные металлы – 2012»: матер. конф. – Красноярск, 2012. – С. 272-277.
3. Senyuta, A. Innovative technology for alumina production from low-grade raw materials / A. Senyuta, A. Panov, A. Suss, Y. Layner // Light Metals 2013. – P. 203-208.
4. Лайнер, Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами / Ю.А. Лайнер. – М.: Наука, 1982. – 208 с.
5. Вайтнер, В.В. Обзор способов кислотного получения глинозёма из алюмосиликатного сырья / В.В. Вайтнер, И.И. Калиниченко. УГТУ-УПИ. – Екатеринбург, 2002. – 28 с. – Деп. в ВИНТИ 28.06.02, №1214.
6. Вайтнер, В.В. Использование аргиллита Волчанского угольного разреза для получения глинозёма / В.В. Вайтнер, И.И. Калиниченко // Химическая технология. – 2003. – №6. – С. 32-34.
7. Вайтнер, В.В. Выщелачивание аргиллита азотной кислотой / В.В. Вайтнер, И.И. Калиниченко // Вестник УГТУ-УПИ. – 2003. – № 3 (23). – С. 185-191.
8. Пат. 2202516 Российская федерация, МПК С01F7/24. Способ получения оксида алюминия / И.И. Калиниченко, В.В. Вайтнер, В.Г. Березюк, С.Д. Ващенко, В.Г. Антаниади, С.А. Томилов, В.Ф. Матвеев; заявитель и патентообладатель Калиниченко Иван Иванович. - № 2002111603/12 от 29.04.2002; опубл. 20.04.2003.

- 9.** Вайтнер, В.В. Использование нитратного крокуса при обезжелезивании азотнокислых растворов алюминия / В.В. Вайтнер, И.И. Калиниченко // Вестник УГТУ-УПИ. – 2003. – № 3 (23). – С. 32-34.
- 10.** Пат. 2480413, Российская федерация, МПК C01F7/24, C01F7/66, C02F7/64. Способ очистки от железа кислых растворов солей, содержащих нитрат алюминия / М.В. Таук, И.И. Николаева, Т.Н. Черкасова; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Акрон». - № 2011131637/05 от 27.07.2011; опубл. 27.04.2013, Бюл. № 12. – 9 с.
- 11.** Вайтнер, В.В. Исследование кинетики термического гидролиза нитратов алюминия и магнезия / В.В. Вайтнер, И.И. Калиниченко, О.А. Антропова, Е.Г. Печерских, А.Н. Габдуллин // В мире научных открытий. – 2010. – № 4-15. – С. 33-34
- 12.** Вайтнер, В.В. Исследование азотнокислотной переработки алюмосиликатов для получения оксида алюминия: дис. канд. техн. наук: 06.16.07 / Вайтнер Виталий Владимирович. – Екатеринбург, 2004. – 145 с.
- 13.** Вайтнер, В.В. Исследование азотнокислотной переработки алюмосиликатов для получения оксида алюминия: автореф. дис. канд. техн. наук: 06.16.07 / Вайтнер Виталий Владимирович. – Екатеринбург, 2004. – 23с.
- 14.** Матвеев, В.А. Перспективы азотнокислотного метода переработки нефелина на глинозём / В.А. Матвеев, В.И. Захаров, Д.В. Майоров // Цветные металлы. – 2011. – № 10. – С. 72-74.
- 15.** Пат. 2460691, Российская федерация, МПК C01F7/24. Способ переработки нефелина / М.В. Таук, С.Г. Федоров, И.И. Николаева, Т.Н. Черкасова, М.В. Цимбалист, В.Т. Калинин, В.И. Захаров, В.А. Матвеев; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Акрон». - №2011102711/05 от 25.01.2011; опубл. 10.09.2012, Бюл. № 25. – 10 с.
- 16.** Захаров, В.И. Направления комплексной переработки нефелинсодержащего сырья / В.И. Захаров, В.Т. Калинин, В.А. Матвеев, Д.В. Майоров, Н.Я. Васильева, А.И. Алексеев // Цветные металлы. – 2000. – №10. – С. 31-35.

- 17.** Пат. 2372290, Российская федерация, МПК C01F7/24. Способ переработки нефелин-полевошпатового сырья / Е.С. Горбунова, В.И. Захаров, С.Г. Федоров, Ф.И. Алишкин, В.А. Матвеев, Д.В. Майоров ; заявитель и патентообладатель Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН) и ЗАО «Северо-Западная Фосфорная Компания» (СЗФК). - №2008105853/15 от 15.02.2008; опубл.10.11.2009, Бюл. № 31. – 11 с.
- 18.** Матвеев, В.А. Физико-химические свойства аморфного диоксида кремния, выделенного из нефелина / В.А. Матвеев, В.И. Захаров, Д.В. Майоров, Т.В. Кондратенко // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56. – № 3. – С. 380-382.
- 19.** Федоров, С.Г. Перспективы использования нефелина / С.Г. Федоров, В.С. Селин, Е.В. Каретников, Ф.Д. Ларичкин // Цветные металлы. – 2000. – № 10. – С. 26-30.
- 20.** Андриец, С.П. Структура и свойства плазмохимических порошков оксида алюминия / С.П. Андриец, Н.В. Дедов, Э.М. Кутявин, А.М. Селиховкин, В.Н. Серенков, Н.И. Ситников, И.А. Степанов, Ю.Ф. Иванов, Э.В. Козлов // Известия вузов. Цветная металлургия. - 2008. - № 3. - С. 64-70.
- 21.** Onukwuli, O.D. Production of activated clay for bleaching of red palm oil / O.D. Onukwuli, O. Ukwuoma, P. Igbokwe, L.E. Aneke // Discovery and Innovation. – 1996. – V. 8 (4). – P. 333-338.
- 22.** Ajemba, R.O. Dissolution kinetics and mechanisms of reaction of Udi clay in nitric acid solution / R.O. Ajemba, O.D. Onukwuli // American Journal of Scientific and Industrial Research. – 2012. – V. 3 (3). – P. 115-121.
- 23.** Нуркеев, С.С. Исследование сернокислотного выщелачивания лигитовых бокситов Северного Казахстана / С.С. Нуркеев, А.Д. Телеш // Комплексное использование минерального сырья. – 1994. – № 4. – С. 57-60.
- 24.** Нуркеев, С.С. Получение алюможелезистого коагулянта из некондиционных бокситов / С.С. Нуркеев, Я.В. Штоллер, У.Ш. Мусина, А.Д.

Телеш // Новости науки Казахстана. Экспресс - информация. – 1994. – № 3. – С. 21-23.

25. Нуркеев, С.С. Исследование процесса хлопьеобразования при использовании алюможелезистого коагулянта, полученного из бокситов Северного Казахстана / С.С. Нуркеев, А.Д. Телеш // Комплексное использование минерального сырья. – 1994. – № 5. – С. 51-55.

26. Нуркеев, С.С. Алюможелезистый коагулянт – перспективный реагент для очистки сточных и питьевых вод / С.С. Нуркеев, А.И. Озеров, У.Ш. Мусина, А.Д. Телеш // Новости науки Казахстана. Экспресс - информация. – 1994. – № 4. – С. 23-25.

27. Телеш, А.Д. Исследование сернокислотного разложения Краснооктябрьских бокситов с получением коагулянтов и их использование для водоочистки: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.01 / Телеш Андрей Дмитриевич. – Алматы, 1995. – 26 с.

28. Hussain, S.A. Evaluation of an HCl process for leaching of low-grade highly siliceous bauxite ore / S.A. Hussain, R. Jamal // Developments in Mineral Processing.– 2000. – V. 1 (C). – P. C6-8-C6-14.

29. Zafar, Z.I. Determination of semi empirical kinetic model for dissolution of bauxite ore with sulfuric acid: Parametric cumulative effect on the Arrhenius parameters / Z.I. Zafar // Chemical Engineering Journal.– 2007. – V. 141 (1-3). – P. 233-241.

30. Tariq, M. Recovery of alumina from Khushab bauxite by leaching with sulphuric acid and removal of iron impurity by ethanol / M. Tariq, M.M. Iqbal, A. Aziz, M. Shafiq, B. Mohammad // Journal of the Chemical Society of Pakistan.– 2014. – V. 36 (4). – P. 624-629.

31. Colina, F.G. High-temperature of kaolin with sulfuric acid / F.G. Colina, S. Espugas, J. Costa // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2002. – V. 41 (17). – P. 4168-4173.

32. Hosseini, S.A. Production of γ -Al₂O₃ from Kaolin / S.A. Hosseni, A. Naiei, D. Salari // Open Journal of Physical Chemistry. – 2011. – V. 1. – P. 23-27.

- 33.** Lima, P.E.A. Dissolution kinetics of metakaolin in sulfuric acid: Comparison between heterogeneous and homogeneous reaction methods / P.E.A. Lima, R.S. Angelica, R.F. Neves // *Applied Clay Science*.– 2014. – V. 88-89. – P. 159-162.
- 34.** Chigondo, F. Extraction of water treatment coagulant from locally abundant kaolin clays / F. Chigondo, B.C. Nyamunda, V. Bhebhe // *Journal of Chemistry*.– 2015. – V. 2015. – Article number 705837. – 7 p.
- 35.** Park, S.S. Synthesis of hydrated aluminum sulfate from kaolin by microwave extraction / S.S. Park, E.H. Hwang, B.C. Kim, H.C. Park // *Journal of the American Ceramic Society*.– 2000. – V. 83 (6). – P. 1341-1345.
- 36.** Платонов, В.В. Химический и минералогический состав буроугольной отвальной породы Кимовского разреза Подмосковского бассейна / В.В. Платонов, А.П. Смоликов, В.А. Проскуряков, Т.В. Смоликова, Г.Ф. Лебедева // *Ж. Прикл. Химии РАН*. – С.-Пб. 2004. – 12 с. –Деп. в ВИНТИ 16.12.04, №2008.
- 37.** Платонов, В.В. Сернокислотная переработка буроугольной отвальной породы Кимовского разреза Подмосковского бассейна / В.В. Платонов, А.П. Смоликов, В.А. Проскуряков, Т.В. Смоликова, Г.Ф. Лебедева // *Ж. Прикл. Химии РАН*. –С.-Пб. 2004. – 22 с. –Деп. в ВИНТИ 16.12.04, №2007.
- 38.** Смоликов, А.И. Сернокислотное выщелачивание глинозёма из породоугольной отвальной массы: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Смоликов Артур Игоревич. – Санкт-Петербург, 2005. – 19 с.
- 39.** Manfredi, O. Characterizing the physical and chemical properties of aluminum dross / O. Manfredi, W. Wuth, I. Bohlinger // *JOM*. – 1997. – V. 49 (11). – P. 48-51.
- 40.** Dash, B. Acid dissolution of alumina from waste aluminium dross / B. Dash, B.R. Das, B.C. Tripathy, I.N. Bhattacharya, S.C. Das // *Hydrometallurgy*. – 2008. – V. 98. – P. 48-53.
- 41.** Das, B.R. Production of η -alumina from waste aluminum dross / B.R. Das, B. Dash, B.C. Tripathy, I.N. Bhattacharya, S.C. Das // *Minerals Engineering*.– 2007. – V. 20 (3). – P. 252-258.

- 42.** Amer, A.M. Aluminum extraction from aluminum industrial wastes/ A.M. Amer // JOM. – 2010. – V. 62 (5). – P. 60-63.
- 43.** Amer, A.M. Extracting aluminum from dross tailings / A.M. Amer // JOM. – 2002. – V. 54 (11). – P. 72-75.
- 44.** R. Teodorescu, R. Optimization of process for total recovery of aluminum from smelting slag 2. removal of aluminum sulfate / R. Teodorescu, V. Badilita, M. Roman, V. Purcaru, P. Capota, C. Tociu, M. Gheorghe, A. Crisan // Environmental Engineering and Management Journal. - 2014. - V.13(1). - P. 7-14.
- 45.** Tociu, C. Minimization of chemical risk by using recovered aluminium from metallurgical slag as coagulant in wastewater treatment / C. Tociu, E. Djacu, C. Maria // Environmental Engineering and Management Journal.– 2014. – V. 13 (2). – P. 429-434.
- 46.** Tociu, C. Quality assessment of the aluminium sulphate coagulant recovered from metallurgical slag based on a correlation of the removed phosphorous from municipal wastewaters / C. Tociu, E. Djacu // UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science. – 2015. – V. 77 (2). – P. 29-40.
- 47.** Qingsheng, L. High purity alumina powders extracted from aluminum dross by the calciningleaching process / L. Qingsheng, Z. Chunming, F. Hui, X. Jilai // Light Metals 2011. – P. 197-200.
- 48.** Zema, M. Thermal expansion of alunite up to dehydroxylation and collapse of the crystal structure / M. Zema, A.M. Callegari, S.C. Tarantino, E. Gasparini, P. Ghigna // Mineralogical Magazine.– 2012. – V. 76 (3). – P. 613-623.
- 49.** Sengil, I.A. The utilization of alunite ore as a coagulant aid / I.A. Sengil // Water Research.– 1995. – V. 29 (8). – P. 1988-1992.
- 50.** Froisland, L.J. Acid sulfation of alunite / L.J. Froisland, M.L. Wouden, D.D. Harbuck // Report of Investigations - United States, Bureau of Mines. – 1989. – 9222 16 p.
- 51.** Zhao, W. Extraction of Al and K salts from associated alunite tailings by an acid calcination-water leaching method / W. Zhao, X. Yao, S. Zhong, Y. Zhu, X.

Yang, L. Yi, G. Li, J. Song, H. Yu, R. Ruan, T. Qi // Journal of Cleaner Production.– 2015. – V. 107. – P. 786-792.

52. Ozdemir, M. Extraction kinetics of alunite in sulfuric acid and hydrochloric acid / M. Ozdemir, H. Cetisli // Hydrometallurgy. - 2005. - V.76(3-4). -P. 217-224.

53. Kucuk, A. Thermal decomposition of şaphane alunite ore / A. Kucuk, M.S. Gulaboglu // Industrial and Engineering Chemistry Research.– 2002. – V. 41 (24). – P. 6028-6032.

54. Kucuk, F. The decomposition kinetics of mechanically activated alunite ore in air atmosphere by thermogravimetry / F. Kucuk, K. Yildiz // Thermochemica Acta. – 2006. – V. 448 (2). – P. 107-110.

55. Yarkadas, G. Effects of mechanical activation on alumina extraction from alunite ore and its thermal behaviour // G. Yarkadas, K. Yildiz // Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy.– 2008. – V. 117 (3). – P. 175-178.

56. Дудкин, Б.Н. Взаимодействие каолинита с серной кислотой в процессе механохимической обработки / Б.Н. Дудкин, И.В. Лоухина, В.П. Исупов, Е.Г. Аввакумов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – Т. 12. – С. 327-330.

57. Пат. 2241674, Российская Федерация. МПК С01F7/74. Способ переработки слоистых алюмосиликатов (варианты) / Б.Н. Дудкин, В.П. Исупов, И.В. Лоухина, Е.Г. Аввакумов; заявитель и патентообладатель Государственное учреждение Института химии Коми научного центра Уральского отделения РАН и Научно-исследовательское учреждение Института химии твердого тела и механохимии СО РАН. - № 2003126945/15; заявл. 03.09.2003; опубл. 10.12.2004.

58. Dudkin, B.N. Mechanical activation of kaolinite in the presence of concentrated sulfuric acid / B.N. Dudkin, I.V. Loukhina, V.P. Isupov, E.G. Awakumov // Russian Journal of Applied Chemistry.– 2005. – V. 78 (1). – P. 33-37. DOI:[10.1007/s11167-005-0226-y](https://doi.org/10.1007/s11167-005-0226-y)

- 59.** Dudkin, B.N. Mechanical activation of kaolinite in the presence of aluminum sulfate / B.N. Dudkin, I.V. Loukhina // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2010. – V. 83 (6). – P. 1077-1079. <https://doi.org/10.1134/S1070427210060297>.
- 60.** Ryazanov, M.A. Variations in acid-base properties of kaolinite upon mechanical treatment / M.A. Ryazanov, B.N. Dudkin, I.V. Loukhina, O.V. Turova // *Colloid Journal*. – 2005. – V. 67 (6). – P. 751-754.
- 61.** Лоухина, И.В. Механохимическое разложение каолинита серной кислотой: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.01 / Лоухина Инна Владимировна. – Сыктывкар, 2006. – 23 с.
- 62.** López-Cuevas, J. Alumina Extraction from Mexican Fly Ash / J. López-Cuevas, D. Long-González, C.A. Gutiérrez-Chavarría, J.L. Rodríguez-Galicia, M.I. Pech-Canul // 18th International Materials Research Congress: abstr. – Cancun; Mexico. 2009. – Code 85958.
- 63.** Seidel, A. Mechanism and kinetics of aluminum and iron leaching from coal by ash by sulfuric acid / A. Seidel, Y. Zimmels // *Chemical Engineering Science*. – 1998. – V. 53 (22). – P. 3835-3852.
- 64.** Nayak, N. Aluminum extraction and leaching characteristics of Talcher Thermal Power Station fly ash with sulphuric acid / N. Nayak, C.R. Panda // *Fuel*. – 2010. – V. 89 (1). – P. 53-58.
- 65.** Seidel, A. Self-inhibition of aluminum leaching from coal fly ash by sulfuric acid / A. Seidel, A. Slusznny, G. Shelef, Y. Zimmels // *Chemical Engineering Science*. – 1999. V. 72 (3). – P. 195-207.
- 66.** Bai, G. Thermal decomposition of coal fly ash by concentrated sulfuric acid and alumina extraction process based on it / G. Bai, Y. Qiao, B. Shen, S. Chen // *Fuel Processing Technology*. – 2011. – V. 92 (6). – P. 1213-1219.
- 67.** Tripathy, A.K. Aluminium recovery from NALCO fly ash by acid digestion in the presence of fluoride ion / A.K. Tripathy, C.K. Sarangi, B.C. Tripathy, K. Sanjay, I.N. Bhattacharya, B.K. Mahapatra, P.K. Behera, B.K. Satpathy // *International Journal of Mineral Processing*. – 2010. – V. 138. – P. 44-48.

- 68.** Li, J. Extraction of aluminum and iron from boiler slag by sulfuric acid / J. Li, H. Hou, J. Gan, S. Zhu, Y. Xie // Wuhan University Journal of Natural Sciences. – 2007. V. 12 (3). – P. 541-547.
- 69.** Li, J.P. Acid leaching aluminum from boiler slag – effect of fluoride additives on the aluminum dissolution / J.P. Li, J.H. Gan, Y.M. Chen // Applied Mechanics and Materials. – 2011. – V. 71-78. – P. 688-693.
- 70.** Zhu, P.-W. Aluminum extraction from coal ash by a two-step acid leaching method / P.-W. Zhu, H. Dai, L. Han, X.-L. Xu, L.-M. Cheng, Q.-H. Wang, Z.-L. Shi // Journal of Zhejiang University: Science A.– 2015. – V. 16 (2). – P. 161-169.
- 71.** Dong, L. Efficient Extraction of SiO₂ and Al₂O₃ from Coal Gangue by Means of Acidic Leaching / L. Dong, Y. Li, J. Yan, X.Q. Shu // Advanced Materials Research.– 2014. – V. 878. – P. 149-156.
- 72.** Matjie, R.H. Extraction of alumina from coal fly ash generated from a selected low rank bituminous South African coal / R.H. Matjie, J.R. Bunt, J.H.P. Van Heerden // Minerals Engineering.– 2005. – V. 18 (3). – P. 299-310.
- 73.** Shemi, A. Extraction of aluminium from coal fly ash: Identification and optimization of influential factors using statistical design of experiments / A. Shemi, S. Ndlovu, V. Sibanda, L.D. Van Dyk // International Journal of Mineral Processing.– 2014. – V. 127. – P. 10-15.
- 74.** Shemi, A. Extraction of alumina from coal fly ash using an acid leach-sinter-acid leach technique / A. Shemi, S. Ndlovu, V. Sibanda, L.D. Van Dyk // Hydrometallurgy.– 2015. – V. 157. – P. 348-355.
- 75.** Bark, M.Y. Die Herstellung von Aluminiumsulfat aus agyp- tischen Kaolinen / Bark M.Y., Mitwally H.H. // Sprechsaal Keram., Glas, Email, Silik. – 1964, - 97, - N 14, - S. 405-409.
- 76.** Kretschmar, H. Ton als Kommender Rohstoff neben Bauxit / Kretschmar H. // Aluminium. – 1963, - 39, - N 10, - S. 624-628.
- 77.** Scott, T. R. Alumina by acid extraction / Scott T.R // J. Metals. – 1962, - N 2, - p. 121-125.

- 78.** Fetterman, I.W. Alumina extraction from Pennsylvania diasporic clay by an ammonium sulfate process / Fetterman I.W., Sun Shiou-Chuan // In: Extract metallurgy aluminium. New York etc.: Intersci. – 1963, - 1, - P. 333-349.
- 79.** Кузнецов, В.М. Производство сернокислого глинозёма. – М.: ОНТИ, 1932. – Приводится по: Позин М. Е. Технология минеральных солей. –Л.: Химия, - 1970, - т.1. – 659 с.
- 80.** Пат. 1347556 (Франция). Procédé de preparation de sulfate d'aluminium a partir de liquer re iduelle de de'capage et de mineral d'aluminium / The North American Coal Corporation. – Оpubл. 18.11.63.
- 81.** Пат. 1013983 (Великобритания). Improvements in the hydrometallurgical production of aluminium sulphate / J. C. Everret. – Оpubл. 22.12.65.
- 82.** Пат. 3216792 (США). Hydrometallurgical process / U. Marvin. – Оpubл. 09.11.65.
- 83.** Пат. 20933 (ГДР. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumsalzen aus toner dehaltigen Rohstoffen mittels Mineralsäuren / W. Singer, F. Seidel. – Оpubл. 14.02.61.
- 84.** Woznicka, A. Nowa metoda produkcji siarczanu glinowego w procesie ciaglym z glin o niskiej zawartosci tlenkow glinu. – Przem. chem., - 1963, - 42, - N 11, - S. 649-650.
- 85.** Шварцман, Б.Х. Кислотные методы переработки глинозёмсодержащего сырья. – Сравнительный обзор процессов по отечественным и зарубежным данным. М.: Цветметинформация, - 1964. – 83 с.
- 86.** Запольский, А.К. Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья / А. К. Запольский // Киев: Наук. думка. – 1981. – 208 с.
- 87.** Позин, М.Е. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ / М.Е. Позин, Б.А. Копылев, Е.С. Тумаркина и др. // Л.: Госхимиздат, - 1963. – 376 с.
- 88.** Гладушко, Л.В. Разложение каолинов Владимирского месторождения серной кислотой / Л.В.Гладушко, В.С.Сажин, А.К.Запольский // Хим. пром-сть Украины, - 1967, - № 6, - С. 9-12.

- 89.** Куковский, Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов / Киев: Наук, думка, - 1966. – 132 с.
- 90.** Овчаренко, Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов / Киев: Изд-во АН УССР, - 1961, – 291 с.
- 91.** Мамаджанов, З.Н. Исследование процесса выщелачивания алюминия из каолиновых глин Ангреноского месторождения / З.Н.Мамаджанов, И.Т.Шамшидинов // *Universum: Технические науки: электрон. научн. журн.* – 2018. - № 3(48). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/5642>.
- 92.** Salahudeen, N. Synthesis of gamma alumina from Kankara kaolin using a novel technique / Salahudeen N., et al. // *Appl. Clay Sci.* - 2014, - V. 105-106, - P. 170-177. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.11.041>.
- 93.** Tantawy, M.A. Extraction of Alumina from Nawan Kaolin by Acid Leaching / Tantawy M. A, Alomari A. A. // *Oriental Journal of Chemistry.* – 2019. – 35 (3). – P. 1013-1021. 10.13005/ojc/350313.
- 94.** Сафиев, Х. Исследование процесса выщелачивания высокожелезистых бокситов серной кислоты / Х. Сафиев, А.С. Плыгунов, А.К. Запольский // *Химическая технология.* - 1975. - №6. – С. 62.
- 95.** Сутырин, Ю.Е. К вопросу вскрытия серной кислотой глинозёмсодержащих продуктов / Сутырин, Ю.Е., Зверев, Л.В., Солнцев, Б.П. // *Известия Вузов. Цветная металлургия.* – 1974. - №6. – С. 50-52.
- 96.** Кузнецов, В.П. Обогащение бокситов / В.П. Кузнецов, М.Л. Волова, В.Е. Лифиренко. // М.: Недра, - 1978. – 277 с.
- 97.** Запольский, А.К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: свойства, получение, применение / А.К. Запольский, А.А. Баран. // Л.: Химия, - 1987. – 208 с.
- 98.** Майоров, Д.В. Исследование усовершенствованной сернокислотной технологии переработки нефелина с получением коагулянта для очистки воды: дис. к-та. техн. наук: 28.03.36: защищена 8.06.2011 / Д.В. Майоров. -Апатиты: ИХТРЭМС, - 2001. - 193 с.

- 99.** Гитис, Э.Б. Технология коагулянтов / Э.Б. Гитис, Е.Ф. Дубрава, С.К. Соляниц и др. // Л.: Химия, - 1974. – С. 49-52.
- 100.** Каюмов, А.М. Смешанные коагулянты для очистки воды из зелёных каолиновых глин Таджикистана / А.М.Каюмов, Д.Х.Мирзоев, М.С.Пулатов, У.М.Мирсаидов // Доклады академии наук Республики Таджикистан, - 2015, - Т. 58, - №4, - С. 316-319.
- 101.** Aly, F. Production of Aluminum Sulphate from Aluminum Oxide from Egyptian clays-2. Dissolution Kinetic of Aluminum Oxide from Egyptian Clays in Sulphuric Acid / Aly, F., El-Shawarby, S., Eissa, S., and Chlabi, M. // J. Mines-Metals-Fuels, - V. 29, - 1981. - 360-366.
- 102.** Schulize, E., Extracting Iron from Aluminum Sulphate Leach Solution / Schulize, E., Eisele, J., Morimoto, M., Bauer, D. // U.S. Bureau of Mines Rept. Of Inv. – 8353, - 1979. – P. 1-19.
- 103.** Chou, K.J. Extracting Iron from Aluminum Sulfate Solution / Chou K.J., Chuen C.L. // Hydrometallurgy. – 3, - 1986. – P. 391-397.
- 104.** Fernandez, A. Leaching of Aluminum in Spanish Clays, Coal Mining Wasted and Coal Fly Ashes by Sulphuric Acid / Fernandez A., Ibanez J., Liavana M., Zapico R. // Proc. of Minerals, Metals & Materials Soc. (TMS), - Warren dale, - Pennsylvania, - U.S.A., - 1998.- P. 121-130.
- 105.** Abd-Ezaher, M.M. Extraction of Alumina from Aluminum Slag Using Different Salts / Abd-Ezaher, M.M. Hamzawy, E.M.A // Journal for Exploration, Mining and Metallurgy, - 54, - No. 4, - 2001. – P. 208-213.
- 106.** Saunders, F.M. Production of Liquid Alum from Aluminum-Anodizing Sludges / Saunders, F.M., Harmon, C.B. // Water Science and Technology, - 17, - No. 4-5, - 1985. – P. 541-550.
- 107.** Osborne, B.W., Use of Primary Dross from the Aluminum Industry for Manufacturing Aluminum Sulfate, 3rd International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials Proceedings on the TMS Fall Meeting 1995. Minerals, Metals & Materials Soc (TMS), Warrendale, PA, USA, 947 – 954, 1995.

- 108.** Mohamed, M.A. Optimization of Extraction of Aluminum Sulfate and Ammonium Aluminum Sulfate Alums from Aluminum Dross Tailing / Mohamed, M. A., Kassim, M.E., El- Katatny, E.A. // Journal of Materials Research, - V. 13, 4, - 1998. – P. 1075-1083.
- 109.** Saunders, F.M., Innovative Treatment of Aluminum Anodizing Wastes for Recovery of Aluminum, Aluminum Technology '86', Proceedings of International Conference, Institute of Metals, London, England, - 1986. – P. 83-90.
- 110.** Paunswad, T. Aluminum Recovery from Industrial Aluminum Sludges / Paunswad, T., Chamnan, P. // Water Supply, - V.10, 4, - 1992. – P. 159-166.
- 111.** Bakr, M.Y. Production of coagulants and coagulant Aids Locally / Bakr, M. Y., Mitwally, H.H., Al-abd, M.A., El-Adawy, M.S., Abdel-Majid, M.H., Zatout, A.A., Hamouda, A.A. // Project Submitted for Academy of Scientific Research and Technology, Egypt, - 1977.
- 112.** Khalil, N.M. Refractory aspects of Egyptian alum-waste material / Ceramics International. – V. 27. – Issue 6. – 2001. – P. 695-700. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(01\)00022-0](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(01)00022-0).
- 113.** Shimko, I.G. Regeneration of Coagulant from Aluminum Hydroxide Containing Precipitates / Shimko, I. G, Chernetskii, E.K., Gens, A.M., Biryukova, N.I. // Fibre Chemistry. – V. 18. – 1986. – P. 326-328.
- 114.** Eisele, J.A. Producing alumina from clay by the hydrochloric acid process, a bench-scale study / J.A. Eisele // United States, Bureau of Mines. Report of Investigations: - 8476, - 1980. – 23 p.
- 115.** Eisele, J.A. Bench-scale studies to recover alumina from clay by a hydrochloric acid process / J.A. Eisele, D.J. Bauer, D.E. Shanks // Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1983. – V. 22 (1). – P. 105-110.
- 116.** Bremner, P.R. Aluminum extraction from anorthosite by leaching with hydrochloric acid and fluoride / P.R. Bremner, J.A. Eisele, D.J. Bauer // United States, Bureau of Mines. Report of Investigations: - 8694, - 1982. – 7 p.

- 117.** Aglietti, E.F. Alumina extraction from northeastern red soils of Argentina / E.F. Aglietti, E.L. Tavani, P.H. Tedesco, J.M. Porto Lopez // *Hydrometallurgy*. – V. 17. – Issue 2. – 1987. – P. 167-176. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(87\)90050-8](https://doi.org/10.1016/0304-386X(87)90050-8).
- 118.** Livingston, W.R. The use of coal spoils as feed materials for alumina recovery by acid-leaching routes. 1. The suitability and variability of the feed materials / W.R. Livingston, D.A. Rogers, R.J. Chapman, N.T. Bailey // *Hydrometallurgy*. – V. 10. – Issue 1. – 1983. – P. 79-96. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(83\)90079-8](https://doi.org/10.1016/0304-386X(83)90079-8).
- 119.** Livingston, W.R. The use of coal spoils as feed materials for alumina recovery by acid-leaching routes. 2. The effect of the calcination conditions on the leaching properties of the colliery spoil / W.R. Livingston, D.A. Rogers, R.J. Chapman, A.G. Gregory, N.T. Bailey // *Hydrometallurgy*. – Volume 10. – Issue 1. – 1983. – P. 97-109. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(83\)90080-4](https://doi.org/10.1016/0304-386X(83)90080-4).
- 120.** Livingston, W.R. The use of coal spoils as feed materials for alumina recovery by acid-leaching routes. 3. The effect of the leaching conditions on the extraction of aluminium and iron from a fluidised bed ash / W.R. Livingston, D.A. Rogers, R.J. Chapman, N.T. Bailey // *Hydrometallurgy*. – Volume 13. – Issue 3. – 1985. – P. 283-291. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(85\)90017-9](https://doi.org/10.1016/0304-386X(85)90017-9).
- 121.** Bailey, N.T. The use of coal spoils as feed materials for alumina recovery by acid-leaching routes. V. The effect of fluoride additions on the extraction of aluminium with hydrochloric acid / N.T. Bailey, R.J. Chapman // *Hydrometallurgy*. – 1987. – V. 18 (3). – P. 337-350.
- 122.** Mahi, P. The use of coal spoils as feed materials for alumina recovery by acidleaching routes. 4. The extraction of iron from aluminiferous solutions with amines, in particular alamine 336 / P. Mahi, N.T. Bailey // *Hydrometallurgy*. – 1985. – V. 13 (3). – P. 293-304.
- 123.** Mahi, P. Extraction of iron from aluminiferous chloride leach solutions by alamine 336/ P. Mahi, N.T. Bailey // *Chemistry and Industry (London)*. – 1984. – V. 1. – P. 18-21.

- 124.** Robin, A. Corrosion behavior of niobium, tantalum and their alloys in hot hydrochloric and phosphoric acid solutions / A. Robin, J.L. Rosa // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2000. V.18 (1). P.13-21.
- 125.** Asselin, E. Corrosion of niobium in sulphuric and hydrochloric acid solutions at 75 and 95 °C / E. Asselin, T.M. Ahmed, A. Alfantazi // Corrosion Science. – 2007. V. 49 (2). P.694-710.
- 126.** We are developing a new innovative process for environmentally friendly extraction of alumina from anorthosite with low waste streams and substantial consumption of CO₂ [Электронный ресурс] / Nordic Mining ASA. – Режим доступа: <http://www.nordicmining.com/alumina-from-anorthosite/category8.html>
- 127.** High purity alumina (HPA) project [Электронный ресурс] / Altech Chemicals Limited.– Режим доступа: <http://www.altechchemicals.com/high-purity-aluminahpa-project>.
- 128.** Bazin, C. Sequential leaching for the recovery of alumina from a Canadian clay / C. Bazin, K. El-Ouassiti, V. Ouellet // Hydrometallurgy. – 2009. – V. 88 (1-4). – P. 196-201.
- 129.** Game changing technology; extracting all value [Электронный ресурс] / Orbite Technologies Inc. – Режим доступа: <http://www.orbitetech.com/English/technology/the-orbite-process/default.aspx>.
- 130.** Пат. 2471010 РФ, МПК С22В 21/00 Способ извлечения алюминия и железа из глинозёмистых руд / Р. Будро, С. Алекс, Ф. Биазотто; заявитель и патентообладатель Орбит Элюминэ Инк. - №2009147266/02; заявл. 07.05.2008; опубл. 27.12.2012, Бюл. № 36. – 16 с.
- 131.** Пат. 2510365 РФ, МПК С01F7/02, В09В3/00 Способ получения металлургического глинозёма с применением летучей золы, образующейся в кипящем слое / Чжаохуа Го, Цуньди Эй, Пэйпин Чжан, Цзяньго Хань, Цзюньчжоу Чи, Яньбинь Сунь, Исинь Чжао; заявитель и патентообладатель Чайна Шэньхуа Энерджи Компани Лимитед. - №2012144553/02; заявл. 27.04.2011; опубл. 27.03.2014, Бюл. № 9. – 21 с.

- 132.** Дубчак, Р.В. Основные направления научно-исследовательских работ в производстве глинозёма и алюминия за рубежом. – М.: Цветметинформация. – 1975. – Ч.2. – 54 с.
- 133.** Фурман, А.А. Основы химии и технологии безводных хлоридов / А.А. Фурман, Б.Г. Рабовский. – М.: Химия. – 1970. – 256 с.
- 134.** Фурман, А.А. Неорганические хлориды: химия и технология / А.А. Фурман. – М.: Химия. – 1980. – 416 с.
- 135.** Фурман, А.А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие вещества / А.А. Фурман. – М.: Химия. – 1976. – 86 с.
- 136.** Назаров, Ю.Н. Состояние и перспективы развития хлорной металлургии / Ю.Н. Назаров, В.А. Крохин // Цветные металлы. – 1981. – №9. – С. 68-70.
- 137.** Безукладников, А.Б. Исследование хлорирования североонежского боксита / А.Б. Безукладников, Л.Д. Штилерман, М.Г. Романовская // Производство магния. – Л.: ВАМИ. – 1979. – № 104. – С. 49-55.
- 138.** Безукладников, А.Б. Зависимость скорости хлорирования североонежского боксита от состава хлорирующего газа / А.Б. Безукладников, Л.Д. Штилерман, М.Г. Романовская // Производство магния. – Л.: ВАМИ. – 1979. – № 104. – С. 57-60.
- 139.** Зотикова, А.Н. Селективное хлорирование бокситов смесью хлора и четыреххлористого кремния / А.Н. Зотикова, В.Г. Винкельберг, Л.М. Павлова, К.П. Лиенина // Производство магния. – Л.: ВАМИ. – 1979. – № 104. – С. 62-64.
- 140.** Ступина, А.М. Исследование хлорирования гранулированного глинозёмсодержащего сырья / А.М. Ступина, В.И. Муклиев, А.Б. Безукладников // Цветные металлы. – 1982. – №6. – С. 62-65.
- 141.** Звиададзе, Г.Н. Получение алюминия из минеральной части углистой породы Экибастуза / Г.Н. Звиададзе, Ю.А. Лайнер, Т.Н. Ветчинкина [и др.] // Комплексное использование минерального сырья. – 1980. – №3. – С. 27-33.

- 142.** Байтенов, Н.А. Исследование экибастузской золы и её подготовка к хлорированию / Н.А. Байтенов, Г.В. Мурзаева, М.Д. Кожназарова, В.И. Антонюк // Комплексное использование минерального сырья. – 1981. – №8. – С. 28-31.
- 143.** Байтенов, Н.А. О кинетике и механизме хлорирования экибастузской золы / Н.А. Байтенов, Г.В. Мурзаева, М.Д. Кожназарова, В.И. Антонюк // Комплексное использование минерального сырья. – 1982. – №1. – С. 15-19.
- 144.** Ветчинкина, Т.Н. О селективном хлорировании углистой породы Экибастузского месторождения / Т.Н. Ветчинкина, Ю.А. Лайнер // Комплексное использование минерального сырья. – 1984. – №5. – С. 25-29.
- 145.** Landsberg Arne. Aluminum recovery from domestic clay // Mining Technol. and Polycy. Issues Sess. pap. mining conw. a new mining Congr. Phoenix. – 1984 (РЖМет. 1987).
- 146.** Сажин, В.С. Новые гидрохимические способы комплексной переработки алюмосиликатов и высококремнистых бокситов / В.С. Сажин // М.: Metallургия. – 1988. – 213 с.
- 147.** Равич, Б.М. Комплексное использование сырья и отходов / Б.М. Равич, В.П. Окладников, В.Н. Лыгач [и др.]. – М.: Химия. – 1988. – 288 с.
- 148.** Китлер, И.Н. Нефелины – комплексное сырье алюминиевой промышленности / Китлер И.Н., Лайнер Ю.А. // М.: Наука. – 1962. – 237 с.
- 149.** Ни, Л.П. Комбинированные способы переработки низкокачественного алюминиевого сырья / Л.П. Ни, В.Л. Райзман // Алма-Ата: Наука. – 1988. – 256 с.
- 150.** Сажин, В.С. Разложение альбита и микроклина в растворах едкого калия / В.С. Сажин, В.Е. Денисович, А.И. Волковская // Украинский химический журнал. – 1965. – №6. – С. 564-567.
- 151.** Плыгунов, А.С. Исследование минералогического состава бокситов высокопольского месторождения и их шламов после серноокислотного выщелачивания / А.С. Плыгунов, А.К. Запольский, Х. Сафиев, А.И. Волковская // Украинский химический журнал. – 1976. – Т.42. – Вып. 5. – С. 485-493.

- 152.** Коннов, Л.П. Нефелиновое сырьё Средней Азии: Нефелиновое сырьё / Л.П. Коннов // М.: Наука. – 1978. – С. 110-115.
- 153.** Морозов, И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов / И.С. Морозов // М.: Наука. – 1966. – 253 с.
- 154.** Мухачев, В.М. Способ хлорирования оксидных руд / В.М. Мухачев // БИ. – 1960. – №7.
- 155.** А.с. 127500 (СССР). Способ очистки высококремнистого глинозёмсодержащего сырья от железа / А.А. Мантанян, В.А. Мартиросян, Н.У. Вардесерян, А.В. Запросян. - Оpubл. в Б.И., 1986, №45.
- 156.** А.с. 1081124 (СССР). Способ очистки алюминиевых руд от железа / М.Д. Кантемиров, В.С. Коган, А.С. Басов, О.В. Эстерло. - Оpubл. в Б.И., 1984, №11.
- 157.** Пат. 351478 (Швейцария). Способ восстановления хлоридов алюминия и железа / Шерад Джин. - Оpubл. 30.11.83. МКИ С 21 В 15/00, С 22 В 21/01/. (РЖМет, 1984. 8Г113).
- 158.** А.с. 1161467 (СССР). Способ получения глинозёма из высококремнистого алюминийсодержащего сырья / Л.Г. Романов, Г.О. Малыбаева, С.С. Нуркеев, - Оpubл. в Б.И., 1985, №22.
- 159.** Баранова, Л.С. Электрохимический способ получения алюминия из его хлорида / Л.С. Баранова, И.И. Ануфриева, З.Н. Балашова // Цветная металлургия. Бюл. Ин-та «Цвегметинформация». – 1976. – №18. – С. 28-32.
- 160.** Резниченко, В.А. Структурные превращения при хлорировании глинозёма / В.А. Резниченко, Б.А. Симановский // Цветные металлы. – 1989. – №1. – С. 65-66.
- 161.** Резниченко, В.А. Структурные превращения при хлорировании глинозёма / В.А. Резниченко, Б.А. Симановский // Комплексное использование минерального сырья. – Алма-Ата. – 1988. – №6. – С. 71-74.
- 162.** Мирзоев, Б. Хлорирование нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикской ССР / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А.К. Запольский, У. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья. – Алма-Ата. – 1986. – №8. – С. 40-42.

- 163.** Азизов, Б.С. Термодинамический анализ процесса хлорирования оксидов, входящих в состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Б.С. Азизов, Х. Сафиев, Б. Мирзоев // XVII научно-отчётная конференция преподавателей: Тезисы докладов. – Душанбе. – 1989. – С. 64.
- 164.** Мирзоев, Б. Термодинамический анализ процесса хлорирования минералов, входящих в состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, Б.С. Азизов // Известия АН Республики Таджикистан. – 1992. – №1. – С. 64-66.
- 165.** Мирсаидов, У.М. Особенности процесса хлорного разложения бор- и алюмосиликатных руд / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов, Х.С. Сафиев // Душанбе: Дониш. – 2013. – 78 с.
- 166.** А.с. 1521718 (СССР). Способ очистки низкокачественного глинозёмсодержащего сырья от железа / Х. Сафиев., Б. Мирзоев, А.К. Запольский, У. Мирсаидов. - Оpubл. в Б.И., 1989, №42.
- 167.** Мирзоев, Б. Очистка нефелиновых сиенитов от железа термообработкой его газообразным хлором и природным газом / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А.К. Запольский, С.И. Ильина // Информационный листок ТаджикНИИТИ, -№90-211, - 1990, сер. 61.01.91.
- 168.** Ас. 1668300 (СССР). Способ переработки низкокачественного глинозёмсодержащего сырья / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А.К. Запольский, У. Мирсаидов. - Оpubл. в Б.И., -1991, -№29.
- 169.** Мирзоев, Б. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов Таджикистана / Б. Мирзоев, Х. Сафиев // Материалы конференции молодых учёных АН ТаджССР. – Душанбе, - 1987. – С. 21.
- 170.** Мирзоев, Б. Применение кинетического уравнения Дроздова-Ротиняна для процесса хлорирования алюминийсодержащего сырья / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, Б.С. Азизов // XVII научно-отчётная конференция преподавателей: Тезисы докладов. – Душанбе, - 1989.4.1. – С. 77.
- 171.** Сафиев, Х. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикской ССР / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, А.К.

Запольский, У. Мирсаидов // Доклады АН ТаджССР. – 1989. – Т.32. - №8. – С. 536-540.

172. Сафиев, Х. Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, К. Рахимов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим. и геол. наук. – 1995. – №3. – С. 69-71.

173. Сафиев, Х. Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, У. Мирсаидов // Научная конференция, посвящённая памяти акад. И.У. Нуманова: Тезисы докладов. – Душанбе. – 1994. – С. 31.

174. Шарипов, А. Изучение процессов хлорирования нефелинов / А. Шарипов, Х. Сафиев, Ибраим Сори Я., И. Сохибов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1994. – Т.37. – №7-8. – С. 20-23.

175. Сафиев, Х. Хлорирование нефелиновых сиенитов в присутствии серы / Х. Сафиев, А. Шарипов, Ибраим Сори Я., И. Сохибов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1994. – Т.37. – №7-8. – С. 16-20.

176. Ибраим Сори Янсанс. Изучение свойств смеси хлоридов металлов, применяемых при электролизе алюминия / Ибраим Сори Янсанс, А. Бадалов, М. Икрамов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1994. – Т. 37. – №7-8. – С. 32-35.

177. Назаров, Ш.Б. Отходы производства – сырье для получения коагулянтов / Ш.Б. Назаров, А.К. Запольский, Х. Сафиев, У. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1992. – Т. 35. – №9-10. – С. 448-450.

178. Yao, Z.T. A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China / Z.T. Yao, M.S. Xia, P.K. Sarker, T. Chen // Fuel. – 2014. – V. 120. – P. 74-85.

179. Китай добился успеха в производстве глинозема из угольной золы [Электронный ресурс] / Информационно-аналитический центр «Минерал», 14.01.2009. – Режим доступа: <http://www.mineral.ru/News/35022.html>.

- 180.** Datang International Produces 110,000 Tonnes of Alumina Annually Using Coal Ash [Электронный ресурс] / Shanghai Metals Market, 14.04.2015. - Режим доступа: <https://news.metal.com/newscontent/100071664/Newssummary:-Datang-International-Produces-110000-Tonnes-of-Alumina-Annually-Using-Coal-Ash/>.
- 181.** Wang, R.-C. Thermodynamics and kinetics of alumina extraction from fly ash using an ammonium hydrogen sulfate roasting method / R.-C. Wang, Y.-C. Zhai, Z.Q. Ning // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2014. – V. 21 (2). – P. 144-149.
- 182.** Yin, R. Metallurgical Process Engineering / R. Yin. - Beijing: Metallurgical Industry Press and Springer. – 2011. – 328 p.
- 183.** Thiansem, S Quality Improvement of Lampang Clay for Porcelain Bodies / S. Thiansem, W. Schulle, K. Kaew-kam-nerd, P. Thavornytikarn, S. Phanichphant // ScienceAsia. – 2002. – V. 28. – P. 145-152.
- 184.** Numluk, P Sulfuric Acid and Ammonium Sulfate Leaching of Alumina from Lampang Clay / P. Numluk, A. Chaisena // E-Journal of Chemistry. – 2012. – V. 28 (3). – P. 1364-1372.
- 185.** Ellis, R.J. Evaluation of hyperspectral remote sensing as a means of environmental monitoring in the St. Austell China clay (kaolin) region, Cornwall, UK / R.J. Ellis, P.W. Scott // Remote Sensing of Environment. – 2004. – V. 93. – P. 118-130.
- 186.** Fouda, M.F.R. Characterization of Products of Interaction between Kaolin Ore and Ammonium Sulphate / M.F.R. Fouda, R.S. Amin, M.M. Abd-Elzaher // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 1993. – V. 56 (2). – P. 195-202.
- 187.** Nagaishi, T. Reaction of Ammonium Sulphate with Aluminium Oxide / T. Nagaishi, S. Ishiyama, J. Yoshimura, M. Matsumoto, S. Yoshinaga // Journal of Thermal Analysis. – 1982. – V. 23 (1-2). – P. 201-207.
- 188.** Colina, F.G. High-Temperature Reaction of Kaolin with Ammonium Sulfate / F.G. Colina, M.N. Abellan, I. Caballero // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2006. – V. 45 (2). – P. 495-502.

- 189.** Pysiak, J. Thermal dissociation of basic aluminium ammonium sulfate in vacuum - Part I. Stages of decomposition // J. Pysiak, B. Pacewska // Journal of Thermal Analysis. – 1980. – V. 19 (1). – P. 79-88.
- 190.** Rakotomaria, E. Valorisation chimique du kaolin dans le traitement des eaux: Préparation de nouveaux coagulants minéraux | [Chemical promotion of the kaolin in water treatment: Preparation of new coagulant minerals Etienne Rakotomaria] / E. Rakotomaria, M.H. Ratsimba, P. Rakotomamonjy // Revue des Sciences de l'Eau. – 2011. – V. 24 (4). – P. 437-448.
- 191.** Li, L. Extracting Alumina from Low Grade Bauxite with Ammonium Bisulfate Leaching / L. Li, Y. Wu, Y. Liu // Light Metals. – 2014. – P. 131-134.
- 192.** Кашцев, И.Д. Новые возможности кислотного способа получения оксида алюминия / И.Д. Кашцев, К.Г. Земляной, А.В. Доронин, Е.Ю. Козловских // Новые огнеупоры. – 2014. – № 4. – С. 6-12.
- 193.** Пат. 2519945 Российская федерация, МПК C01C1/24. Способ производства гидросульфата аммония / А.В. Доронин; заявитель и патентообладатель Доронин Андрей Вилорьевич. - № 2012105220/04 от 14.02.2012; опубли. 20.06.2014, Бюл. №17. - 5 с.
- 194.** Сафиев, Х.С. Кислотное разложение предварительно обожженных каолиновых глин Таджикистана / Сафиев Х.С. Бобоев Х.Э., Гайдаенко Н.В. и др. // Докл. АН Респ. Таджикистан. – 1995. – Т.38. – №5-6. – С. 67-70.
- 195.** Запольский, А.К. Сернокислотное разложение нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Запольский А.К., Мирзоев Б., Сафиев Х.С. // Докл. АН Респ. Таджикистан. – 1984. – Т.27. – №11. – С. 655-658.
- 196.** Саттарова, М.А. Физико-химическое исследование продуктов солянокислотного разложения нефелиновых сиенитов Турпи / Саттарова М.А., Таджибаев Г., Сафиев Х.С., Мирзоев Б. // Комплексное использование минерального сырья. – 1992. – №4. – С. 51-55.
- 197.** Мирзоев, Б. Опытные-заводские испытания кислотной переработки нефелиновых сиенитов / Мирзоев Б., Сафиев Х.С., Мирсаидов У.М., Шарипов

А. // Изв. АН ТаджССР. Сер. физ.-мат., хим. и геол. наук, - 1992. – №1. – С. 64-66.

198. Сафиев, Х. Солянокислотное разложение нефелиновых сиенитов / Сафиев Х., Мирзоев Б., Рахимов К., Мирсаидов У.М. // Изв. АН ТаджССР. Сер. физ.-мат., хим. и техн. наук, - 1995. – №3. – С. 66-68.

199. Сафиев, Х.С Солянокислотное разложение минералов нефелинового сиенита Турпи / Сафиев Х.С, Мирзоев Б., Рахимов К., Мирсаидов У.М. // Докл. АН Респ. Таджикистан, - 1995. – Т.38. – №5-6. – С. 52-56.

200. Патент №298 ТЈ (Таджикистан). Способ переработки глинозёмсодержащего сырья / Ш.Б.Назаров, Запольский А.К., Мирсаидов У.М., Сафиев Х.С., Рузиева Д.Р., Амиров О.Х., – Оpubл. в Б.И., 1998, №12.

201. Рузиева, Д.Д. Рентгенофазовый анализ нефелиновых сиенитов Турпи и продуктов их кислотного разложения / Рузиева Д.Д., Амиров О.Х., Назаров Ш.Б. // Деп. в НИИ Центре. – Душанбе, - 1999. – №017 (1258). – 6 с.

202. Назаров, Ш.Б. Новый способ получения глинозёма / Назаров Ш.Б., Амиров О.Х., Рузиева Д.Д., Мирсаидов У.М., Сафиев Х.С. // Докл. АН Респ. Таджикистан, - 1998. – Т.12. – №1-2. – С. 67.

203. Сафиев, Х.С. Метод разложения нефелиновых сиенитов Турпи / Сафиев Х.С., Назаров Ш.Б., Амиров О.Х. // Информационный листок НИИ Центра. – Душанбе, - 2000. – Серия 61.31. – №76.

204. Мирзоев, Б. Хлорное и кислотное разложение нефелиновых сиенитов: Дисс. ... канд. хим. наук. – Душанбе, - 1994. – 124 с.

205. Рузиева, Д.Д. Двухстадийное разложение нефелиновых сиенитов азотной и соляной кислотами: Дисс. ... канд. техн. наук. – Душанбе, - 1999. – 105 с.

206. Амиров, О.Х. Селективное извлечение компонентов нефелиновых сиенитов методом термохимической активации: Дисс. ... канд. техн. наук. – Душанбе, - 1999. – 108 с.

207. Назаров, Ш.Б. Физико-химические основы комплексной переработки высококремнистых алюминиевых руд: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Душанбе, - 2000.

- 208.** Кузнецов, С.И. Физическая химия производства глинозёма по способу Байера / С.И. Кузнецов, В.А. Деревянкин // – М.: Metallurgizdat, - 1964. – 352 с.
- 209.** Лайнер, А.И. Производство глинозёма / А.И. Лайнер, Н.Н. Еремин, Ю.А. Лайнер, И. Певзнер // – М.: Metallurgiya. – 1978. – 344 с.
- 210.** Ни, Л.Н. Физико-химические свойства сырья и продуктов глинозёмного производства / Л.Н. Ни, О.Б. Халяпина // Алма-Ата: Наука, - 1978. – 249 с.
- 211.** Данциг, С.Я. Нефелиновые породы – комплексное алюминиевое сырьё / С.Я. Данциг, Е.Д. Андреева, В.В. Пивоваров [и др.]. // – М.: Недра. – 1988. – 190 с.
- 212.** Абрамов, В.Я. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья (щелочные способы) / В.Я. Абрамов, Г.Д. Стельмаков, И.В. Николаев // – М.: Metallurgiya, - 1985. – 288 с.
- 213.** Малоц, Н.С. Особенности процесса спекания шламовой шихты при производстве глинозёма последовательным способом Байера – спеканием / Н.С. Малоц, А.А. Майер, И.В. Проконов, Г.Г. Поднебесный // Цветные металлы. – 1980. – №11. – С. 57-59.
- 214.** Троицкий, И.А. Metallургия алюминия / И.А. Троицкий, В.А. Железнов // – М.: Metallurgiya. – 1984. – 400 с.
- 215.** Мухленов, И.Н. Основы химической технологии / И.Н. Мухленов, А.Е. Борштейн, Е.С. Тумарина, В.Д. Тамбовцева // – М.: Высшая школа. – 1983. – 335 с.
- 216.** Абрамов, В.Д. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья / В.Д. Абрамов, Г.Д. Стельмаков, И.В. Николаев // – М.: Metallurgiya, - 1986. – 186 с.
- 217.** Абрамов, В.Я. Выщелачивание алюминиевых спёков / В.Я. Абрамов, Н.А. Еремин // – М.: Metallurgiya, - 1976. – 207 с.
- 218.** Райзиян, В.Л. Производство и применение алюмината натрия / В.Л. Райзиян, Ю.К. Власенко, Л.С. Ниссе, Н.В. Синельникова // – М.: ЦНИИ Цветметэкономки и информации, - 1987. – 47 с.

- 219.** Пат. РК № 16642. Способ получения концентрированного алюмината натрия / О.Б. Халяпина, С.Т. Акочушкова, Л.Г. Ни. - 15.12.1994.
- 220.** Смирнов, М.Н., Цимбал, Ф.И. // Цветные металлы. – 1962. – №1. – С. 59-66.
- 221.** Пономарев, В.Д. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов / В.Д. Пономарев, В.С. Сажин, Л.Г. Ни // – М.: Metallurgy, - 1964. – 104 с.
- 222.** Ни, Л.Г. Физикохимия гидрощелочных способов производства глинозёма / Л.Г. Ни, Л.Г. Романов // – Алма-Ата: Наука, - 1975. – 351 с.
- 223.** Пономарев, В.Д., Садаков, Ж., Сажин, В.С. // Известия АН КазССР. Серия металлургии, обогащения огнеупоров. – 1960. – Вып.1. – С.35-46.
- 224.** Азизов, Б.С. Получение щелочного коагулянта из отходов производства алюминия / Б.С. Азизов, У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев // Международная научно-практическая конференция «Градофор-мирующие технологии XXI века»: Тезисы докладов. – Москва, - 2001. – С. 155-156.
- 225.** Назаров, Ш.Б. Использование промышленных отходов при переработке алюминиевого сырья / Ш.Б. Назаров, А.К. Запольский, Х. Сафиев, У.М. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья. – 1992. – №5. – С. 72-75.
- 226.** Мирсаидов, У.М. Научно-практические основы производства алюминия / У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов // Фонус. – Душанбе. – 2001. – №3. – С. 19-24.
- 227.** Абдуллоев, М.М. Технологические основы производства криолитоглинозёмного концентрата из местных сырьевых материалов и отходов производства / М.М. Абдуллоев, Б.С. Азизов, Д.Р. Рузиев [и др.] // Юбилейная научно – практическая конференция, посвященная 40-летию химического факультета ТГНУ и 65-летию д.х.н., профессора Х.М. Якубова, проблеме современной химической науки и образования. – Душанбе, – 1999. – С. 24.

- 228.** Сафиев, Х.С. Физико-химические и технологические основы получения криолит-глинозёмного концентрата из местных сырьевых материалов и отходов алюминиевого производства / Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов, Д.Р. Рузиев [и др.]. // - Деп. В НИИ Центре 09.11.2000 г., №56 (1364), - Душанбе.
- 229.** Мирсаидов, У. Технологические основы получения криолит-глинозёмного концентрата из местных сырьевых материалов и отходов производства алюминия / У. Мирсаидов, Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов [и др.] // Международная научно-практическая конференция «Производство. Технология. Экология»: Сборник трудов. – М., - 2001. – С. 760.
- 230.** Мирсаидов, У. Кинетика процесса спекания производства криолит-глинозёмной смеси из отходов ТадАЗа и местного минерального сырья / У. Мирсаидов, Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов [и др.] // Международная научно-практическая конференция «Производство. Технология. Экология»: Сборник трудов. – М. – 2001. – С. 764.
- 231.** Мирсаидов, У. Физико-химическое исследование термопрокалки криолит-гидраргиллитовой смеси / У. Мирсаидов, Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов [и др.] // Научно-практическая конференция, посвящённая 10-летию Независимости Республики Таджикистан. – Душанбе, - 2001. – С. 6.
- 232.** Сафиев, Х.С. Использование сульфатсодержащих отходов в производстве криолит-, глинозёмсодержащей смеси / Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов, Д.Р. Рузиев, Д. Лангариева // Научно-практическая конференция, посвящённая 10-летию Независимости Республики Таджикистан. – Душанбе, - 2001. – С.12.
- 233.** Азизов, Б.С. Утилизация техногенных минеральных ресурсов отдельных промышленных предприятий Таджикистана / Б.С. Азизов, Д. Лангариева, У.М. Мирсаидов [и др.] // Международная конференция «Горные регионы Центральной Азии. Проблемы устойчивого развития»: Тезисы докладов. – Душанбе, - 1999. – С. 201.
- 234.** Мирсаидов, У. Кинетика выщелачивания спёка / У. Мирсаидов, Б.С. Азизов, Д.Р. Рузиев, Д. Лангариева // Научно-практическая конференция. – Душанбе, Институт химии. – 2001.

- 235.** Мирсаидов, У. Физико-химические и технологические основы получения криолит-глинозёмного концентрата из местных сырьевых материалов и отходов алюминиевого производства / У. Мирсаидов, Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов, Д.Р. Рузиев // Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических и геологических наук. – 2001. – №1. – С. 133-141.
- 236.** Сафиев, Х.С. Получение криолит-глинозёмной смеси из отходов производства алюминия и местного минерального сырья / Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов, Д.Р. Рузиев, Д. Лангариева // Научно-практический семинар «Внедрение разработок учёных Таджикистана в промышленность»: Сборник трудов. – Душанбе, - 2001. – С. 91.
- 237.** Мирсаидов, У. Кинетика процесса термопрокалки производства криолит-глинозёмной смеси из отходов ТадАЗа и местного минерального сырья / У. Мирсаидов, Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов [и др.] // Международная научно-практическая конференция «Производство. Технология. Экология»: Сборник трудов. – М., - 2001. – С. 764-766.
- 238.** Шаймурадов, И.Б. Термодинамические расчёты спекательного способа получения криолит-глинозёмного концентрата из местного алюмофторсодержащего сырья и отходов алюминиевого производства / И.Б. Шаймурадов, Д.Р. Рузиев, Ф.И. Шаймурадов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. – Т. 48. – №8. – С. 76-81.
- 239.** Рузиев, Д.Р. Пути снижения влияния отходов шламового поля Таджикского алюминиевого завода на химический состав подземных вод / Д.Р. Рузиев, Ф.И. Шаймурадов // Региональный научно-практический журнал «Водные ресурсы Центральной Азии». – 2005. – Т. 2. – №2. – С. 105-110.
- 240.** Шерматов, Н.О математическом моделировании технологического процесса получения криолит-глинозёмного концентрата / Н. Шерматов, Д.Р. Рузиев, Ф.И. Шаймурадов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. – Т. 48. – №2. – С. 58-64.
- 241.** Рузиев, Д.Р. Кинетика процесса получения криолит-глинозёмного концентрата из местного минерального сырья и отходов алюминиевого

производства спекательным способом / Д.Р. Рузиев, Ф.И. Шаймурадов, И.Б. Шаймурадов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. – Т. 48. – №2. – С. 65-68.

242. Римкевич, В.С. Исследование процессов комплексной переработки небокситовых руд дальневосточного региона России / В.С. Римкевич, Ю.Н. Маловицкий, Л.П. Демьянова, Ю.А. Воробьев, Р.В. Белов // Тихоокеанская геология. – 2006. – Т. 25. – № 3. – С. 66-74.

243. Rimkevich, V.S. Studying chemical and metallurgical methods of rational processing of aluminosilicate and silicate rocks and technogeneous wastes / V.S. Rimkevich, Yu.N. Malovitskii, L.P. Dem'yanova, T.Yu. Eranskaya, R.V. Belov // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. -2007. -V. 41 (5). - P. 723-729.

244. А.П. Сорокин, А.П. Перспективы комплексного использования неметаллических и горючих полезных ископаемых верхнего и среднего приамурья / А.П. Сорокин, В.С. Римкевич, И.Ф. Савченко, В.В. Пархоцик, Т.В. Артеменко // Горный журнал. – 2007. – № 11. – С. 52-55.

245. А.П. Sorokin, A.P. The enabling technology for recovery of valued components from minerals in the upper and mid amur region / A.P. Sorokin, V.S. Rimkevich, L.P. Dem'yanova, T.V. Artemenko // Journal of Mining Science. – 2009. – V. 45 (3). – P. 295-304.

246. Римкевич, В.С. Прогрессивные технологии комплексной переработки небокситовых руд / В.С. Римкевич, А.А. Пушкин, Ю.Н. Маловицкий, И.В. Гиренко // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2009. – Т. 4. – № 12. – С. 181-188.

247. Rimkevich, V.S. Fluoride Processing of Non-Bauxite Ores / V.S. Rimkevich, A.A. Pushkin, Yu.N. Malovitskii, L.P. Dem'yanova, I.V. Girenko // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2009. – V. 82 (1). – P. 6-11.

248. Rimkevich, V.S. Physicochemical Processes of the Fluoride Processing of Aluminum Ores / V.S. Rimkevich, A.A. Pushkin, Yu.N. Malovitskii, T.Yu. Eranskaya, I.V. Girenko // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2010. – V. 44 (6). – P. 844-852.

- 249.** Пат. 2172718 Российская Федерация, МПК C01F7/50, C22B21/00. Способ получения фторида алюминия / В.Г. Моисеенко, В.С. Римкевич ; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Геонанотехнология». - № 99127177/02; заявл. 28.12.1999; опубл. 27.08.2001.
- 250.** Пат. 2171226 Российская Федерация, МПК C01F7/44. Способ получения глинозема / В.Г. Моисеенко, В.С. Римкевич ; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Геонанотехнология». - № 99127179/12; заявл. 28.12.1999; опубл. 27.07.2001.
- 251.** Пат. 2286947 Российская Федерация, МПК C01B33/18. Способ переработки кремнеземсодержащего сырья / В.С. Римкевич, Ю.Н. Маловицкий, Л.П. Демьянова; заявитель и патентообладатель Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИГиП ДВО РАН). - № 2004110338/15; заявл. 05.04.2004; опубл. 10.11.2006, Бюл. №31. - 6 с.
- 252.** Dem'Yanova, L.P. Properties of amorphous silica generated by the fluoride method / L.P. Dem'Yanova, A. Tressaud, J.-Y. Buzare, C. Martineau, C. Legein, Yu.N. Malovitskii, V.S. Rimkevich // *Inorganic Materials*. – 2009. – V. 45 (2). – P. 151-156.
- 253.** Еранская, Т.Ю. Аппаратурное оформление химико-металлургического способа получения глинозема и кремнезема из небокситовых руд / Т.Ю. Еранская, В.С. Римкевич, Ю.Н. Маловицкий // *Химическая технология*. – 2010. – Т. 11. – № 7. – С. 443-448.
- 254.** Римкевич, В.С. Разработка гидрохимического метода обогащения зольных техногенных отходов предприятий теплоэнергетики / В.С. Римкевич, А.А. Пушкин, И.В. Гиренко // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – № 2-23. – С. 5156-5160.
- 255.** Демьянова, Л.П. Свойства аморфного кремнезема, полученного фторидным методом / Л.П. Демьянова, А. Трессо, Ж.Ю. Бюзаре, Ш. Мартино, К. Лежбен, Ю.Н. Маловицкий, В.С. Римкевич // *Перспективные материалы*. – 2009. – Т. 45. – № 2. – С. 188-193.

- 256.** Римкевич, В.С. Фторидный метод получения наночастиц аморфного кремнезема из кремнеземсодержащего сырья / В.С, Римкевич, А.А. Пушкин, И.В. Гиренко // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – № 2-27. – С. 6055-6060.
- 257.** Rimkevich, V.S. Synthesis and properties of amorphous SiO₂ nanoparticles / V.S. Rimkevich, A.A. Pushkin, I.V. Girenko // *Inorganic Materials*. – 2012. – V. 48 (4). – P. 355-360.
- 258.** Римкевич, В.С. Комплексная переработка угольной золы ТЭЦ / В.С, Римкевич, А.А. Пушкин, О.В. Чурушова // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. – 2015. – № 6. – С. 250-259.
- 259.** Римкевич, В.С. Перспективы комплексной переработки высококремнистых техногенных отходов тепловых электростанций / В.С, Римкевич, А.А. Пушкин, И.В. Гиренко // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. – 2015. – Т. 17. – № 5. – С. 304-309.
- 260.** Тураева З.С., Назаров Б.Ш., Назаров Ш.Б., Азимов Д.С. Получение криолита из сульфата алюминия. Передовые технологии и материалы будущего: Сборник статей IV Международной научно-технической конференции, В 3-х томах, Минск, 09 декабря 2021 года, Том 2, Минск: Белорусский государственный технологический университет. - 2021. -С. 6-11.
- 261.** Пат. 2317256 Российская Федерация, МПК С01F7/54. Способ получения криолита из алюминийсодержащего рудного сырья / Адрышев А.К., Борсук А.Н., Кошелев А.Б., Куимов Д.В., Подойникова О.П., Романов В.А., Самойлов В.И., Синельников Е.С.; Республиканское государственное казенное предприятие «Восточно-Казахстанский государственный технический Университет им. Д. Серикбаева Министерства образования и науки Республики Казахстан». - № 2006129071/15; заявл. 10.08.2006; опубл. 20.02.2008. Бюл. № 5. - 7 с.
- 262.** Валиев, Ю.Я. Физико-химический анализ минерального сырья месторождения Зидди / Валиев Ю.Я., Сафиев Х., Бобоев Х.Э., Маджидов Т.С.,

Раджабова Дж.А. // Изв. АН РТ. Отд-ние физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2016. – №2 (163). – С. 88-93.

263. Аскарлов, М.К. Технологические испытания глинистого минерального сырья Зиддинского месторождения в производстве огнеупорной продукции на ГУП «ТАЛКО» / Аскарлов М.К., Валиев Ю.Я., Бердиев М., Сафиев Х., Асоев А.Дж. // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Комплексная переработка местного сырья и промышленных отходов». – Душанбе, 6-7 декабря. – 2013. – С. 26-30.

264. Ёров, З.Ё. Минерально – сырьевая база химико – металлургической промышленности Таджикистана / З.Ё. Ёров, Ш.О. Кабирлов, А. Муродиён, Н.М. Сироджев. // Душанбе. – 2012. – Отп. в «Мега Басым». – Стамбул. – Турция. – 416с.

265. Позин, М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). – ч. 2. – Изд. 4-е. испр. Л. Изд. «Химия». – 1974. – 768 с.

266. Гузь, С.Ю. Производство криолита, фтористого алюминия и фтористого натрия / Гузь С.Ю., Барановская Р.Г. // М.: Металлургия. – 1964. – 238 с.

267. Bingbing Wan. Synthesis of Cryolite (Na_3AlF_6) from Secondary Aluminum Dross Generated in the Aluminum Recycling Process / Bingbing Wan, Wenfang Li, Wanting Sun, Fangfang Liu, Bin Chen, Shiyao Xu, Weiping Chen, Aihua Yi. // Materials. - 2020. - 13. - 3871. – P.1-19. DOI:<https://doi.org/10.3390/ma13173871>

268. Сафиев, Х. Физико-химические аспекты технологии получения криолита, используемого для производства алюминия, гидрохимическим способом с использованием поваренной соли / Сафиев Х., Наимов Н.А., Рузиев Д.Р., Ахмадшоев И.Ш., Джуракулов А.М., Муродиён А., Немчинова Н.В. // iPolytech Journal. – 2022. – 26 (2). – С. 348-356. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2022-2-348-356>

269. Сушков, А.И. Металлургия алюминия / Сушков А.И., Троицкий И.А. // М.: «Металлургия». – 1965. – С. 421-425.

- 270.** Мирсаидов, У.М. Переработка алюмосиликатных руд Таджикистана спекательными методами / Душанбе. - «Дониш». – 2021. – 76 с.
- 271.** Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка аргиллитов и каолиновых глин Таджикистана / Мирсаидов У.М., Мирзоев Д.Х., Бобоев Х.Э. // Душанбе. - «Дониш». – 2016. – 92 с.
- 272.** Логинова, И.В. Производство глинозема и экономические расчеты в цветной металлургии / Логинова И.В., Шопперт А.А., Рогожников Д.А., Кырчиков А.В. // Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ. – 2016. – 253 с.
- 273.** Килимник, А.Б. Синтез смесей нанодисперсных порошков оксидов никеля и железа на переменном синусоидальном токе / Килимник А.Б., Никифорова Е.Ю. // Вестник ТГТУ. – 2012. – Том 18. – № 3. – С. 703-709.
- 274.** Ильин, А.П. Разработка катализаторов для процесса среднетемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака / Ильин А. П., Ильин А.А., Смирнов Н.Н. // Рос.хим. журн., - 2006. – Т. 50. – № 3. – С. 84-93.
- 275.** Ильин, А.А. Механохимическое окисление порошка металлического железа / Ильин А.А., Ильин А.П., Курочкин В.Ю., Смирнов Н.Н., Флегонтова Ю.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -2008. -Т. 51. -Вып. 3. - С.33-36.
- 276.** Тагандурдыева, Н. Получение гидроксида алюминия – байерита методом осаждения / Тагандурдыева Н., Нараев В.Н., Постнов А.Ю., Мальцева Н.В. // Известия СПбГТИ(ТУ). - №53 (79). – 2020. – С. 17-22. DOI:[10.36807/1998-9849-2020-53-79-17-22](https://doi.org/10.36807/1998-9849-2020-53-79-17-22).
- 277.** Кошанова, Б.Т. Получение буркеита из сульфатных солей Узбекистана / Кошанова Б.Т. и др. // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн., - 2018. -№ 12(57). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/6742>.
- 278.** Wang, L.S. Recovery of fluorine from bastnasite as synthetic cryolite by-product / Wang, L.S.; Wang, C.M.; Yu, Y.; Huang, X.W.; Long, Z.Q.; Hou, Y.K.; Cui, D.L. // J. Hazard. Mater. – 2012. – 209. – P. 77-83.
- 279.** Зайцев, В.А. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья / Зайцев В.А., Новиков А.А., Родин В.И. // М. Химия, - 1972. – 246 с.

- 280.** Шаяхметов, Д.И. Переработка фторокремниевой кислоты с получением фторида натрия / Д.И. Шаяхметов, А.Г. Мустафин, Т.В. Шарипов. // Башкирский химический журнал. – 2013. – Том 20. - № 2. – С.12-15.
- 281.** Ходжамкулов, С.З. Получение силиката и фторида натрия гидролизом кремнефторида натрия, выделенного из экстракционной фосфорной кислоты / Ходжамкулов С.З. [и др.]. // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. – 2020. – № 2(71). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/8863>.
- 282.** Логинов, О.Н. Криолитовое отношение – важный технологический параметр работы алюминиевых электролизеров / Логинов, О.Н. Немчинова, Н.В. // Молодёжный вестник ИрГТУ. – Том 12. – №2. – 2022. – С. 423-429.
- 283.** Chen, J.Y. Fluoride recovery from spent fluoride etching solution through crystallization of Na_3AlF_6 (synthetic cryolite) / Chen, J.Y.; Lin, C.W.; Lin, P.H.; Li, C.W.; Liang, Y.M.; Liu, J.C.; Chen, S.S. // Sep. Purif. Technol.- 2014. – 137. – P. 53-58.
- 284.** Thomas Dahlke. Production of HF from H_2SiF_6 / Thomas Dahlke, Olivier Ruffiner, Roderick Cant // Procedia Engineering. – Volume 138. – 2016. – P. 231-239. ISSN 1877-7058, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.02.080>.
- 285.** Technical Report No. 26, Mineral Fertilizer Production and the environment: Part 1: The fertilizer Industry's Manufacturing processes and environmental issues, United Nations Publication.
- 286.** Se-Won Kim. Production of Fluorosilicic Acid from Phosphoric Acid Slurry of a Fertilizer Manufacturing Plant / Se-Won Kim, Woo-Kyun Moon, Hung-Suck Park // Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society. – 13(2). – February 2012. DOI:10.5762/KAIS.2012.13.2.926.
- 287.** Юлдашев, Х. Методы получения гексафторсиликата натрия из отходящих газов производства фосфорных удобрений (обзор) / Юлдашев Х., Жураев А., Рахмонов О. // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. – 2020. - № 8(77). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/10648>

- 288.** Шарипов, Т.В. Переработка фосфоритов Каратау в гексафторосиликат натрия: дис. канд. тех. наук: 05.17.01 / Башкирский государственный университет. – Уфа. – 2014. – 178 с.
- 289.** Dreveton, A., Manufacture of Aluminum Fluoride of High Density and Anhydrous Hydrofluoric Acid from Fluosilicic Acid / *Procedia Engineering*. – 46. – 2012. – P. 255-265.
- 290.** Туманов, В.В. Проблема переработки кремнефтористоводородной кислоты на базовые фторсодержащие продукты / В.В.Туманов, С.В.Островский, А.Г.Старостин // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2017. – № 1. – С. 138-148.
- 291.** Мызовская, Т.И. Повышение качества фторсиликата натрия / Т.И. Мызовская, С.Р. Масакбаева // Наука и техника Казахстана. ISSN 1680-9165. - № 4, - 2020. <https://doi.org/10.48081/UGRM6297>
- 292.** Arianpour, F. Characterization and Properties of Sodium Hexa-Fluorosilicate and its Potential Application in the Production of Sodium Fluoride / Arianpour, F., Arianpour, A.Ç. & Aali, B. // *Silicon*. – 2020. <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00755-0>
- 293.** Marwan, M. The effect of reaction conditions on the precipitation of sodium hexafluorosilicate produced from waste hexafluorosilicic acid / Marwan M. Batiha, Mohammad Al-Harabsheh. // *Polish Journal of Chemical Technology*. – 13. – 2. – 2011. – P. 23-28. 10.2478/v10026-011-0019-4.
- 294.** Khramov, A.P. Modern views on the composition of anionic oxy-fluoride complexes of aluminium and their rearrangement during the electrolysis of cryolite-alumina melts / Khramov A.P., Shurov N.I. // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2014. – 2014 (8). – P. 581-592. <https://doi.org/10.1134/S0036029514080059>
- 295.** Sergei D. Kirik. NaF-KF-AlF₃ System: Phase Transition in K₂NaAl₃F₁₂ Ternary Fluoride / Sergei D. Kirik, Yulia N. Zaitseva, Darya Yu. Leshok, Alexandr S. Samoilo, Petr S. Dubinin, Igor S. Yakimov, Dmitry A. Simakov and Alexandr O. Gusev. // *Inorganic Chemistry*. – 54 (12). – 2015. – P. 5960-5969.

- 296.** Alexander, S. Structural aspects of the formation of solid solutions in the NaF-KF-AlF₃ system / Alexander S. Samoilo, Yulia N. Zaitseva, Peter S. Dubinin, Oksana E. Piksina, Sergei G. Ruzhnikov, Igor S. Yakimov, Sergei D. Kirik // Journal of Solid-State Chemistry. – 252. – 2017. – P. 1-7.
- 297.** Васюнина, Н.В. Растворимость алюминия в криолитоглиноземных электролитах / Васюнина Н.В. Васюнина И.П. Поляков П.В. Михалев Ю.Г. // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – Том. 52. - № 4. – 2011. – С. 360-363. <https://doi.org/10.3103/S1067821211040122>
- 298.** Ржечицкий, Э.П., Кондратьев В.В. Регенерация фтористых соединений на алюминиевых заводах / Вестник ИрГТУ. серия: Химия и металлургия. - № 2 (49). – 2011. – С. 158-163.
- 299.** Ржечицкий, Э.П. Сульфат натрия при производстве алюминия: проблемы и перспективы / Ржечицкий Э.П., Кондратьев В.В., Шахрай С.Г. // Вестник ИрГТУ. серия: Химия и металлургия. - №8 (55). – 2011. – С. 148-154.
- 300.** Большаков, Л.А. Кристаллизационный сульфат натрия как многоплановый связующий материал / Большаков Л.А., Сосновцев М.Н., Жерлицина О.В. // Вестник приазовского державного техничного университету. – 2006. – Вып. №16. – С. 1-4.
- 301.** Казакова, Е.В. Извлечение марганца из марганцевой руды Улутелякского месторождения путем сульфатизации / Казакова Е.В., Левашова В.И., Майстренко В.Н. // Вестник Башкирского университета. – 2014. – Т. 19. - №1. – С. 45-48.
- 302.** Салимова, П.Т. Физико-химические исследования глинозёмсодержащего сырья мусковит – ставролитовых руд Курговатского месторождения / Салимова П.Т., Валиев Ю.Я., Сафиев А.Х., Рузиев Д.Р. // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. – 2012. - № 1/1(77). – С. 134-138.
- 303.** Наимов, Н.А. Термодинамика процесса переработки каолиновых глин Таджикистана методом сульфатизации / Наимов Н.А., Суяров К.Дж., Аминджони Г., Бобоев Х.Э., Салимова П.Т., Сафиев Х. // ДАН РТ. – Т.61. – 2018. - №11-12. – С. 878-882.

- 304.** Наимов, Н.А. Физико-химические аспекты сульфатизации каолиновых глин Таджикистана / Наимов Н.А., Рузиев Дж.Р., Сафиев А.Х., Бобоев Х.Э., Сафиев Х. // ДАН РТ. – Т.60. – 2017. - №7-8. – С. 356-361.
- 305.** Наимов, Н.А. Комплексная переработка каолиновых глин месторождения «Зидди». / Наимов, Н.А. Рузиева Дж.Р., Аминджони Г., Сафиев А.Х., Бобоев Х.Э., Мухамедиев Н.П., Рафиев Р.С., Сафиев Х. // ДАН РТ. – Т.61. – 2018. - №3. – С. 286-292.
- 306.** Наимов, Н.А. Сульфатизация каолиновых глин месторождения «Зидды» / Н.А.Наимов, Х.Сафиев, Х.Э.Бобоев, Д.Р.Рузиев. // XIV Нумановские чтения «Вклад молодых учёных в развитие химической науки» Республики Таджикистан. Душанбе – 2017 г. – С. 28-29.
- 307.** Наимов, Н.А. Водная обработка сульфатизированного спека каолиновых глин / Н.А.Наимов. Х.Сафиев, Х.Э.Бобоев, Д.Р.Рузиев, Н.П.Мухамедиев // Материалы республиканской научно-практической конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». Душанбе. – 27 октябрь 2017. - С. 48.
- 308.** Малый патент Республики Таджикистан №ТJ 1013. Способ получения неочищенного сульфата алюминия / Кабир Шерали, Наимов Н.А., Сафиев Хайдар, Бобоев Х.Э., Рузиев Дж.Р., Сафиев А.Х., Аминджони Г., Мухамедиев Н.П. // МПК С01F7/74. №1901288; заявл. 11.03.2019; опубл.11.07.2019, Бюл.150, 2019. -3с.
- 309.** Наимов, Н.А. Известково-щелочная обработка сульфатсодержащего раствора, полученного из сульфатизированной каолиновой глины / Н.А.Наимов, А.Х.Сафиев, Х.Э.Бобоев, Г.Аминджони // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», «Году развития туризма и народных ремесел», «140-ой годовщине со дня рождения Героя Таджикистана Садриддина Айни» и «70-ой годовщине со дня создания Таджикского национального университета». Душанбе. – 2018. – С. 670.

- 310.** Наимов, Н.А. Физико-химические аспекты технологии получения коагулянтов из каолиновых глин / Н.А.Наимов, Г.Аминджони, Дж.Р.Рузиев, И.Ш.Ахмадшоев, Х.Сафиев // III международная научно-практическая конференция на тему: «Развитие химической науки и область её использования», посвященной 80-летию памяти д.х.н., член корр. НАНТ-а профессора Кимсанова Бури Хакимовича. – 2021г. – С. 231-236.
- 311.** Naimov, N.A. Physico-chemical and technological aspects of processing kaolin clays of Chashmasang deposit by sulfatization method / Naimov N.A., Safiev H., Mirsaidov U., Rajabzoda N.H., Ruziev J.R. // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. – 2024. – V. 67. – N2. – P. 67-73. DOI: <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246702.6873>
- 312.** Наимов, Н.А. Технология переработки каолиновых глин месторождения «Чашмасанг» способом сульфатизации / Наимов Н.А., Рузиев Дж.Р., Иброхимзода Ф.Д., Аминджони Г. // Материалы 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». Душанбе. – 12-13 мая 2023. – С. 37-39.
- 313.** Наимов, Н.А. Изучение химического и минералогического состава каолиновых глин месторождения «Чашмасанг» / Наимов Н.А., Рузиев Дж.Р., Муродиён А. // там же. – С. 41-43.
- 314.** Наимов, Н.А. Изучение технологических параметров водной обработки сульфатизированного спека каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» / Наимов Н.А., Аминджони Г., Рузиев Дж.Р., Иброхимзода Ф.Д., Сафиев Х. // 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. 41-45.
- 315.** Рузиев, Дж.Р. Комплексная переработка каолиновых глин Таджикистана способом сульфатизации / Рузиев Дж.Р., Наимов Н.А. // Сборник статей республиканской научно-практической конференции «Перспективы развития

инновационных технологий производства неорганических веществ и материалов в условиях глобализации” (с участием зарубежных ученых). Ташкент. – 9-10 ноября 2023 г. – С. 202-204.

316. Наимов, Н.А. Разработка технологии получения байерита из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» Республики Таджикистан / Н.А. Наимов, У. Мирсаидов, Х.А. Мирпочаев, А.А. Аслонов, С.М. Шокаримов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. – 2025. - № 1 (118). - С. 137-151. EDN: GNHQYF [10.18698/1812-3368-2025-1](https://doi.org/10.18698/1812-3368-2025-1).

317. Наимов, Н.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. Мирсаидов, Д.Р. Рузиев, Г. Аминджони, Х. Сафиев // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. – №1 – 2024. – С. 146-155. <https://doi.org/10.62965/tnu.sns.2024.1.13>

318. Малый патент Республики Таджикистан №ТJ 1482. Способ комплексной переработки смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / Раджабзода Н.Х. Мирсаидов У., Наимов Н.А., Муродиён А., Сатторов С.А., Ахмадшоев И.Ш., Аслонов А.А., Шокаримов С.М., Аминджони Г. // МПК C01D 3/02. C03C 3/4, №2301904; заявл. 01.12.2023; зарегистрировано 4.04.2024, Бюл.206, 2024. -4с.

319. Малый патент Республики Таджикистан №ТJ 1319. Способ получения смеси кремнефторида и фторида натрия / Раджабзода Н.Х., Сафиев Х., Мирпочоев Х.А., Муродиён А., Наимов Н.А., Рузиев Дж.Р., Шокаримов С.М., Ахмадшоев И.Ш., Махкамбаев Р.С., Мухамедиев Н.П. // МПК C01B33/10. №2201672; заявл. 28.04.2022; зарегистрировано 21.11.2022, Бюл.189, 2022. -3с.

320. Шокаримов, С.М. Исследование технологии получения смеси кремнефторида и фторида натрия из побочного продукта производства плавиковой кислоты / С.М. Шокаримов, Н.А. Наимов, Д.Р. Рузиев, Рафиев Р.С., Аслонов А.А., Х. Сафиев // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. – № 2. – 2024. – С. 110-123.

321. Сатторов, С.А. Исследование технологии получения фторида натрия и кремнегеля из смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот /

С.А.Сатторов, Н.А.Наимов, У.Мирсаидов, Дж.Р.Рузиев, Г.Аминджони // Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Химическая, биологическая, радиационная и ядерная безопасность: достижения, проблемы и будущие перспективы». Душанбе. – 2023. – С. 182-186.

322. 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.

323. Сатторов, С.А. Технология получения жидкого стекла из аморфного кремнезёма, полученного гидролизом раствора метасиликата натрия / Сатторов С.А., Наимов Н.А., Рафиев Р.С., Мирсаидов У., Шокаримов С.М., Сафиев Х. // 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.

324. Наимов, Н.А. Физико-химические аспекты технологии получения криолита из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» и его опытные испытания / Н.А. Наимов, У.М. 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.

325. Наимов, Н.А. Технология получения криолита из раствора сульфата алюминия, образующегося при сульфатизации каолиновых глин месторождения Чашма-Санг / Н.А.Наимов, У.Мирсаидов, Дж.Р.Рузиев, С.А.Сатторов, Х.А.Мирпочаев // Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Химическая, биологическая, радиационная и ядерная безопасность: достижения, проблемы и будущие перспективы». Душанбе. – 2023. – С. 189-194.

326. Наимов, Н.А. Физико-химические аспекты переработки ставролит-мусковитовых сланцев способом сульфатизации / Наимов Н.А., Аминджони Г., Рузиев Дж.Р., Рафиев Р.С., Бобоев Х.Э., Сафиев Х. // ДАН РТ. – Т. 61. – 2018. - №2. – С. 194-199.

- 327.** Наимов, Н.А. Физико-химические и технологические основы переработки ставролит-мусковитовых сланцев способом сульфатизации / Н.А.Наимов, Х.Э.Бобоев, Г.Аминджони, А.Х.Сафиев, Н.П.Мухамедиев, Дж.Р.Рузиев // Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан». Душанбе. – 2018 г. – С.119-122.
- 328.** Наимов, Н.А. Кинетика процесса сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев Таджикистана / Наимов Н.А., Аминджони Г., Рузиев Дж.Р., Бобоев Х.Э., Салимова П.Т., Сафиев Х. // ДАН РТ. – Т.62. – 2019. - №1-2. – С.104-107.
- 329.** Наимов, Н.А. Исследование процесса щелочной обработки сульфатсодержащего раствора, полученного сульфатизацией мусковит-ставролитовых сланцев / Н.А. Наимов, У.М. Мирсаидов, Г. Аминджони, А.А. Аслонов // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2024. - № 4. – С. 130-136. <http://dx.doi.org/10.17213/1560-3644-2024-4-130-136>.
- 330.** Аминджони, Г. Физико-химические исследования процесса карбонизации тетрагидроксоалюмината натрия, полученного при щелочной обработке сульфатсодержащего раствора / Г.Аминджони, Н.А.Наимов // Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников и студентов ТНУ, посвященной «30-летия Государственной независимости Республики Таджикистан», «110-летию Народного поэта Таджикистана, Героя Таджикистана Мирзо Турсунзаде», «110 лет со дня рождения известного писателя, народного писателя Таджикистана Сотима Улугзода» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)». Душанбе. – 2021г. – С. 865-867.
- 331.** Наимов, Н.А. Физико-химические и технологические основы получения обессеренного криолита из мусковит-ставролитовых сланцев Таджикистана / Н.А. Наимов, У.М. Мирсаидов, Г. Аминджони, К.Ш. Холов // Вестник технологического университета. - 2024. - Т.27. - №11. - С. 84-88, DOI [10.55421/1998-7072_2024_27_11_84](https://doi.org/10.55421/1998-7072_2024_27_11_84).
- 332.** Аминджони, Г. 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. // 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. 23-28.

333. Аминджони, Г. Разработка технологии обогащения мусковит-ставролитовых сланцев Курговадского месторождения флотационным способом / Г.Аминджони, Н.А.Наимов, А.Х.Сафиев, Ш.Б.Назаров, Дж.Р.Рузиев, Х.Сафиев // ДАН РТ. – Том.63. - № 3-4. – 2020. – С. 231-239.

334. Аминджони, Г. Технология обогащения мусковит-ставролитовых сланцев флотационным способом / Г.Аминджони, Х.Сафиев, Н.А.Наимов, Д.Р.Рузиев // Сборник статей республиканской научно-теоретической конференции на тему “Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан”, посвященной 60-летию химического факультета и памяти д.х.н., профессора, академика АН РТ Нуманова Ишанкула Усмановича. – 2020г. – С. 327-331.

335. Аминджони, Г. Термодинамика процесса переработки флотационного мусковитового концентрата методом сульфатизации / Г.Аминджони, Н.А.Наимов, К.Дж.Суяров, Дж.Р.Рузиев, Х.Сафиев // Доклады Национальной академии наук Таджикистана. – Том-64. - №1-2. – 2021. – С. 102-107.

336. Аминджони, Г. Физико-химические аспекты переработки флотационного мусковитового концентрата способом сульфатизации / Г.Аминджони, Н.А.Наимов, Дж.Р.Рузиев, Х.Э. Бобоев, Ш.Б.Назаров, Х.Сафиев. // ДАН РТ. – Том-63. - № 5-6. – 2020. – С. 273-279.

337. Кабир, Ш. Переработка флотационного мусковитового концентрата способом сульфатизации / Ш.Кабир, Х.Сафиев, Г.Аминджони, Н.А.Наимов и др. // Материалы X Всероссийской научно-практической конференции «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов» с международным участием. – Иркутск. – 22-24 апреля 2020 г. – С. 95-98.

- 338.** Евразийский патент № 046776. Способ комплексной переработки глинозёмсодержащих руд сульфатизацией / Раджабзода Н.Х. Сафиев Х., Наимов Н.А., Рузиев Дж.Р., Аминджони Г., Ахмадшоев И.Ш., Сатторов С.А. // ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО». Заяв. №202300012. Под. Заяв. 04.01.2023. дата выдачи 22.04.2024.
- 339.** Наимов Н.А. Технология получения коагулянтов из каолиновых глин месторождения «Зидди» способом сульфатизации // Доклады Национальной академии наук Таджикистана. – Том-64. - № 9-10. – 2021. – С. 571-578.
- 340.** Наимов, Н.А. Выпуск опытной партии неочищенного и очищенного коагулянта из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» сульфатизацией / Н.А. Наимов, У. Мирсаидов, Дж.Р. Рузиев, А. Муродиён, Х.А. Мирпочаев, Х. Сафиев // Вестник технологического университета. – 2024. – Т.27. - №2, - С. 50-56. DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_2_50
- 341.** Наимов, Н.А. Опытнo-промышленный выпуск очищенного коагулянта из каолиновых глин месторождения “Чашма-Санг” и его лабораторное испытание / Наимов Н.А., Сатторов С.А., Аминджони Г., Рафиев Р.С., Мирсаидов У., Сафиев Х. // 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. 10-15.
- 342.** Наимов, Н.А. Получение криолита из каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» и его опытнo-промышленное испытание / Наимов Н.А., Мирпочаев Х.А., Ахмадшоев И.Ш., Шокаримов С.М., Аслонов А.А., Сафиев Х. // там же. – С. 29-34.
- 343.** Наимов, Н.А. Физико-химические аспекты технологии получения глинозема, фторида алюминия и криолита из минерала байерит / Н.А. Наимов, К.Ш. Холов, Г. Аминджони, Х. Сафиев, У.М. Мирсаидов // Доклады НАНТ. – Том 67. - № 5-6. – 2024. – С. 286-293.
- 344.** Наимов, Н.А. Технология получения опытного количества гидроксида алюминия-байерита из каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» / Наимов Н.А., Аминджони Г., Рузиев Дж.Р., Муродиён А., Мирпочаев Х.А., Сафиев Х. // 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. 34-41.

345. Наимов, Н.А. Выпуск опытного количества глинозема, фторида алюминия и криолита из байерита, полученного из каолиновой глины месторождения “Чашма-Санг” / Наимов Н.А., Аминджони Г., Ахмадшоев И.Ш., Шокаримов С.М., Аслонов А.А., Сафиев Х. // там же. – С. 46-51.

346. Наимов, Н.А. Техничко-экономические оценки технологии производства неочищенного и очищенного коагулянта из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» / Н.А. Наимов, Н.Х. Раджабзода, У.М. Мирсаидов // Вестник Таджикского национального университета, Серия естественных наук. - 2024. - №3. – С. 173-182.

347. Наимов, Н.А. Техничко-экономическое обоснование производства неочищенного коагулянта из каолинитсодержащих глин месторождения «Зидди» / Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. - № 1 (57). – 2022. – С. 107-110.

348. Аслонов, А.А. Технология обработки сульфатсодержащего раствора гидроксидом аммония / Аслонов А.А., Наимов Н.А., Аминджони Г., Холов К.Ш., Рафиев Р.С. // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук. - № 2. – 2025. - С. 196-204.

349. Раджабзода, Н.Х. Техничко-экономические основы технологии производства фторида натрия и аморфного кремнезёма из смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / Раджабзода Н.Х., Наимов Н.А., Сатторзода С.А., Мирсаидов У.М., Шокаримзода С.М. // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук. - № 2. – 2025. - С. 205-216.

ПРИЛОЖЕНИЯ

«Согласовано»

Директор ГУ «НИИМ»
ОАО «ТАЛКО»

 Х. Сафиев

«22» 06 2022г.



«Утверждаю»

Генеральный директор
ОАО «ТАЛКО»

 А. Хомидзода

«22» 06 2022г.



АКТ

**о выпуске и испытании опытной партии жидкого стекла,
полученного из кремнегеля**

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе: от ОАО «ТАЛКО» – начальник цеха огнеупорных и строительных материалов (ЦОСМ) Норбеков Ш.Р., и.о. начальника лаборатории производства обожжённых анодов ЦЗЛ Вохидова М., от ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО» – заместитель директора по внедрению-главный инженер Мирпочаев Х.А., заместитель директора по научной работе Наимов Н.А., зав. лабораторией экологических исследований и переработки промышленных отходов (ЛЭИ и ППО) Ахмадшоев И.Ш., главный научный сотрудник лаборатории переработки местного глинозём- и углеродсодержащего сырья (ЛПМГ и УС) Рузиев Дж.Р., заместитель начальника отдела внедрения инновационных технологий (ОВИТ) Усмонов Х.Х., инженер-технолог (ОВИТ) Джуракулов А.М., инженер-технолог ЛПМГ и УС Каримов Н.М., инженер-технолог ЛЭИ и ППО Сатторов С.А., инженер-технолог ЛЭИ и ППО Шокаримов С.М., составили настоящий акт о выпуске опытной партии жидкого стекла из кременегеля, полученного из смеси КФВК и плавиковой кислоты и его испытании на огнеупорность в цехе огнеупорных и строительных материалов ОАО «ТАЛКО».

В период с 11.04 по 22.04.2022г. в лабораторных условиях из смеси КФВК и плавиковой кислоты при взаимодействии с гидроксидом алюминия получили примерно 600 г кремнегеля и из него – более 2 кг жидкого стекла. Химический анализ полученного продукта был проведен в лаборатории производства обожжённых анодов ЦЗЛ ОАО «ТАЛКО» со следующими результатами: силикатный модуль – 2,91; плотность (ρ) – 1,41 г/см³; процентное содержание SiO₂ – 29,5; процентное содержание Na₂O – 9,5.

Полученное жидкое стекло соответствует требованиям к жидкому стеклу марок А и Б по ГОСТ 13078-81, а также заводской ТИ 117-05-20.

Также в период с 24.05 по 01.06.2022г. в ЦОСМ провели испытание огнеупорности полученного жидкого стекла в качестве связующего огнеупорного бетона. Состав шихты состоял из 50% мертеля и 50% жидкого стекла согласно ТИ 065-03-21. Далее по первому опыту, огнеупорный кирпич замочили в приготовленном растворе и уложили его на другой кирпич.

По второму опыту на первый кирпич уложили раствор толщиной 4 мм, на который положили второй кирпич. Аналогичным образом провели испытания с применением заводского жидкого стекла. Образцы в период с 25.05 по 01.06.2022г. обожгли в туннельной печи ЦОСМ при температуре около 1100-1200 °С.

По результатам испытаний можно сделать вывод, что полученное опытное жидкое стекло из кремнегеля ничем не отличается от заводского жидкого стекла и может быть рекомендовано при приготовлении связующего огнеупорного цемента для нужд цеха капремонта электролизёров ОАО «ТалКо».

Подписи:

Норбеков Ш.Р.

Вохидова М.

Мирпочаев Х.А.

Наимов Н.А.

Рузиев Дж.Р.

Ахмадшоев И.Ш.

Усмонов Х.Х.

Джуракулов А.М.

Каримов Н.М.

Сатторов С.А.

Шокаримов С.М.

«Согласовано»

«Утверждаю»

Директор ГУ «НИИМ»
ГУП «ТалКо»

Директор ГУП
«Душанбеводоканал».



Сафиев Х.



Убайдов М.Д.

21.01.2018г.

«01» 02 2018г.

АКТ

о проведении лабораторных испытаний неочищенного коагулянта

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе: сотрудники лаборатории Центра контроля качества питьевых вод ГУП «Душанбеводоканал» – начальник Кароматуллоева Н.С., инженер-химик I-й степени Эшбоева З.С., инженер-химик II-й степени Саидзода А.Д. и сотрудники ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо» – заместитель директора по научной работе Бобоев Х.Э., зав. лабораторией экологических исследований и переработки промышленных отходов Сафиев А.Х., главный научный сотрудник Рузиев Д.Р. аспирант Наимов Н.А., аспирант Аминджони Г., составили настоящий Акт о проведении испытаний неочищенного коагулянта, полученного специалистами ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо» в лабораторных условиях серноокислотным разложением каолиновых глин месторождения «Зидди».

Испытания проведены в лаборатории Центра контроля качества питьевых вод при ГУП «Душанбеводоканал» по стандартной методике в период с 22.01.2018г. по 24.01.2018г. В табл. приведены результаты испытаний полученного неочищенного коагулянта в сопоставлении с показателями используемых коагулянтов для очистки воды.

Таблица

Сравнительная характеристика физико-химических показателей полученного и используемых коагулянтов

Определяемый показатель	Вид коагулянта					
	Сульфат алюминия очищенный (ГОСТ 12966-75)		Сульфат алюминия, неочищенный (ГОСТ 5155-74)		Неочищенный каолиновый коагулянт	
	Нормативное содержание для сорта, %					
	Высший	I	II	A	B	
Al ₂ O ₃ , не менее	16,3	15,0	14,0	9,5	9,5	12,58
H ₂ SO ₄ свободная, не более	0,02	0,05	0,1	2,0	3,0	0,408

Fe (в пересчете на Fe ₂ O ₃), не более	0,002	0,04	0,7	0,5	0,9	0,4
As (в пересчете на As ₂ O ₃), не более	0,001	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002
Нерастворимый в воде остаток по отношению к оксиду алюминия (н. о. /Al ₂ O ₃), не более	-	-	-	2,2	2,7	2,15
Доза коагулянта, мг/л	18,28	19,80	21,28	31,36	31,36	19,12

Примечание: Расчетная доза коагулянта $D_k \frac{29,8 \cdot a}{b}$, где а-оптимальная доза коагулянта; b-содержание Al₂O₃ в сернокислом алюминии; 29,8-процентное содержание Al₂O₃ в 100%-м сернокислом алюминии.

Данные таблицы свидетельствуют о том, что основные физико-химические показатели неочищенного коагулянта, полученного из каолиновых глин, соответствуют требованиям ГОСТ 5155-74 для сульфата алюминия неочищенного.

По показателю «доза коагулянта» полученный коагулянт соответствует требованиям ГОСТ 12966-75 и ГОСТ 5155-74 (для сульфата алюминия очищенного и сульфата алюминия неочищенного).

Заключение

Результаты физико-химического анализа показали, что полученный коагулянт полностью соответствует требованиям ГОСТ 5155-74 (сульфат алюминия неочищенный) и, частично, требованиям ГОСТ 12966-75 (сульфата алюминия очищенный).

Комиссия считает результаты проведенных лабораторных исследований положительными и, учитывая актуальность проблемы обеспечения чистой водой, рекомендует провести опытно-промышленные испытания коагулянта, полученного из каолиновых глин месторождения «Зидди».

Подписи:

Представители лаборатории
Центра контроля качества
питьевых вод
ГУП «Душанбеводоканал»

Кароматуллоева Н.С.

Эшбоева З.С.

Саидзода А.Д.

Представители
ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо»

Бобоев Х.Э.

Сафиев А.Х.

Рузиев Д.Р.

Наимов Н.А.

Аминджони Г.

«Согласовано»

Директор ГУ «НИИМ»
ОАО «ТалКо»



Сафиев Х.

«14» декабрь 2020г.

«Утверждаю»

Первый зам. директора –
главный инженер
ГУП «Душанбеводоканал»



Каландаров С.А.

«14» декабрь 2020г.

АКТ

о проведении лабораторных испытаний неочищенного коагулянта

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе: сотрудники лаборатории Центра контроля качества питьевых вод ГУП «Душанбеводоканал» – начальник Кароматуллоева Н.С., инженер-химик I-й степени Саидзода А.Д., лаборант Хабибова М.Дж. и сотрудники ГУ «НИИМ» ОАО «ТалКо» – заместитель директора по научной работе Наимов Н.А., и.о. зав. лабораторией экологических исследований и переработки промышленных отходов Ахмадшоев И.Ш., главный научный сотрудник Рузиев Д.Р. с.н.с. Аманджони Г., составили настоящий Акт о проведении испытаний неочищенного коагулянта, полученного специалистами ГУ «НИИМ» ОАО «ТалКо» в лабораторных условиях сернокислотным разложением флотационного мусковитового концентрата месторождения «Курговад».

Испытания проведены в лаборатории Центра контроля качества питьевых вод при ГУП «Душанбеводоканал» по стандартной методике в период с 02.12.2020г. по 04.12.2020г. В табл. приведены результаты испытаний полученного неочищенного мусковитового коагулянта в сопоставлении с показателями используемых коагулянтов для очистки воды.

Таблица

Сравнительная характеристика физико-химических показателей экспериментального и используемых коагулянтов

Показатели	Вид коагулянта					
	Сульфат алюминия очищенный (ГОСТ 12966-75)		Сульфат алюминия, неочищенный (ГОСТ 5155-74)		Неочищенный мусковитовый коагулянт	
	Нормативное содержание для сорта, %					
	Высший	I	II	A	B	
Al ₂ O ₃ , не менее	16,3	15,0	14,0	9,5	9,5	17,8
H ₂ SO ₄ свободная, не более	0	0,05	0,1	2,0	3,0	0,78

Fe (в пересчете на Fe ₂ O ₃), не более	0,002	0,04	0,7	0,5	0,9	0,5
As (в пересчете на As ₂ O ₃), не более	0,001	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002
Нерастворимый в воде остаток по отношению к оксиду алюминия (н.о. /Al ₂ O ₃), не более	-	-	-	2,2	2,7	1,57
Доза коагулянта, мг/л	18,28	19,80	21,28	31,36	31,36	30,7

Примечание: Расчетная доза коагулянта $D_k \frac{29,8 \cdot a}{b}$, где а-оптимальная доза коагулянта; b-содержание Al₂O₃ в сернокислом алюминии; 29,8-процентное содержание Al₂O₃ в 100%-м сернокислом алюминии.

Данные таблицы свидетельствуют о том, что основные физико-химические показатели неочищенного коагулянта, полученного из мусковитового концентрата, соответствуют требованиям ГОСТ 5155-74 для сульфата алюминия неочищенного.

По показателю «содержание оксида алюминия» полученный коагулянт соответствует требованиям ГОСТ 12966-75 и ГОСТ 5155-74 (для сульфата алюминия очищенного и сульфата алюминия неочищенного).

Заключение

Результаты физико-химического анализа показали, что экспериментальный коагулянт полностью соответствует требованиям ГОСТ 5155-74 (сульфат алюминия неочищенный) и, частично, требованиям ГОСТ 12966-75 (сульфат алюминия очищенный).

Комиссия считает результаты проведенных лабораторных исследований положительными, и, учитывая актуальность проблемы обеспечения чистой водой, рекомендует провести опытно-промышленные испытания коагулянта, полученного из флотационного мусковитового концентрата месторождения «Курговад».

Подписи:

**Представители лаборатории
Центра контроля качества
питьевых вод
ГУП «Душанбеводоканал»**

Караматуллаева Н.С.

Саидзода А.Д.

Хабибова М.Дж.

**Представители
ГУ «НИИМ» ОАО «ТалКо»**

Наимов Н.А.

Ахмадшоев И.Ш.

Рузиев Д.Р.

Аминджони Г.



«СОГЛАСОВАНО»
 Директор ГУ «НИИМ»
 ОАО «ТАЛКО»

Наимов Н.А.

«28» 12 2023г.



«УТВЕРЖДАЮ»
 Директор ГУП
 «Душанбеводоканал»

Рахмонзода Ф.А.

«28» 12 2023г.

АКТ

о проведении лабораторных испытаний смешанного алюмо-железистого коагулянта, полученного из продукта процесса аммонийного выщелачивания сульфата алюминия – смеси гидроксидов алюминия и железа

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе: от лаборатории Центра контроля производства питьевой воды ГУП «Душанбеводоканал» – начальник лаборатории Караматуллаева Н.С., инженер-бактериолог I-й категории Мирзоева М.К., инженер-химбак анализов Сафарова А.О. От ГУ «Научно-исследовательский институт металлургии» ОАО «Таджикская Алюминиевая Компания» (ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО») – заместитель директора по научной работе, д.т.н. Муродиён А., заместитель директора по внедрению – главный инженер, к.т.н. Мирпочаев Х.А., зав. лабораторией переработки местного глинозем, фтор и углеродсодержащего сырья (ЛПМГФ и УС), к.т.н. Аминджони Г., инженер-технолог лаборатории экологических исследований и переработки промышленных отходов Сатторов С.А., инженер-технолог ЛПМГФ и УС Холов К.Ш. составили настоящий Акт о проведении лабораторных испытаний смешанного алюмо-железистого коагулянта, который был выпущен специалистами ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО» в полупромышленных условиях сернокислотным разложением смеси гидроксидов алюминия и железа. В свою очередь, смесь гидроксидов алюминия и железа была произведена аммонийным выщелачиванием из раствора сульфата алюминия, который был получен при сульфатизации мусковит-ставролитовых сланцев Курговадского месторождения. Полупромышленные испытания по выпуску опытного количества смешанного коагулянта были проведены в цехе газоочистки ОАО

«ТАЛКО». Важно отметить, что смесь гидроксидов состояла из 70% гидроксида алюминия и 28% гидроксида железа (III). По внешнему виду полупромышленный образец смешанного коагулянта представляет собой пластинки серовато-белого цвета, разного размера.

Испытания проведены в лаборатории Центра контроля производства питьевой воды при ГУП «Душанбеводоканал» по стандартной методике в период с 18.12.2023г. по 20.12.2023г. В табл. приведены результаты испытаний полученного смешанного алюмо-железистого коагулянта в сопоставлении с показателями используемых коагулянтов для очистки воды.

Таблица

Сравнительная характеристика физико-химических показателей экспериментального смешанного коагулянта и используемых коагулянтов

Показатели	Вид коагулянта					
	Сульфат алюминия очищенный (ГОСТ 12966-75)	Сульфат алюминия, неочищенный (ГОСТ 5155-74)				Смешанный алюмо-железистый коагулянт
		Нормативное содержание для сорта, %				
	Высший	I	II	A	B	
Al ₂ O ₃ , не менее	16,3	15,0	14,0	9,5	9,5	14,7
H ₂ SO ₄ свободная, не более	0	0,05	0,1	2,0	3,0	0,07
Fe (в пересчете на Fe ₂ O ₃), не более	0,002	0,04	0,7	0,5	0,9	5,6
As (в пересчете на As ₂ O ₃), не более	0,001	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002
Нерастворимый в воде остаток по отношению к оксиду алюминия (н.о. /Al ₂ O ₃), не более	-	-	-	2,2	2,7	-
Доза коагулянта, мг/л	18,28	19,80	21,28	31,36	31,36	24,63

Как видно из данных, приведенных в таблице содержание оксида железа в смешанном коагулянте выше нормы, и достигает 5,6%. Однако, согласно литературным данным, в последние годы разрабатывают технологии получения

коагулянта с высоким содержанием железа, тем самым подтверждают эффективность применения смешанных алюмо-железистых коагулянтов [1-3], так как сульфат железа (III) играет ту же роль, которую играет сульфат алюминия при водоподготовке. Необходимо отметить, что высокое содержание оксида железа обусловлено высоким содержанием его в составе мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад» (более 6%) [4]. Кроме того, эффективность использования смешанных коагулянтов (сульфатов алюминия и железа), полученных при сернокислотной обработке высокожелезистых бокситов приведена в диссертационной работе Х.Сафиева, содержание оксида железа в смешанном коагулянте, составляет более 11% [5]. Однако имеется возможность регулирования содержания оксида железа в составе смешанного алюмо-железистого коагулянта. Таким образом, кроме оксида железа другие основные физико-химические показатели особенно «содержание оксида алюминия» в смешанном алюмо-железистом коагулянте, полученном из смеси гидроксидов алюминия и железа, соответствуют требованиям ГОСТ 12966-75 (сульфат алюминия очищенный) и частично ГОСТ 5155-74 (сульфат алюминия неочищенный).

Заключение

Результаты физико-химического анализа показали, что экспериментальный коагулянт, кроме показателя оксида железа, полностью соответствует требованиям ГОСТ 12966-75 (сульфат алюминия очищенный) и требованиям ГОСТ 5155-74 (сульфат алюминия неочищенный).

Учитывая высокое содержание железа, комиссия предлагает в дальнейшем нормализовать соотношения железа к алюминию согласно литературным данным и стандартным нормативным документам. Комиссия считает результаты проведенных лабораторных исследований положительными, и, учитывая актуальность реализации четвертой национальной цели и стратегической Программы «Развитие промышленности на 2022-2026 годы», а также проблемы обеспечения чистой питьевой водой,

рекомендует провести опытно-промышленные исследования по выпуску более масштабного количества смешанного алюмо-железистого коагулянта, для установления более точных физико-химических показателей данного вида коагулянта.

Литература

1. Пат. РФ. Способ получения алюможелезного коагулянта. RU 2 264 352, С 01 F 7/00, С 02 F 1/52, опубликовано: 20.11.2005 Бюл. №32.
2. С.В. Свергузова, Ж.А. Сапронова, Л.А. Порожнюк, А.В. Святченко. Получение железосодержащего коагулянта для очистки сточных вод от органических взвесей. Известия Самарского научного центра Российской академии наук, т.18, №5(2), 2016, С. 362-366.
3. Наимов Н.А. Технология получения коагулянтов из каолиновых глин месторождения «Зидди» способом сульфатизации. Доклады Национальной академии наук Таджикистана, Том-64.- № 9-10. 2021. с.571-578.
4. Н.А.Наимов, Г.Аминджони, Дж.Р.Рузиев, Р.С.Рафиев, Х.Э.Бобоев, Х.Сафиев. Физико-химические аспекты переработки ставролит-мусковитовых сланцев способом сульфатизации. ДАН РТ. Т.61.- 2018.- №2.- с.194-199.
5. Х. Сафиев. Исследование и разработка сернокислотных способов получения коагулянтов из высокожелезистых бокситов / Дисс. работ на соиск. уч. степ. кан. тех. наук., Киев, 1976, 154с.

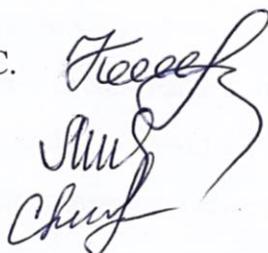
Подписи:

**Представители лаборатории
Центра контроля производства
питьевой воды
ГУП «Душанбеводоканал»**

Караматуллаева Н.С.

Мирзоева М.К.

Сафарова А.О.



**Представители
ГУ «НИИМ» ОАО «ТалКо»**

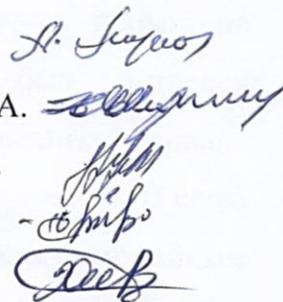
Муродиён А.

Мирпочаев Х.А.

Аминджони Г.

Сатторов С.А.

Холов К.Ш.



«Согласовано»

Директор ГУ «НИИМ»
ОАО «ТАЛКО»



Х. Сафиев
2021г.

«Утверждаю»

Генеральный директор
ОАО «ТАЛКО»



А. Хомидзода
11 2021г.

АКТ**о выпуске опытно-промышленной партии неочищенного и очищенного коагулянтов из каолиновой глины месторождения «Чашмасанг» способом сульфатизации**

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе: от ОАО «ТАЛКО» – начальник цеха газоочистки ОАО «ТАЛКО» Султонов С.И., старший мастер ЦГО Кодиров Дж.И., от ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО» – заместитель директора по внедрению-главный инженер Мирпочаев Х.А., заместитель директора по научной работе Наимов Н.А., и.о. зав. лабораторией экологических исследований и переработки промышленных отходов (ЛЭИ и ППО) Ахмадшоев И.Ш., главный научный сотрудник лаборатории переработки местного глинозём- и углеродсодержащего сырья (ЛПМГ и УС) Рузиев Дж.Р., старший научный сотрудник ЛПМГ и УС Аминджони Г., заместитель начальника отдела внедрения инновационных технологий (ОВИТ) Усмонов Х.Х., инженер-технолог (ОВИТ) Джуракулов А.М., инженер-технолог ЛПМГ и УС Каримов Н.М., инженер-технолог ЛЭИ и ППО Сатторов С.А., инженер-технолог ЛЭИ и ППО Шокаримов С.М., составили настоящий акт о выпуске опытно-промышленной партии неочищенного и очищенного коагулянтов из каолиновой глины месторождения «Чашмасанг» способом сульфатизации.

В период 03.08-06.08.2021г. в малой сушилке 12 корпуса ЭП ОАО «ТАЛКО» проводилась сульфатизация 100 кг каолиновой глины, измельченной до размера частиц <0,1 мм, с 80 кг концентрированной серной кислоты при температуре 260-280°C и продолжительности 90 мин. В результате было получено 170 кг сульфатизированного спёка (неочищенного коагулянта) с выходом сульфата алюминия более 85%.

Также в период 10.08-13.08.2021г. в цехе газоочистки ОАО «ТАЛКО» была проведена водная обработка 50 кг сульфатизированного спёка с целью получения очищенного сульфата алюминия при температуре 80-85°C и продолжительности 30 мин., с последующей фильтрацией водной части от твёрдой. В результате, при естественной кристаллизации жидкой части коагулянта было получено 34 кг кристаллического сульфата алюминия.

Испытание коагулирующей способности очищенного каолинового коагулянта проведено в лаборатории Центра контроля производства питьевой

воды ГУП «Душанбеводоканал», получены положительные результаты (см. акт о проведении лабораторных испытаний очищенного каолинового коагулянта от 5 ноября 2021г.).

Согласно проведенным лабораторным испытаниям, полученные (неочищенный и очищенный) коагулянты можно использовать при очистке питьевых и сточных вод.

Подписи:

Султонов С.И.



Кодиров Дж.И.



Мирпочаев Х.А.



Наимов Н.А.



Рузиев Дж.Р.



Ахмадшоев И.Ш.



Усмонов Х.Х.



Аминджони Г.



Джуракулов А.М.



Каримов Н.М.



Сатторов С.А.



Шокаримов С.М.



«Согласовано»

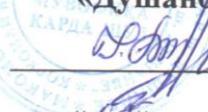
Директор ГУ «НИИМ»
ОАО «ТалКо»


Сафиев Х.
« 03 » 11 2021г.



«Утверждаю»

Первый замдиректора –
главный инженер ГУП
«Душанбеводоканал»


Шарифзода А.А.
« 03 » 11 2021г.



АКТ

о проведении лабораторных испытаний очищенного каолинового коагулянта

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе: сотрудники лаборатории Центра контроля производства питьевой воды ГУП «Душанбеводоканал» – начальник Караматуллаева Н.С., инженер-химик II-й степени Мамадкаримова С.М., лаборантка Хабибова М.Дж. и сотрудники ГУ «НИИМ» ОАО «ТалКо» – заместитель директора по научной работе Наимов Н.А., и.о. зав. лабораторией экологических исследований и переработки промышленных отходов Ахмадшоев И.Ш., главный научный сотрудник Рузиев Дж.Р. старший научный сотрудник Аминджони Г., инженер-технолог лаборатории экологических исследований и переработки промышленных отходов Сатторов С.А., составили настоящий акт о проведении испытаний очищенного коагулянта, полученного специалистами ГУ «НИИМ» ОАО «ТалКо» в опытно-промышленных условиях способом сульфатизации из каолиновых глин месторождения «Чашмасанг».

Испытания проведены в лаборатории Центра контроля производства питьевых вод ГУП «Душанбеводоканал» по стандартной методике в период с 03.11.2021г. по 05.11.2021г. В табл. приведены результаты испытаний полученного очищенного каолинового коагулянта в сопоставлении с показателями используемых коагулянтов для очистки воды.

Таблица
Сравнительная характеристика физико-химических показателей экспериментального и используемых коагулянтов

Показатели	Вид коагулянта					
	Сульфат алюминия очищенный (ГОСТ 12966-75)		Сульфат алюминия, неочищенный (ГОСТ 5155-74)		Очищенный каолиновый коагулянт	
	Нормативное содержание для сорта, %					
Высший	I	II	A	B		
Al ₂ O ₃ , не менее	16,3	15,0	14,0	9,5	9,5	17,8
H ₂ SO ₄ свободная, не более	0	0,05	0,1	2,0	3,0	0,01
Fe (в пересчете на	0,002	0,04	0,7	0,5	0,9	0,6

As (в пересчете на As ₂ O ₃), не более	0,001	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002
Нерастворимый в воде остаток по отношению к оксиду алюминия (н.о. /Al ₂ O ₃), не более	-	-	-	2,2	2,7	-
Доза коагулянта, мг/л	18,28	19,80	21,28	31,36	31,36	20,92

Примечание: Расчетная доза коагулянта $D_k \frac{29,8 \cdot a}{b}$, где а-оптимальная доза коагулянта; b-содержание Al₂O₃ в сернокислом алюминии; 29,8-процентное содержание Al₂O₃ в 100%-м сернокислом алюминии.

Данные таблицы свидетельствуют о том, что основные физико-химические показатели очищенного коагулянта, произведённого из каолиновой глины месторождения «Чашмасанг», соответствуют требованиям ГОСТ 12966-75 для сульфата алюминия очищенного.

Заключение

Результаты физико-химического анализа показали, что экспериментальный коагулянт соответствует требованиям ГОСТ 12966-75 (сульфат алюминия очищенный).

Комиссия считает результаты проведенных лабораторных исследований положительными, и, учитывая актуальность проблемы обеспечения чистой водой, рекомендует расширить опытно-промышленные испытания коагулянта, полученного из каолиновой глины месторождения «Чашмасанг».

Подписи:

**Представители лаборатории
Центра контроля производства
питьевых вод
ГУП «Душанбеводоканал»**

Караматуллаева Н.С.

Мамадкаримова С.М.,

Хабибова М.Дж.

**Представители
ГУ «НИИМ» ОАО «ТалКо»**

Наимов Н.А.

Рузиев Дж.Р.

Ахмадшоев И.Ш.

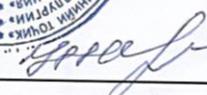
Аминджони Г.

«СОГЛАСОВАНО»

«УТВЕРЖДАЮ»



Директор ГУ «Научно-исследовательский институт металлургии» ГУП «ТАЛКО»



 Н.А. Наимов
 «27» _____ 2023г.



Генеральный директор
 ООО «ТАЛКО Кемикал»



 Э.Х. Рахмонов
 «27» _____ 2023г.

Акт

**о внедрении технологии производства
 смеси кремнефторида натрия и фторида натрия
 из смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот.**

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе: от ООО «ТАЛКО Кемикал» – заместителя генерального директора по производству Ибрагимов О.А., начальника совместного технопарка Джаборова М. От ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО» – заместителя директора по научной работе, д.т.н. Муродиён А., заместителя директора по внедрению - главного инженера, к.т.н. Мирпочаева Х.А., начальника отдела внедрения инновационных технологий (ОВИТ) Махкамбаева Р.С., заместителя начальника ОВИТ Усмонова Х.Х., заведующего лабораторией ЭИ и ППО Аминджони Г., инженеров-технологов ЛЭИ и ППО Шокаримова С.М., Аслонова А.А. составили настоящий Акт о внедрении технологии производства смеси кремнефторида натрия (КФН) и фторида натрия из смеси кремнефтористоводородной (КФВК) и плавиковой кислот (смеси КФВК).

На основании лабораторных исследований была разработана принципиальная технологическая схема получения смеси КФН и фторида натрия из смеси КФВК, представленная на рис. 1.

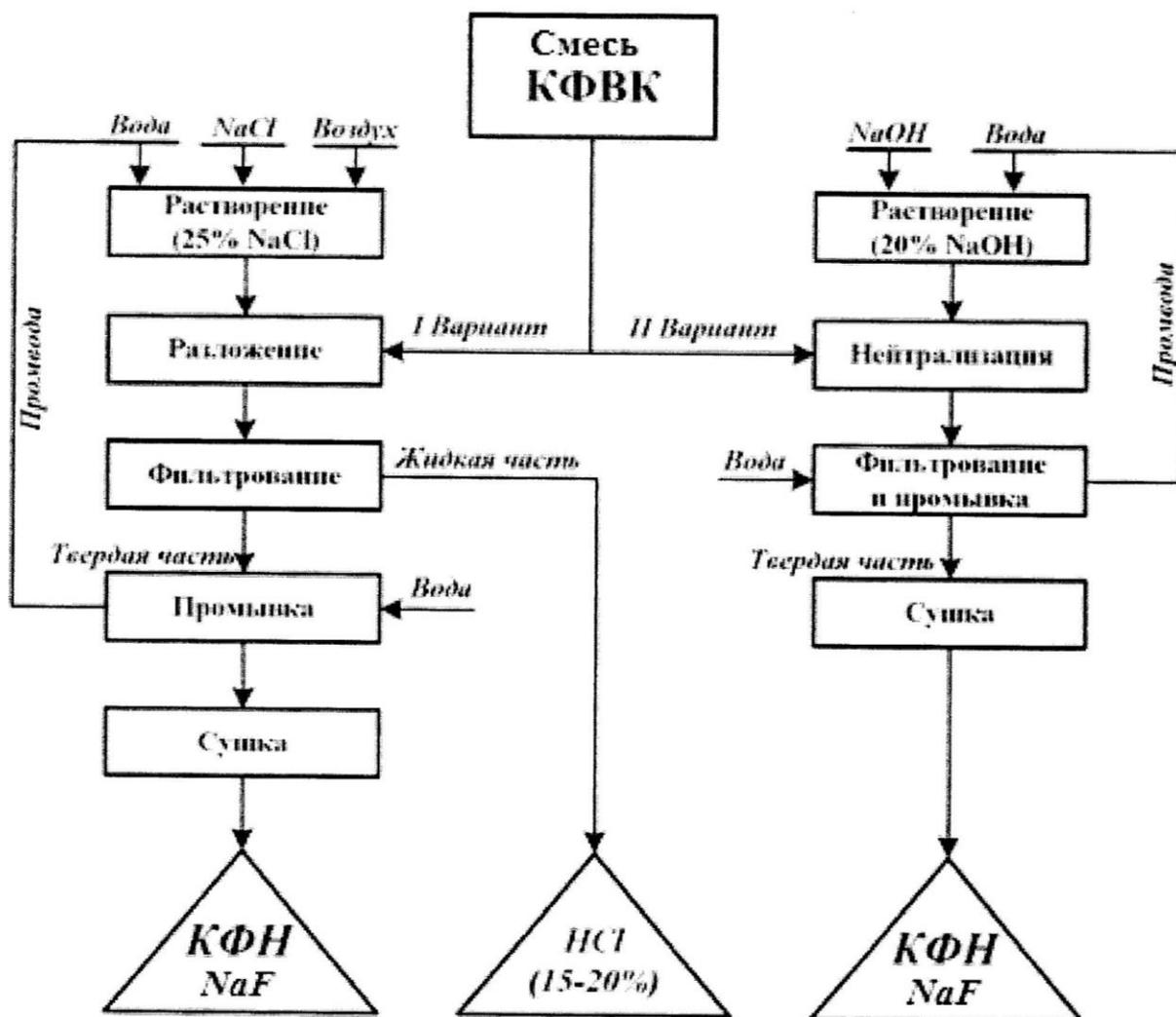


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема производства смеси КФН и NaF из смеси КФВК с применением хлорида (I вариант) и гидроксида натрия (II вариант).

Согласно стехиометрическому расчету для утилизации (переработки) 1000 кг смеси, состоящей из 33% КФВК и 23% плавиковой кислоты, требуется 429,9 кг гранулированного гидроксида натрия (из которого 142,7 кг или 33,2 % расходуется на образование КФН и 287,2 кг или 66,8% для образования NaF) и 1719,6 кг воды, которые при растворении дадут 2149,5 кг 20 %-ного раствора NaOH. В результате реакции которых образуется 335,3 кг (52,6 %) Na_2SiF_6 и 301,6 кг (47,4 %) NaF (суммарно 636,9 кг смеси этих солей в осадке) и 2000 кг воды.

В 2023 году в рамках работ по утилизации побочного продукта, образующегося при производстве фтористого водорода – смеси КФВК, на оборудовании совместного технопарка ООО «Талко Кемикал» и «НИИМ» по технологии с использованием гидроксида натрия (II вариант) технологической схемы и пошаговой инструкции, разработанным специалистами ГУ «НИИМ» совместно с работниками предприятия произведен выпуск опытно-промышленной партии влажной смеси КФН и фторида натрия в количестве 43 тонн.

30.11.2023года с ООО «Талко Кемикал» передано около 18 тонн указанной смеси в ОАО «ТАЛКО», которая после сушки будет использована в процессе электролиза и при повторном пуске электролизеров (локальный пуск) в качестве дополнительного сырья.

Приложения:

1. Аппаратурно-технологическая схема.
2. Пошаговая инструкция

Подписи:

Муродиён А.Ш. 

Мирпочаев Х.А. 

Махкамбаев Р.С. 

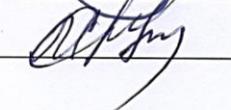
Усмонов Х.Х. 

Аминджони Г. 

Шокаримов С.М. 

Аслонов А.А. 

Ибрагимов О.А. 

Джаборов М. 

Порядок проведения эксперимента по переработке смеси кремнефтористоводородной (H_2SiF_6) и плавиковой (HF) кислот каустической содой (NaOH) с целью получения смеси кремнефторида натрия (Na_2SiF_6) и фторида натрия (NaF) в Совместном Технопарке

1. Рабочий персонал должен быть ознакомлен с правилами техники безопасности на химическом предприятии и строго соблюдать их.
2. Проверить используемое технологическое оборудование по схеме. Подготовить реактор Т-105 для закачки из наружного бака насосом РВ 301D смеси кремнефтористоводородной (КФВК) и плавиковой кислот (смесь КФВК) и раствора каустической соды.
3. Перед проведением эксперимента следует определить химический состав смеси КФВК для определения соотношения (количества) КФВК и плавиковой кислоты в смеси.
4. В реакторе объемом $1,5 \text{ м}^3$ на 2 этаже здания следует приготовить 20% раствор гидроксида натрия следующим образом: к 860 л воды добавить 215 кг кристаллического гидроксида натрия и перемешать до растворения. Если температура раствора превышает $70-80^\circ\text{C}$, добавление каустической соды следует прекратить на 15-20 минут до его остывания, затем продолжить.
5. Из наружного бака насосом РВ 301D в реактор Т-105 закачивают 500 кг смеси КФВК (если кислотная смесь содержит 33% КФВК и 23% HF) и добавляют к ней 1074 кг 20% раствора едкого натра (контролируя pH универсальной индикаторной бумагой), перемешивают 15-20 минут (пока раствор не станет нейтральным).
6. Затем образовавшийся осадок (осажденная смесь фторсолей) с помощью насосов (РВ 105) прокачивают через фильтр-пресс (М 106) и промывают водой.
7. После слива фильтрата в сборную емкость (Т-201А) его можно повторно использовать для приготовления 20% раствора каустической соды.
8. Отфильтрованная часть осадка освобождается из фильтр-пресса в мульду для последующей сушки и передачи Потребителю.

*для перемешивания реакционной массы смеситель должен находиться не выше 20 см от нижней части (дна) реактора.

**следует помнить, что при проведении экспериментов температура раствора в существующих реакторах Технопарка не должна превышать 80°C .

«Согласовано»

Директор ГУ «НИИМ»
ОАО «ТАЛКО»

Х. Сафиев

2022г.

«Утверждаю»

Генеральный директор
ОАО «ТАЛКО»

А. Хомидзода

06 2022г.

АКТ

о выпуске опытно-промышленной партии криолита из раствора сульфата алюминия, полученного из каолиновой глины месторождения «Чашмасанг» способом сульфатизации и его испытании в электролизном производстве (ЭП) ОАО «ТАЛКО»

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе: от ОАО «ТАЛКО» – начальник цеха газоочистки ОАО «ТАЛКО» Султонов С.И., старший мастер ЦГО Кодиров Дж.И., старший мастер корпуса №10 ЭП Уроков Ш.Б., от ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО» – заместитель директора по внедрению-главный инженер Мирпочаев Х.А., заместитель директора по научной работе Наимов Н.А., зав. лабораторией экологических исследований и переработки промышленных отходов (ЛЭИ и ППО) Ахмадшоев И.Ш., главный научный сотрудник лаборатории переработки местного глинозём- и углеродсодержащего сырья (ЛПМГ и УС) Рузиев Дж.Р. старший научный сотрудник ЛПМГ и УС Аминджони Г., заместитель начальника отдела внедрения инновационных технологий (ОВИТ) Усмонов Х.Х., инженер-технолог (ОВИТ) Джуракулов А.М., инженер-технолог ЛПМГ и УС Каримов Н.М., инженер-технолог ЛЭИ и ППО Сатторов С.А., инженер-технолог ЛЭИ и ППО Шокаримов С.М., составили настоящий акт о выпуске опытно-промышленной партии криолита из раствора сульфата алюминия, полученного из каолиновой глины месторождения «Чашмасанг» способом сульфатизации и его испытании в ЭП ОАО «ТАЛКО».

В период 04.05-12.05.2022г. в цехе газоочистки ОАО «ТАЛКО» из 50 кг сульфатизированного спека каолиновой глины м/р «Чашмасанг» был получен 190 л сульфата алюминия с концентрацией 70 г/л. Далее согласно стехиометрическому расчету в сульфатсодержащий раствор налили 500 л 3,8%-ного раствора фторида натрия, полученного из смеси КФВК и плавиковой кислоты гидроксидом натрия. Осажденный криолит фильтровали с трехкратной промывкой, твердый остаток высушивали в малой сушилке корпуса №12 ЭП ОАО «ТАЛКО» и получили более 15 кг криолита.

Химический анализ полученного криолита был проведен в Центральной заводской лаборатории ОАО «ТАЛКО» и ООО «ТАЛКО Кемикал» со следующими результатами (масс.%): Na – 32,5, Al – 11,8, F – 52,1. Для подтверждения результатов химического анализа также был проведен рентгенофазовый анализ (рис.).

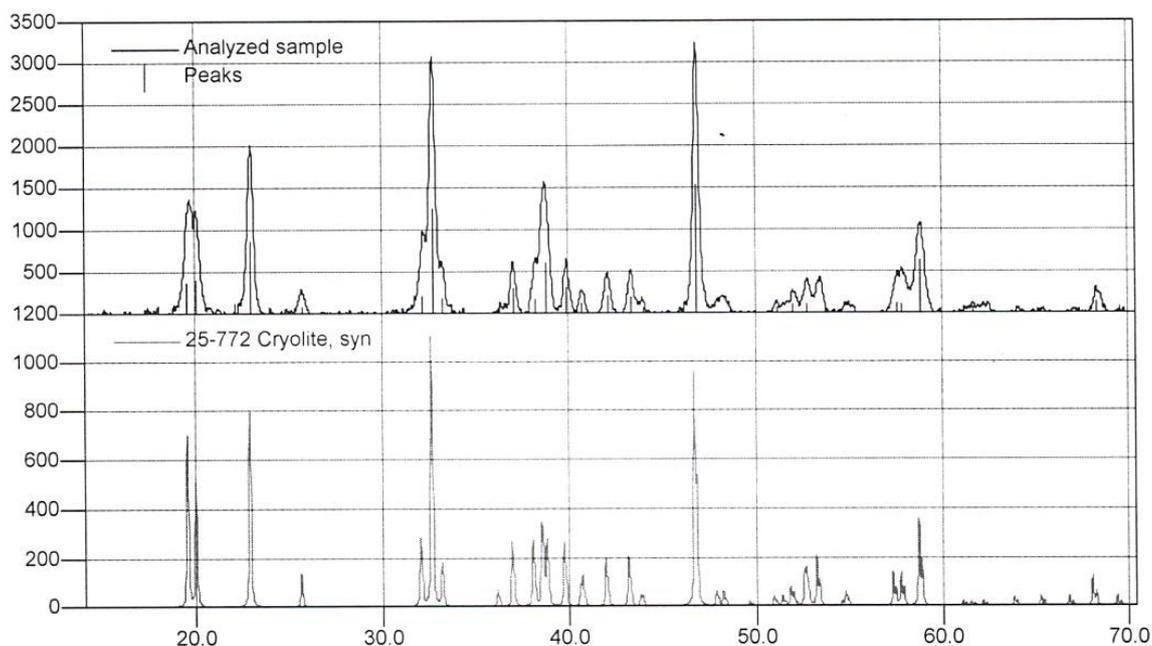


Рис. Рентгенограмма криолита, полученного из каолиновой глины м/р «Чашмасанг»
(верхний график – анализируемая проба, нижний график – эталон)

Из рентгенограммы видно, что полученный продукт соответствует минералу криолита, тем самым подтверждается результаты химического анализа.

Также 24.05.2022г. в корпусе №10 ЭП ОАО «ТАЛКО» на электролизёре №80 под анодом №9 был испытан полученный криолит с положительными результатами. Перед и после испытаний зафиксированы технологические параметры электролизёра, которые приведены в табличной форме.

Таблица. Замеры электролизёра №80, 10-го корпуса ЭП ОАО «ТАЛКО» до и после испытаний криолита

№ корпус и ванна	Дата замера	Содержание примеси, масс.%		Марка
		Si	Fe	
До испытания				
1080	23.05.2022г.	0,10	0,17	A6
После испытания				
1080	24.05.2022г.	0,10	0,17	A6
1080	24.05.2022г.	0,10	0,17	A6
1080	26.05.2022г.	0,10	0,17	A6
1080	27.05.2022г.	0,10	0,17	A6

Из таблицы видно, что полученный криолит из каолиновой глины м/р «Чашмасанг» не оказывает отрицательного влияния на состав электролита и другие технологические параметры электролизёра, что даёт возможность его использования при производстве алюминия.

Таким образом результаты проведенных анализов и проведенных испытаний свидетельствуют о том, что основные физико-химические характеристики криолита, полученного из каолиновой глины м/р «Чашмасанг», аналогичны характеристикам традиционно применяемых криолитов и соответствует нормативным требованиям. Себестоимость полученного криолита за счёт использования местного минерального сырья и отечественной серной кислоты ниже себестоимости импортируемых криолитов. Для более тщательного исследования рекомендуется производство опытной партии криолита из глинозёмсодержащих руд в более масштабных количествах.

Подписи:

Султонов С.И. 

Кодиров Дж.И. 

Уроков Ш.Б. 

Мирпочаев Х.А. 

Наимов Н.А. 

Рузиев Дж.Р. 

Ахмадшоев И.Ш. 

Усмонов Х.Х. 

Аминджони Г. 

Джуракулов А.М. 

Каримов Н.М. 

Сатторов С.А. 

Шокаримов С.М. 

«Согласовано»

Директор ГУ «НИИМ»
ОАО «ТалКо»
 Х. Сафиев
«27» 09 2022г.

«Утверждаю»

Генеральный директор
ОАО «ТалКо»
 А. Хомидзода
«27» 09 2022г.

АКТ

о выпуске гидроксида алюминия, глинозема, фторида алюминия и криолита на основе раствора сульфата алюминия, полученного сульфатизацией каолиновой глины

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе: от ОАО «ТалКо» – начальник цеха газоочистки ОАО «ТалКо» Султонов С.И., старший мастер ЦГО Кодиров Дж.И., от ГУ «НИИМ» ОАО «ТалКо» – заместитель директора по внедрению-главный инженер Мирпочаев Х.А., заместитель директора по научной работе Наимов Н.А., ученый секретарь Муродиён А. зав. лабораторией экологических исследований и переработки промышленных отходов (ЛЭИ и ППО) Ахмадшоев И.Ш., главный научный сотрудник лаборатории переработки местного глинозём- и углеродсодержащего сырья (ЛПМГ и УС) Рузиев Дж.Р., старший научный сотрудник ЛПМГ и УС Амиджони Г., заместитель начальника отдела внедрения инновационных технологий (ОВИТ) Усмонов Х.Х., инженер-технолог (ОВИТ) Джуракулов А.М., инженер-технолог ЛПМГ и УС Каримов Н.М., инженер-технолог ЛЭИ и ППО Сатторов С.А., инженер-технолог ЛЭИ и ППО Шокаримов С.М., инженер-технолог ЛЭИ и ППО Аслонов А.А. составили настоящий акт о выпуске гидроксида алюминия из раствора сульфата алюминия, полученного сульфатизацией каолиновой глины месторождения «Чашмасанг», а также глинозема, фторида алюминия и криолита.

В период 14.06-22.06.2022г. в цехе газоочистки ОАО «ТалКо» из 50 кг сульфатизированного спека каолиновой глины м/р «Чашмасанг» было получено 240 л сульфата алюминия ($Al_2(SO_4)_3$) с концентрацией 67,3 г/л. Далее согласно стехиометрическому расчету для щелочной обработки в сульфатсодержащий раствор налили 50 л 30%-ного раствора каустической соды. Образовавшийся в ходе щелочной обработки гидроксид железа ($Fe(OH)_3$) отфильтровали от получившегося раствора тетрагидроксоалюмината натрия ($Na[Al(OH)_4]$), твердый остаток высушивали в малой сушилке литейного участка опытно-экспериментального цеха ОАО «ТалКо» и получили более 1,5 кг гидроксида железа, который можно использовать в качестве железооксидного пигмента.

Далее, образовавшийся после щелочной обработки сульфатсодержащего раствора – алюмината натрия переработали карбонизацией (общий расход углекислого газа составляла 12 кг) с получением более 7 кг гидроксида алюминия выход, которого составил более 90%.

Химический анализ полученного гидроксида алюминия был проведен в Центральной заводской лаборатории ОАО «ТАЛКО» со следующими результатами (масс. %): $\text{Al}(\text{OH})_3$ – 98,7, SiO_2 – 0,01, Fe_2O_3 – 0,004, остаточная влага – 1,2. Для подтверждения результатов химического анализа также был проведен рентгенофазовый анализ (рис. 1).

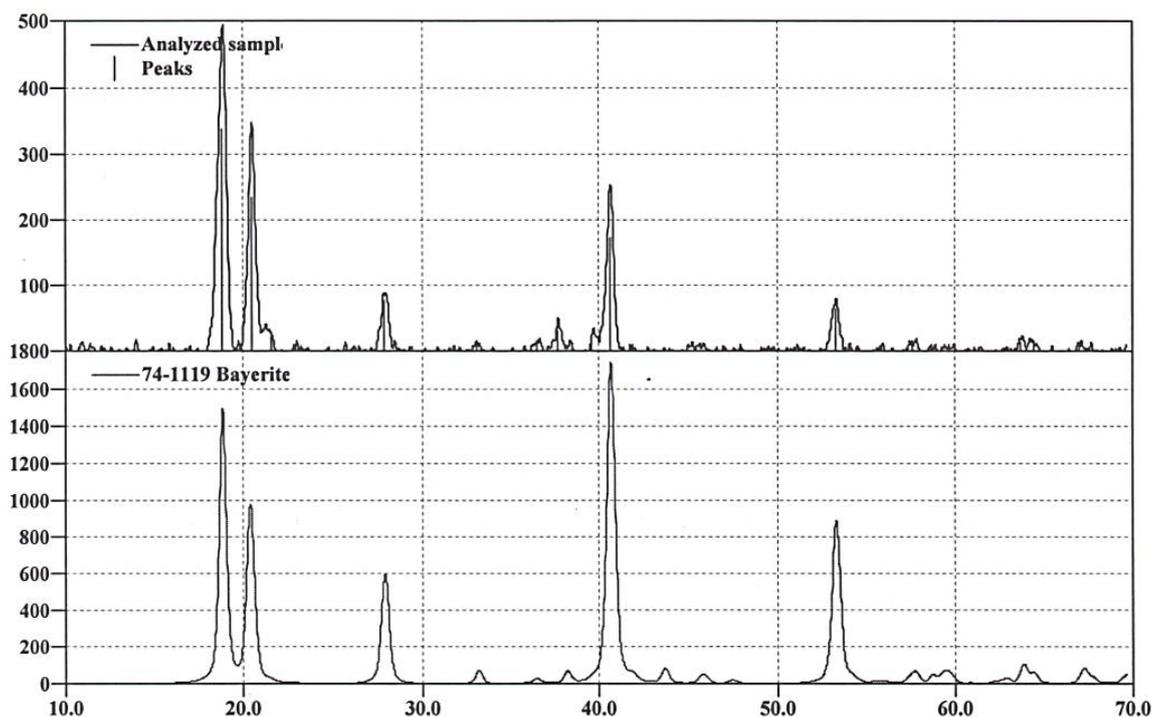


Рисунок 1. Рентгенограмма гидроксида алюминия, полученного из каолиновой глины м/р «Чашмасанг»
(верхний график – анализируемая проба, нижний график – эталон)

Из рентгенограммы видно, что полученный продукт соответствует минералу байерита ($\text{Al}(\text{OH})_3$), тем самым подтверждаются результаты химического анализа. По результатам физико-химических исследований можно сделать вывод, что полученный гидроксид алюминия соответствует требованию ГОСТ 11841-76 для гидроксида алюминия технического и ТУ 1711-001-00658716-99.

Кроме того, после фильтрации гидроксида алюминия в жидкой фазе остаётся примерно 280 л смеси растворов сульфата и карбоната натрия. Для подтверждения образования сульфата и карбоната натрия был проведен рентгенофазовый анализ. Рентгенограмма сухой соли, полученной при упаривании образующихся растворов после карбонизации алюмината натрия приведена на рис.2.

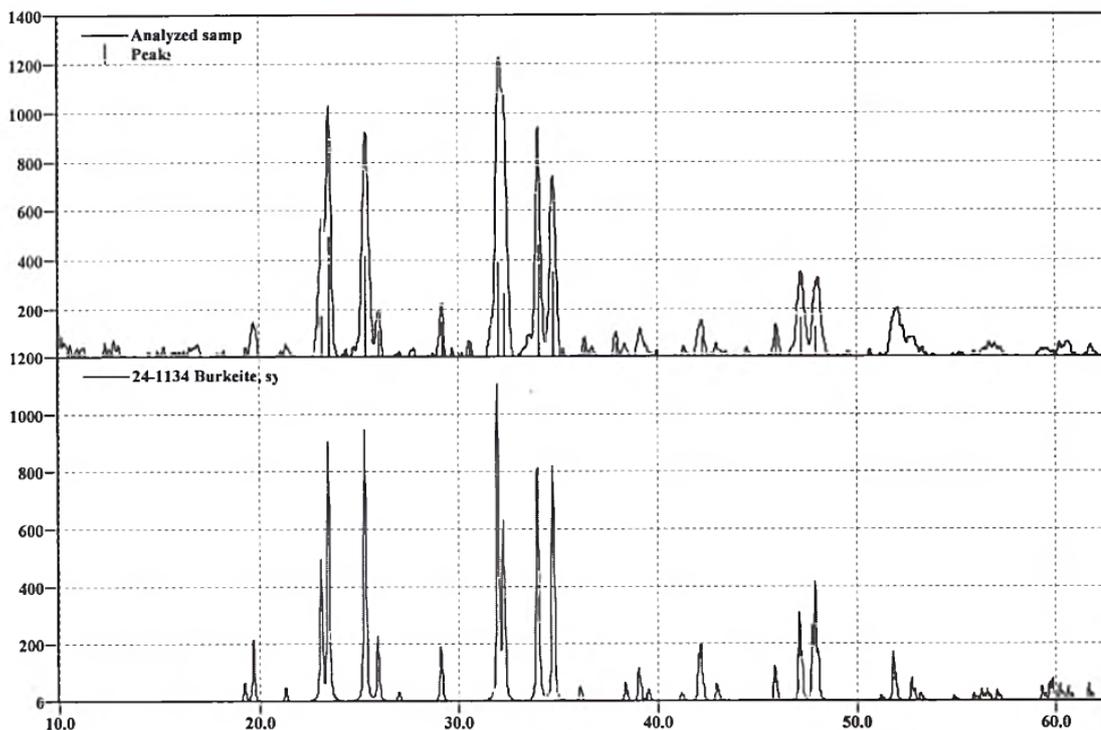


Рисунок 2. Рентгенограмма сухой соли сульфата и карбоната натрия
(верхний график – анализируемая проба, нижний график – эталон)

Из рентгенограммы (рис. 2) видно, что основные линии соответствует минералу буркеита, также из литературных данных известно, что минерал буркеит можно использовать в качестве исходного сырья при производстве моющих средств.

Далее из образовавшейся опытной партии гидроксида алюминия (байерита) было получено по одному кг глинозема, фторида алюминия и криолита, результаты исследований по которым приведены ниже.

1. В первую очередь был получен глинозем (1,0 кг) при кальцинации 1,53 кг байерита. Химический анализ полученного после кальцинации продукта дал следующие результаты (масс. %): Al_2O_3 – 99,3, SiO_2 – 0,02, Fe_2O_3 – 0,04, П.П.П. – 0,4. Для подтверждения результатов химического анализа также был проведен рентгенофазовый анализ (рис. 3).

Как видно из рентгенограммы (рис. 3.) полученный продукт соответствует модификации гамма-глинозема ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), тем самым подтверждается процесс кальцинации гидроксида алюминия и результаты химического анализа.

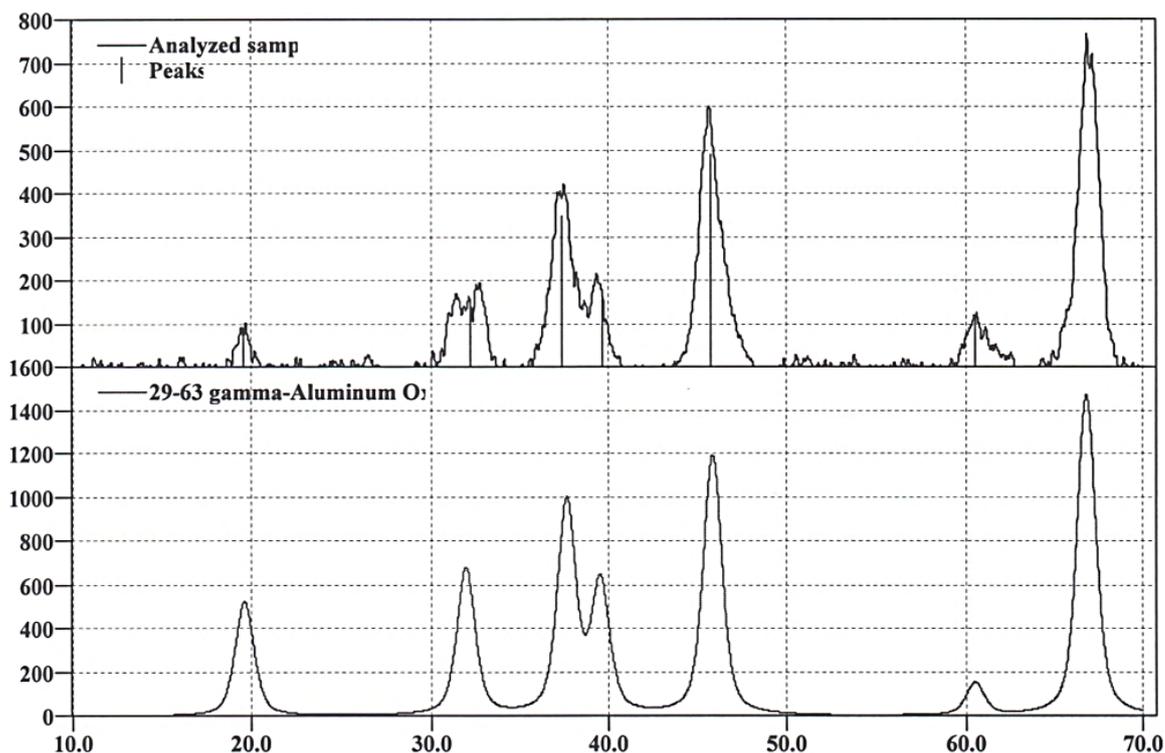


Рисунок 3. Рентгенограмма оксид алюминия, полученной из минерала байерита

(верхний график – анализируемая проба, нижний график – эталон)

Таким образом, по результатам физико-химических исследований можно сделать вывод, что полученный глинозем отвечает требованиям ГОСТ 6912.1-93 для глинозема марок Г-0 и Г-1.

2. Фтористый алюминий (1,0 кг) по стехиометрическим расчетам был получен из 0,93 кг байерита и 2,39 кг 30%-ной плавиковой кислоты со следующим химическим составом (масс.%): Al – 30,92, F – 65,27, Al₂O₃ – 0,5, Fe₂O₃ – 0,03, SiO₂ – 0,05, П.П.П. – 2,4. Кроме того, для подтверждения результатов химического анализа был проведен рентгенофазовый анализ полученного фторида алюминия (рис. 4), из которого видно, что данный продукт соответствует соединению фторида алюминия (AlF₃).

Аналогично по подобной технологии был получен фторид алюминия из смеси кремнефтористоводородной кислоты (КФВК) и плавиковой кислоты. Отмечаем, что фтористый алюминий, полученный по обоим технологиям, имеют близкие химические и минералогические составы.

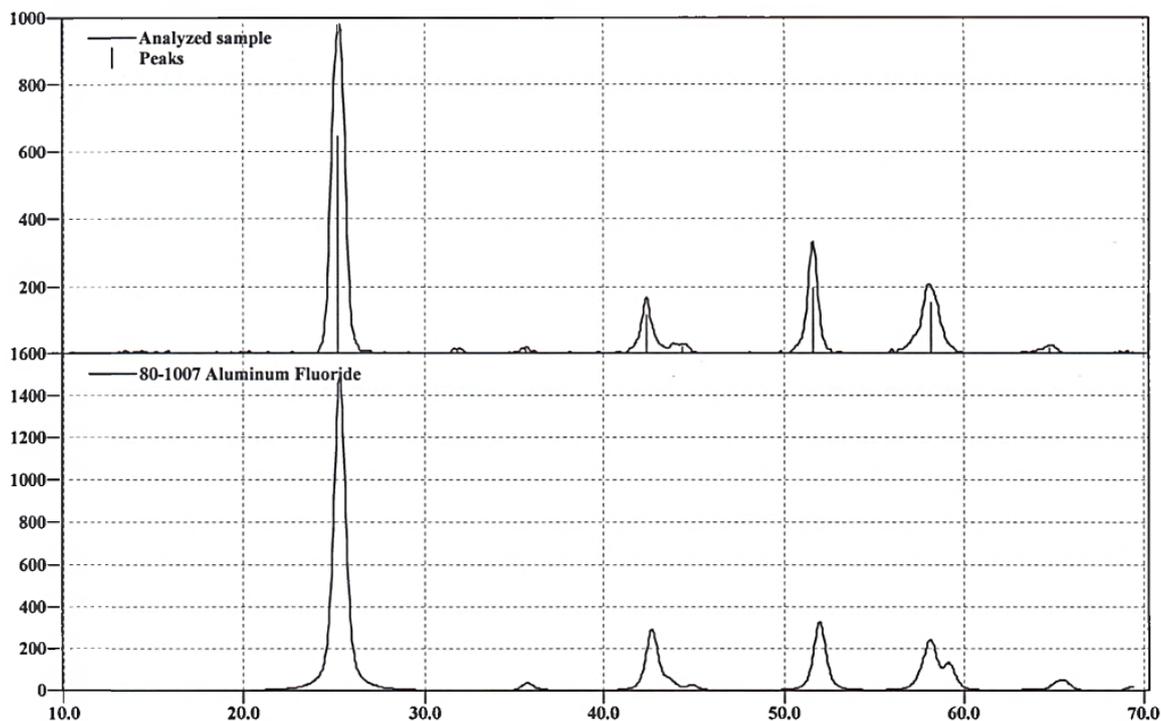


Рисунок 4. Рентгенограмма фторида алюминия, полученного из минерала байерита
(верхний график – анализируемая проба, нижний график – эталон)

Таким образом, по результатам физико-химических анализов можно сделать вывод, что полученный фторид алюминия из опытного гидроксида алюминия и плавиковой кислоты, а также из смеси КФВК и плавиковой кислоты отвечают требованиям ГОСТ 19181-78 (Алюминий фтористый технический).

3. Для получения криолита (1,0) были переработаны 0,372 кг байерита, 1,9 кг 30%-ной плавиковой кислоты и 2,29 кг 25%-ной каустической соды. Полученный криолит имеет следующий химический состав (масс. %): Al – 12,67, F – 53,5, Na – 32,30, SiO₂ – 0,01, Fe₂O₃ – 0,004, П.П.П. – 1,5. Для подтверждения результатов химического анализа полученного криолита был дополнительно проведен рентгенофазовый анализ (рис. 5).

Как видно из рентгенограммы (рис. 5) полученный продукт соответствует минералу криолита (Na₃AlF₆), тем самым подтверждаются результаты химического анализа. На основе физико-химических исследований можно сделать вывод, что полученный криолит из минерала байерита и плавиковой кислоты соответствует требованиям ГОСТ 10561-80 (Криолит искусственный технический).

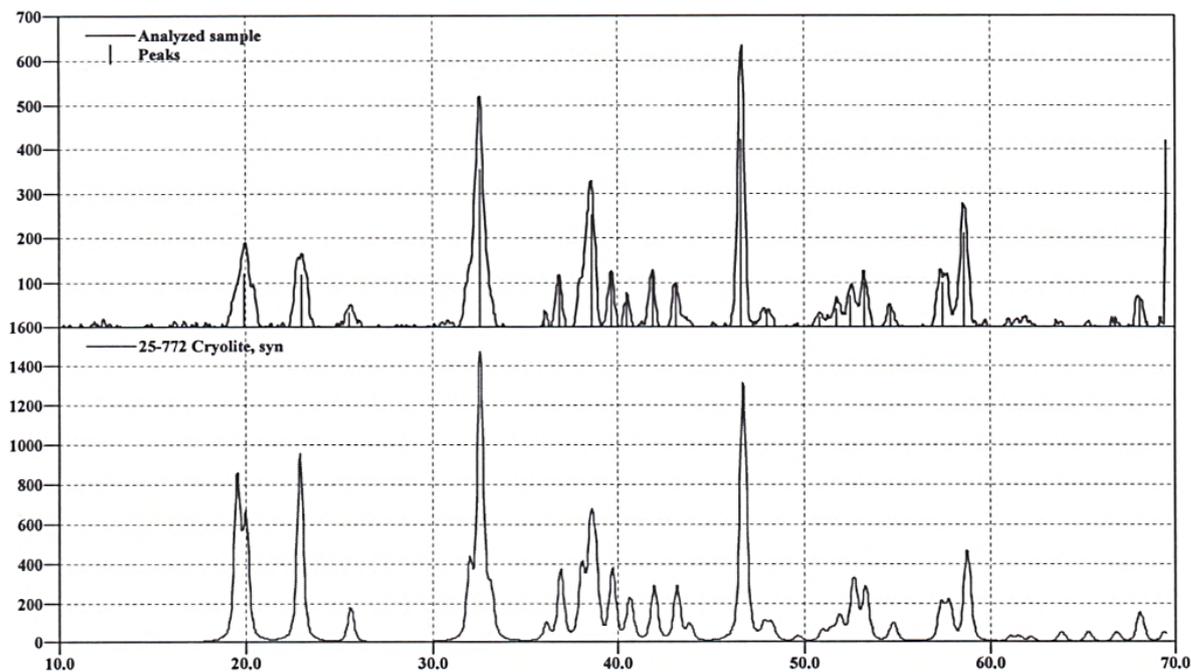


Рисунок 5. Рентгенограмма криолита, полученной из минерала байерита
(верхний график – анализируемая проба, нижний график – эталон)

Таким образом результаты проведенных анализов и исследований свидетельствуют о том, что основные физико-химические характеристики гидроксида алюминия, полученного из каолиновой глины м/р «Чашмасанг» и остальные продукты на его основе – глинозем, фторид алюминия и криолит аналогичны характеристикам традиционно применяемым указанным продуктам и соответствуют их нормативным требованиям. Себестоимость полученных продуктов за счёт использования местного минерального сырья и отечественной серной кислоты должно быть ожидаемо ниже себестоимости импортируемых. Для детального исследования рекомендуется организовать опытное производство указанных продуктов из глинозёмсодержащих руд в более масштабных количествах.

Подписи:

Султонов С.И.

Кодиров Дж.И.

Мирпочаев Х.А.

Наимов Н.А.

Муродиён А.

Рузиев Дж.Р.

Ахмадшоев И.Ш.

Усмонов Х.Х.

Аминджони Г.

Джуракулов А.М.

Каримов Н.М.

Сатторов С.А.

Шокаримов С.М.

Аслонов А.А.

«Согласовано»
Директор ГУ «НИИМ»
ОАО «ТАЛКО»



Н.А. Наимов

07 2024г.

«Утверждаю»
Генеральный директор
ОАО «ТАЛКО»



Ш.Дж. Шарифзода

07 2024г.

**ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА
ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
ГЛИНОЗЕМСОДЕРЖАЩИХ РУД СПОСОБОМ СУЛЬФАТИЗАЦИИ
(На примере переработки каолиновых глин месторождения «Чашма-
Санг» в Таджикистане с использованием имеющегося оборудования цеха
газоочистки ОАО «ТАЛКО»)**

ДУШАНБЕ – 2024

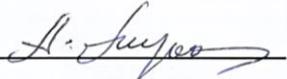
Как видно из табл. 20 при использовании существующего оборудования цеха газоочистки ОАО «ТАЛКО» за год можно производить более 60 тыс. т. очищенного коагулянта.

Важно отметить, что потребность ГУП «Душанбеводоканал» на коагулянт за год составляет примерно 4 тыс. т., остальная часть – более 56 тыс. т позволит производить криолит для производства алюминия, смеси гидроксидов алюминия и железа для производства коагулянта традиционным методом, фтористый алюминий, криолит, глинозем и др., смеси сульфатов аммония и калия используемые в сельском хозяйстве и другие продукты.

Таким образом внедрение данных технологий в производство даст возможность появления новых рабочих мест, будет способствовать получению выгоды с экономической и экологической точек зрения и отказу от импорта указанных продуктов.

От ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО»

Зам. директора по научной работе,
д.т.н.

Муродиён А.Ш. 

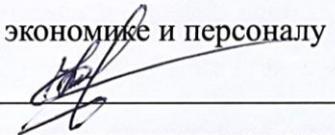
Зам. директора по внедрению –
главный инженер, к.т.н.

Мирпочаев Х.А. 

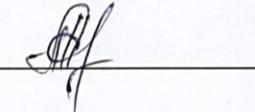
От ОАО «Таджикская

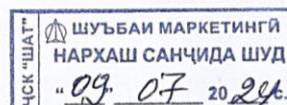
Алюминиевая Компания»

Директор по экономике и персоналу

Дик П.И. 

Начальник планово-экономического
отдела

Фармонов М.С. 



РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Наимов Н.А.**

Является автором изобретения ***Способ получения неочищенного сульфата алюминия***

На изобретение выдан малый патент №ТJ **1013**

Патентообладатель **ГУ "НИИМ" ГУП "ТАЛКО"**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Кабир Шерали, Сафиев Х., Бобоев Х.Э., Рузиев Дж.Р., Сафиев А.Х.,
Аминджони Гиёсиддин, Мухамедиев Н.П.**

Приоритет изобретения **11.03.2019**

Дата подачи заявления **11.03.2019**

Заявление № **1901288**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан **11 июля 2019**

Малый действителен с **11 марта 2019** г. по **11 марта 2029** г.
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот,
установленных действующим законодательством





**ЕВРАЗИЙСКАЯ ПАТЕНТНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ЕВРАЗИЙСКОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО**

ЕВРАЗИЙСКИЙ ПАТЕНТ



**ЕВРАЗИЙСКИЙ ПАТЕНТ
НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 046776**

Название изобретения:

**«СПОСОБ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩИХ РУД СУЛЬФАТИЗАЦИЕЙ»**

Патентовладельцы:

ГУ "НИИ МЕТАЛЛУРГИИ" ОАО "ТАЛКО" (ТJ)

Изобретатели:

**Раджабзода Наджибулло Хабибулло, Сафиев Хайдар, Наимов Носир
Абдурахмонович, Рузиев Джура Рахимназарович, Гиёсиддин
Аминджони, Ахмадшоев Иброхим Шарифович, Сатторов Субхонали
Абдугаффорович, Мирпочаев Хуршед Абдумуминович (ТJ)**

Заявка №: 202300012
Дата подачи заявки: 04 января 2023 г.
Дата выдачи патента: 22 апреля 2024 г.

Настоящим удостоверяется, что евразийский патент выдан на изобретение с формулой, опубликованной в Бюллетене Евразийского патентного ведомства «Изобретения (евразийские заявки и патенты)» № 4 / 2024 год.

При уплате установленных годовых пошлин патент действует на территории государств - участников Евразийской патентной конвенции - Азербайджанской Республики, Кыргызской Республики, Республики Армения, Республики Беларусь, Республики Казахстан, Республики Таджикистан, Российской Федерации, Туркменистана.

ИВЛИЕВ Григорий Петрович
Президент Евразийского патентного ведомства



РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН

ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

МАЛЫЙ ПАТЕНТ

№ ТЈ 1482

на изобретение

*Способ комплексной переработки смеси кремнефтористоводородной
и плавиковой кислот*

Патентообладатель ГУ "НИИМ" ОАО "ТАЛКО"

Страна Республика Таджикистан

Автор (ы) Раджабзода Н.Х., Мирсаидов У., Наимов Н.А., Муродиён А.,
Сатторов С.А., Ахмадшоев И.Ш., Аслонов А.А., Шокаримов С.М.,
Аминджони Г.

Приоритет изобретения 01.12.2023

Дата подачи заявки 01.12.2023

Заявка № 2301904

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан

4 апреля 2024

Малый патент действителен с 1 декабря 2023 г. по 1 декабря 2033 г.



РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Наимов Н.А.**

Является автором изобретения **Способ комплексной переработки побочного
продукта производства плавиковой кислоты**

На изобретение выдан малый патент №ТГ 1531

Патентообладатель **ГУ "НИИМ" ОАО "ТАЛКО"**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Раджабзода Н.Х.; Мирпочаев Х.А.; Шокаримов С.М.; Сатторов
С.А.; Аминджони Гиёсиддин.; Рафиев Р.С.**

Приоритет изобретения **04.04.2024**

Дата подачи заявления **04.04.2024**

Заявление № **2401946**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан **04 сентября 2024**

Малый действителен с **04 апреля 2024** г. по **04 апреля 2034** г.
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот,
установленных действующим законодательством

