

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Душанбе – 2025

Работа выполнена в лаборатории переработки и использования местного глинозем- и углеродсодержащего сырья Государственного учреждения «Научно-исследовательский институт металлургии» Открытого акционерного общества «Таджикская алюминиевая компания».

Научный консультант:

академик НАН Таджикистана, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории комплексной переработки минерального сырья и промышленных отходов ГНУ «Институт химии имени В.И. Никитина НАН Таджикистана» – **Мирсаидов Ульмас**

Официальные оппоненты:

Баранов Анатолий Никитич – доктор технических наук, профессор кафедры «Металлургии цветных металлов» Института высоких технологий Иркутский национальный исследовательский технический университет

Гайбуллаева Зумрат Хабибовна – доктор технических наук, доцент кафедры «Технология химического производства» Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими

Разыков Зафар Абдукахорович – доктор технических наук, и.о. профессор кафедры «Экология» Горно-металлургического института Таджикистана

Ведущая организация:

Химический факультет Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни.

Защита состоится «20» октября 2025 года в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 73.1.002.02 на базе ГНУ «Институт химии им. В. И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана» по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2.

E-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана» www.chemistry.tj.

Автореферат разослан «_____» _____ 2025 г.

**Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук**



Холикова Л.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Для дальнейшего повышения экономического и социального уровня суверенного Таджикистана крайне важно внедрять достижения науки в производство. Руководствуясь стратегическим видением, Лидер нации, Президент Республики Таджикистан, 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.

В нашей республике есть крупные месторождения высококремнистых глиноземсодержащих руд, таких как мусковит-ставролитовые сланцы «Курговад» и каолиновые глины «Зидди» и «Чашма-Санг». Переработка глиноземсодержащих руд кислотными методами, в частности серноокислотным, позволяет извлекать максимальное количество глинозёма с учетом низкой стоимости серной кислоты в стране.

Актуальность переработки высококремнистого сырья с целью получения сульфата алюминия, алюмокалиевых квасцов, криолита и других продуктов обусловлена необходимостью обеспечения сырьём предприятий по производству алюминия и фтористых солей, что поможет снизить зависимость от импорта и повысить эффективность использования местных ресурсов.

С этой целью поставлена задача исследовать возможность получения вышеупомянутых 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 серноокислотным 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. Техничко-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 глинозёмсодержащих 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 Курговладского 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 глинозёмсодержащих 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 глинозёмсодержащих 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 работы заключается в обосновании и разработке эффективных технологий комплексной переработки местных алюминийсодержащих минеральных ресурсов с применением сульфатизирующего 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» и др. предприятиях, подтвержденные соответствующими актами.

Методологическая основа и методы исследования. Для выявления закономерностей протекания физико-химических процессов и установления технологических параметров комплексной переработки глинозёмсодержащих руд Таджикистана методом сульфатизации использован комплекс современных аналитических и расчётных 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.
- Результаты опытно-промышленных работ по процессу сульфатизации глиноземсодержащих 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 диссертации представлялись на республиканских и международных конференциях: в материалах Республиканской научно-теоретической конференции Таджикского национального университета (Душанбе, 2017, 2018, 2021); Республиканской научно-практической конференции «Стратегия и аспекты развития горной промышленности Таджикистана» (Душанбе, 2017); XIV Нумановских чтениях, посвящённых «Году молодёжи» Республики Таджикистан (Душанбе, 2017); Республиканской конференции «Перспективы инновационной технологии в химической промышленности Таджикистана» (Душанбе, 2017); Международной конференции «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии» (Душанбе, 2018); X Всероссийской конференции «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов» (Иркутск, 2020); Республиканской конференции «Основы развития химической науки в Таджикистане» (Душанбе, 2020); III международной конференции «Развитие химической науки и её использования» (Душанбе, 2021); Международной конференции «Прогресс науки химия, технология и экология» (Душанбе, 2023); Международной конференции «Химическая, биологическая, радиационная и ядерная безопасность» (Душанбе, 2023); конференции, посвящённой памяти академика Сафиева Хайдара (Душанбе, 2023); Республиканской конференции «Перспективы развития инновационных технологий в производстве

неорганических веществ» (Ташкент, 2023); Международной конференции «Новые достижения в области естественных наук и информационных технологий» (Душанбе, 2023).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 66 статьи, из них 28 – в журналах, рекомендованных ВАК РФ (в том числе 3 статьи в базах Web of Science и Scopus), 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе рассматриваются имеющиеся в литературе данные о методах переработки высококремнистых глинозёмсодержащих руд и на основании этого намечены направления собственных исследований.

Во второй главе приведены результаты физико-химических исследований комплексной переработки каолиновых глин месторождения «Зидди» способом сульфатизации.

В третьей главе изучены физико-химические основы разработки технологии переработки каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» сернокислотным способом.

В четвертой главе изложены технологии комплексной переработки мусковит-ставролитовых сланцев и мусковитового концентрата месторождения «Курговад» способом сульфатизации.

В пятой главе приведены опытно-промышленные исследования по сульфатизации глинозёмсодержащих руд Таджикистана, а также расчёт технико-экономических показателей.

ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КАОЛИНОВЫХ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЗИДДИ» СПОСОБОМ СУЛЬФАТИЗАЦИИ

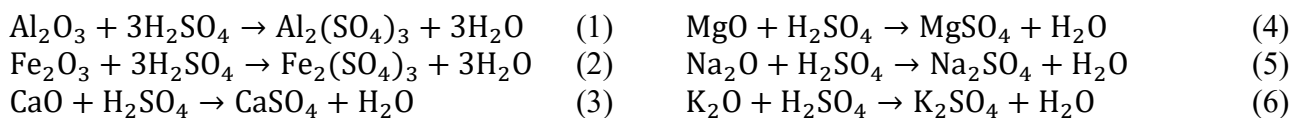
2.1. Геологические и физико-химические характеристики каолинитсодержащего сырья месторождения «Зидди»

По данным геологических исследований запасы угля месторождения «Зидди» составляют 227 млн. тонн, а каолиновых глин более 50 млн. тонн. Поэтому Зиддинское месторождение является источником угля и глинозёмсодержащего сырья. Каолиновые глины имеют следующий химический состав (масс. %): SiO_2 – 69,4; Al_2O_3 – 21,4; Fe_2O_3 – 3,2; CaO – 1,8; MgO – 0,8; Na_2O – 0,6; K_2O – 0,7; TiO_2 – 1,2.

2.2. Термодинамика процесса переработки каолиновых глин методом сульфатизации

Научное обоснование термодинамических процессов сульфатизации и разработки технологии получения сульфата алюминия, гидроксида алюминия и глинозёма базируется на проведении расчётов термодинамических параметров процесса переработки каолиновых глин, что в результате позволит добиться значительного экономического эффекта.

При взаимодействии серной кислоты с составными компонентами каолиновых глин возможно протекание следующих превращений:



В области температур 298, 323, 373, 423, 473, 523, 573 К были определены зависимости изменения энергии Гиббса (ΔG^0) от температуры (рис. 1).

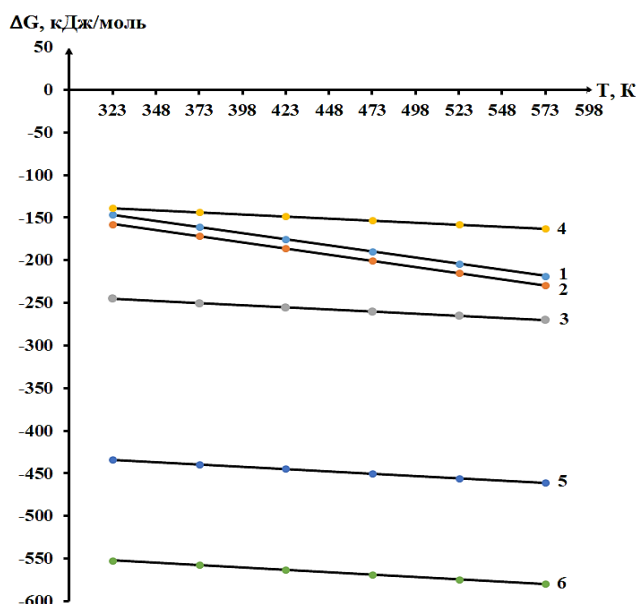


Рисунок 1 – Зависимость изменения свободной энергии Гиббса реакций (1-6) от температуры

Из рисунка 1 видно, что при увеличении температуры сульфатизации значения изменений энергии Гиббса протекающих реакций отрицательны и плавно уменьшаются. 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 573 К.

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

В Таджикистане (г. Яван), наряду с заводами по производству криолита и фтористого алюминия, построено предприятие по выпуску серной кислоты мощностью до 130 тыс. т/г, в связи с чем появились возможности реализации актуальных задач – переработки каолиновых глин сернокислотным способом и получения солей алюминия или глинозёма в одном промышленном комплексе.

В качестве исходного материала для сульфатизации была использована каолиновая глина месторождения «Зидди», со следующим химическим составом (масс. %): SiO_2 – 65,4, Al_2O_3 – 21,4, Fe_2O_3 – 3,2, CaO – 1,8, MgO – 0,8, Na_2O – 0,6, K_2O – 0,7, П.П.П. – 5,9.

В связи с этим, была изучена зависимость степени извлечения глинозёма от температуры и продолжительности процесса дегидратирующего обжига каолиновых глин месторождения «Зидди», результаты которого представлены на рисунке 2.

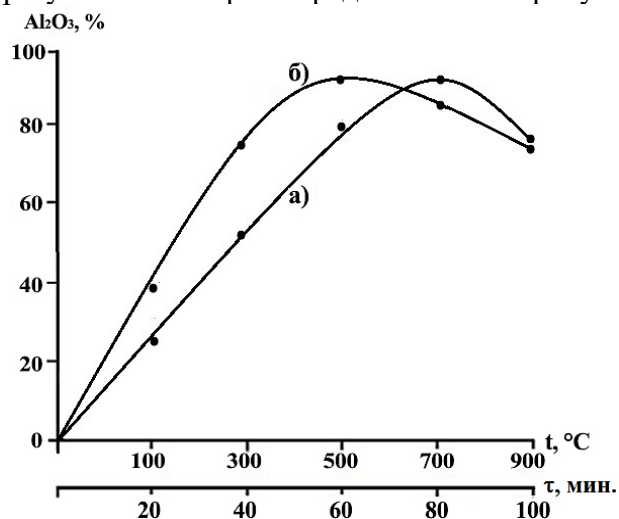


Рисунок 2 – Зависимость степени извлечения глинозёма от температуры (а) и продолжительности (б) процесса дегидратации при сульфатизации каолина серной кислотой

При повышении температуры наблюдается снижение степени извлечения глинозёма: при 800 °С – 80%, а при 900 °С – 73,18% (рис. 2а). На наш взгляд, это связано с образованием при 850 °С небольшого количества α - Al_2O_3 и при 900 °С – муллита, труднорастворимого в кислоте.

После дегидратации был изучен процесс сульфатизации прокаленных каолиновых глин месторождения «Зидди» (рис. 3).

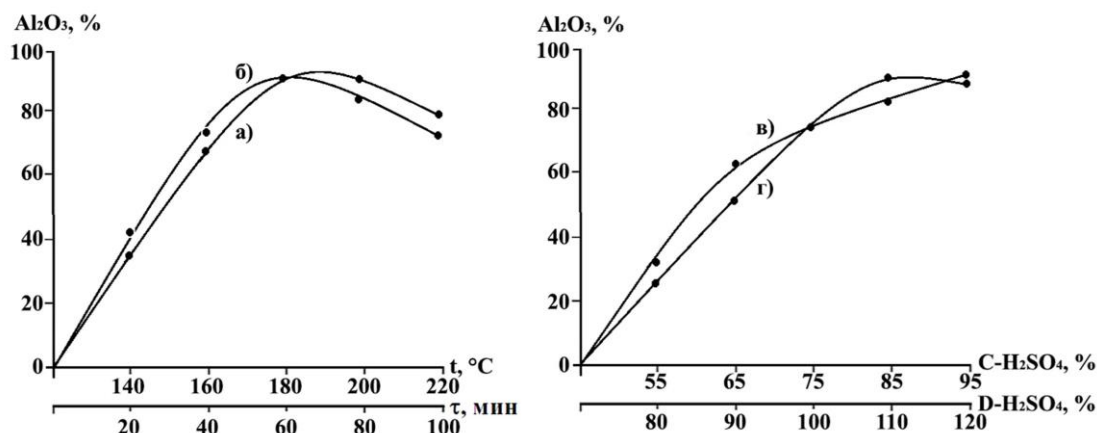


Рисунок 3 – Зависимость степени извлечения глинозёма от температуры (а), продолжительности процесса (б), дозировки (в) и концентрации серной кислоты (г)

Исследование влияния температуры сульфатизации в интервале от 140 до 220 °С показало (рис. 3а), что с повышением температуры до 200 °С степень извлечения глинозёма достигает 90,12%. Дальнейшее повышение температуры выше 220 °С приводит к снижению степени извлечения глинозёма, что связано с разложением серной кислоты. Как видно из рис. 3б, оптимальная продолжительность процесса сульфатизации, при которой степень извлечения глинозёма достигает 90,13%, составляет 60 мин. При увеличении продолжительности процесса степень извлечения глинозёма снижается, что, вероятно, связано с испарением и разложением серной кислоты. Максимальное извлечение Al_2O_3 (90,2%) наблюдается при дозировке H_2SO_4 в количестве 110% от стехиометрии. При увеличении концентрации H_2SO_4 от 55 до 95%, степень извлечения глинозёма повышается от 25,4 до 90,3%.

Согласно проведенному рентгенофазовому анализу (РФА), после сульфатизации прокаленных каолиновых глин появляются дополнительные линии, принадлежащие минералам алуноген ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), что указывает на полноту протекания химических процессов.

С целью выделения сернокислого алюминия был изучен процесс водной обработки сульфатизированного спека (рис. 4).

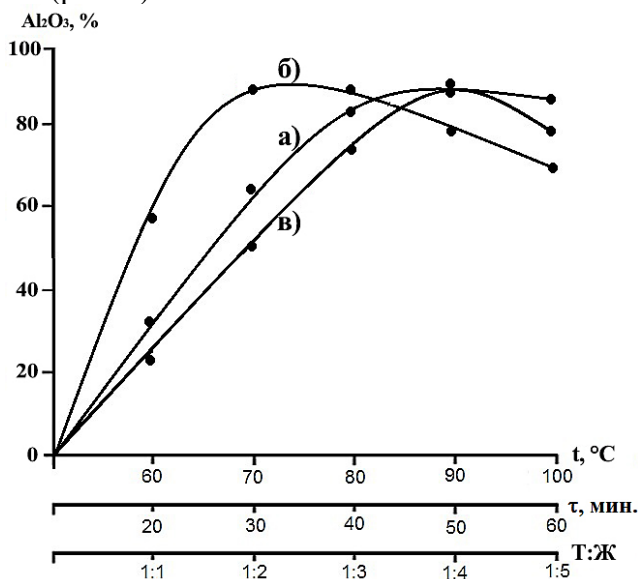


Рисунок 4 – Зависимость степени выхода глинозёма от температуры (а), продолжительности процесса (б) и соотношения Т:Ж (в)

При водной обработке основными влияющими факторами являются температура, длительность процесса и соотношение твёрдой и жидкой фаз (Т:Ж). Из рис. 4а видно, что максимальная степень извлечения сульфата алюминия (в пересчете на глинозём) достигает 90,01%, при температуре обработки 90 °С, дальнейшее увеличение температуры не влияет на степень извлечения глинозёма. При этом неизменными параметрами являлись продолжительность и соотношение Т:Ж. Также из рис. 4б видно, что степень извлечения глинозёма достигает более 90,05% при продолжительности процесса 30 мин. При определении оптимального соотношения твёрдой фазы к жидкой (рис. 4в) выявлено, что максимальная степень извлечения глинозёма (90,03%) достигается при Т:Ж – 1:4.

Таким образом, при сульфатизации прокаленных каолиновых глин получают сульфат алюминия, используемый в качестве коагулянта для очистки питьевых вод. Далее, полученный раствор подвергался известково-щелочной обработке, а гидроксид алюминия перерабатывался по традиционной технологии Байера с целью получения гидроксида алюминия, являющегося 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 исходных каолиновых глин использовали лабораторную установку, обеспечивающую полноту взаимодействия серной кислоты с пробой при минимальных потерях кислоты.

Установлено, что при сульфатизации каолиновых глин на степень извлечения глинозёма влияют следующие параметры: температура, продолжительность процесса, концентрация и дозировка кислоты. Результаты исследований представлены на рис. 5.

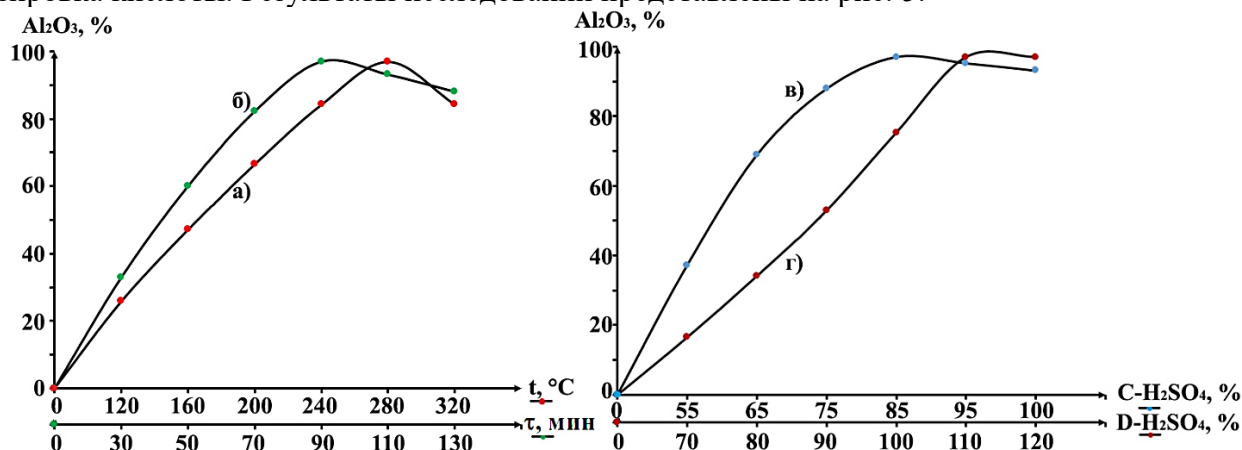


Рисунок 5 – Зависимость степени извлечения глинозёма от температуры (а), продолжительности процесса (б), концентрации (в) и дозировки серной кислоты (г).

В результате проведённых исследований (рис. 5) определены оптимальные параметры сульфатизации: температура – 280 °С, продолжительность процесса – 90 мин., дозировка кислоты – 110% от стехиометрии и концентрация серной кислоты – 95%. По традиционной технологии Байера из образовавшегося сульфатизированного спека можно получить глинозём, при этом степень извлечения глинозёма достигает 97-98%.

Для установления достоверности результатов, полученных при сульфатизации каолиновых глин, был проведен РФА исходного сырья (рис. 6) и полученного сульфатизированного спека (рис. 7).

Как видно из рентгенограммы (рис. 6а), основные линии соответствуют эталонам минералов: кварц (номер по картотеке PDF 86-1629), каолинит (номер по картотеке PDF 80-885) и магнетит (номер по картотеке PDF 85-1436) (рис. 6б).

Из рентгенограммы (рис. 7) видно, что после сульфатизации каолиновых глин серной кислотой появляются новые линии (рис. 7а), 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 60%, то линии, относящиеся к соединениям сульфата железа, не обнаруживаются.

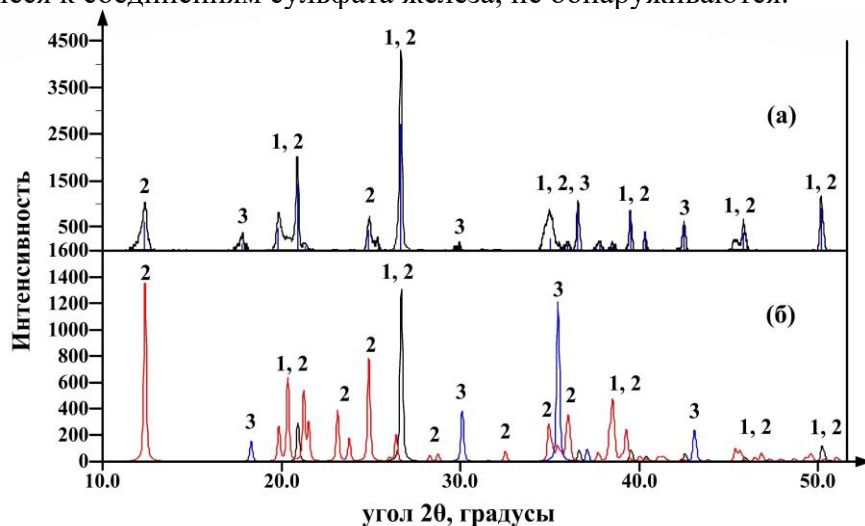


Рисунок 6 – Рентгенограмма исходной каолиновой глины месторождения «Зидди» (а) и стандартных эталонов (б): 1-кварц (SiO_2); 2-каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); 3-магнетит (Fe_3O_4)

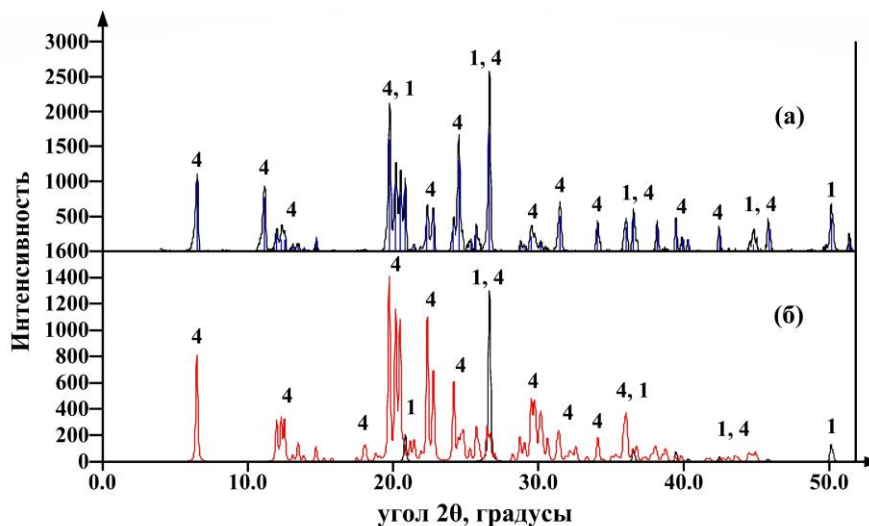


Рисунок 7 – Рентгенограмма сульфатизированного спёка (а) и стандартных эталонов (б): 1 – кварц (SiO_2); 4 – алуноген ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)

С целью отделения $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ из состава спёка, была изучена водная обработка (рис. 8).

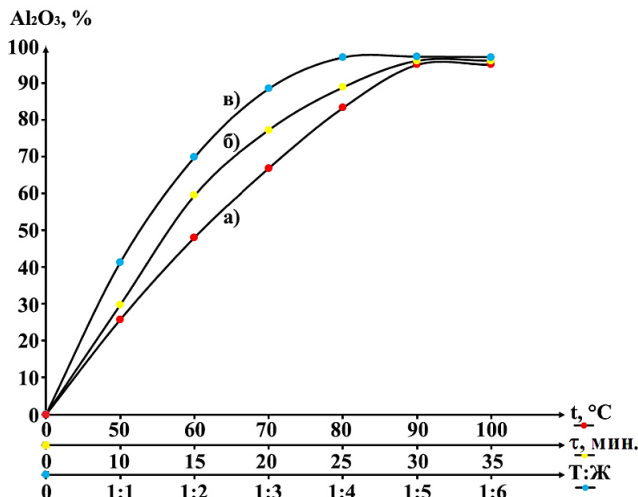


Рисунок 8 – Зависимость степени извлечения глинозёма от температуры (а), продолжительности процесса (б) и соотношения Т:Ж (в)

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. Параметрами, влияющими на степень извлечения сульфата алюминия при водной обработке, являются температура, продолжительность процесса и соотношение Т:Ж (рис. 8).

Как видно из рис. 8а, при повышении температуры с 50 до 90 °С степень извлечения глинозёма изменяется от 25,0 до 97,7%. Также из рис. 8б видно, что максимальная степень извлечения сульфата алюминия достигает более 97% при продолжительности обработки 30 мин. Выявлено, что максимальная степень извлечения глинозёма (98%) достигается при соотношении Т:Ж–1:4 (рис. 8в).

Также с целью подтверждения протекания процесса водной обработки спека было проведено РФА упаренной соли из жидкой фазы после фильтрации пульпы (рис. 9) и твёрдого остатка (рис. 10).

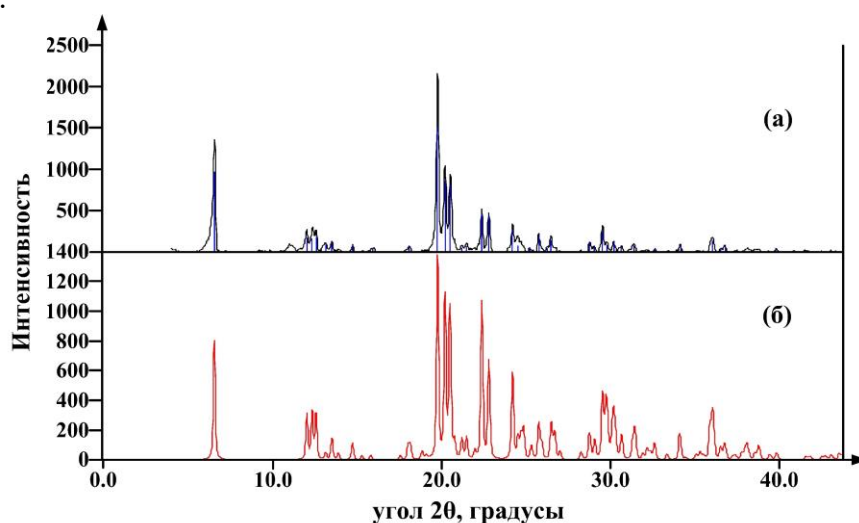


Рисунок 9 – Рентгенограмма сухой соли, полученной при упаривании сульфатсодержащего раствора (а) и стандартного эталона алуногена (б)

Как видно из рентгенограммы упаренной соли (рис. 9а), основным её компонентом является алуноген (номер по картотеке PDF 26-1010), что подтверждает удаление линии кварца и получение очищенного коагулянта.

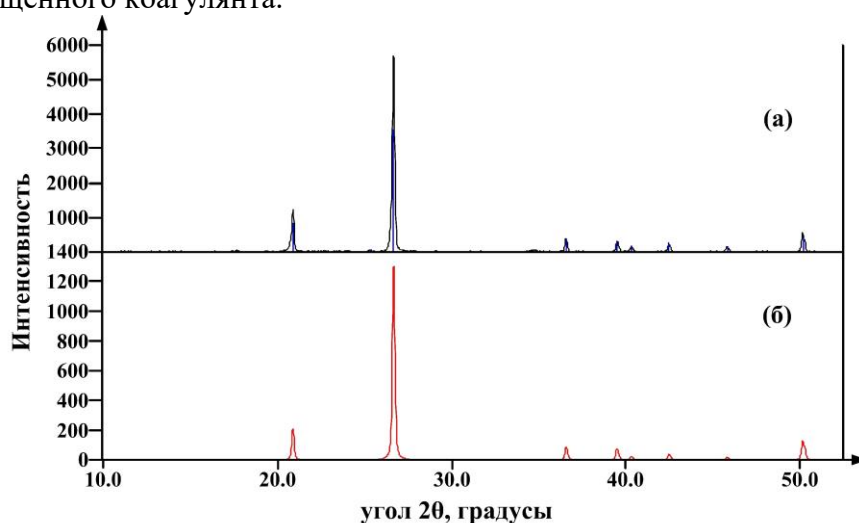


Рисунок 10 – РФА твердого остатка после водной обработки сульфатизированного спека (а) и стандартного эталона кварца (б)

В твёрдом остатке после водной обработки при оптимальном режиме (рис. 10а) отсутствуют линии, принадлежащие алуногену ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), что объясняет полноту

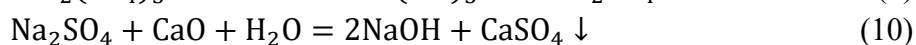
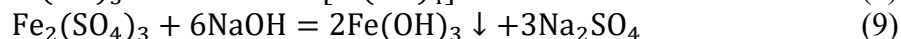
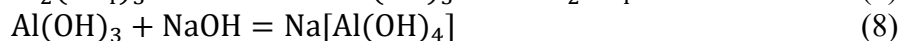
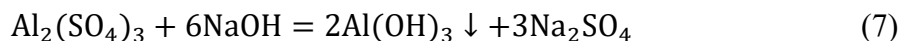
растворения сульфатов с переходом в раствор и получение минерала кварц высокой чистоты (номер по картотеке PDF 85-795).

Проведённые исследования позволили выяснить химизм процессов, протекающих при сульфатизации исходных 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

С целью превращения сульфата алюминия в алюминат натрия изучалась степень десульфатизации сульфатсодержащего раствора, полученного из сульфатизированного спека в зависимости от объёма, концентрации гидроксида натрия и количества оксида кальция.

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



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 7 и 10. Кроме того, определено, что максимальная степень извлечения алюмината натрия достигает 98% при концентрации гидроксида натрия 75 г/л, согласно реакциям 7 и 8.

Оптимальными условиями процесса десульфатизации сульфатсодержащего раствора являются (объём исследуемого раствора 50 мл): объём NaOH – 25 мл, концентрация NaOH – 75 г/л, масса CaO – 3,0 г. При этом, степень десульфатизации достигает 90,2 %, и максимальная степень извлечения алюмината натрия составляет до 98,51 %.

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

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

На основе проведенных исследований по сульфатизации глин месторождения «Зидди» была разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки каолиновых глин с целью получения ряда ценных компонентов (см. рис. 11).

Переработка каолиновых глин методом сульфатизации заключается в том, что исходную глину 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 при 110 % от стехиометрической дозировки. 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 температуре 80-90 °С, в течение 30 мин. Образовавшаяся пульпа фильтруется с отделением нерастворимого тонкоизмельченного продукта с высоким содержанием кварца, который можно использовать в качестве сырья при производстве строительных материалов, а сульфатсодержащий раствор использовать в качестве очищенного жидкого коагулянта. Полученный сульфатсодержащий раствор подвергается известково-щелочной обработке с последующей фильтрацией с разделением на твёрдую часть (смесь гипса и гидроксида железа) и жидкую часть (раствор тетрагидроксоалюмината натрия).

Далее полученный алюминатный раствор подвергается карбонизации с выделением в твёрдую фазу гидроксида алюминия, который можно использовать при производстве фторсодержащих солей и очищенного коагулянта, а в жидкой фазе остается раствор карбоната натрия, который используется в системе газоочистки производства алюминия. Гидроксид алюминия в свою очередь кальцинируется с получением металлургического глинозёма.

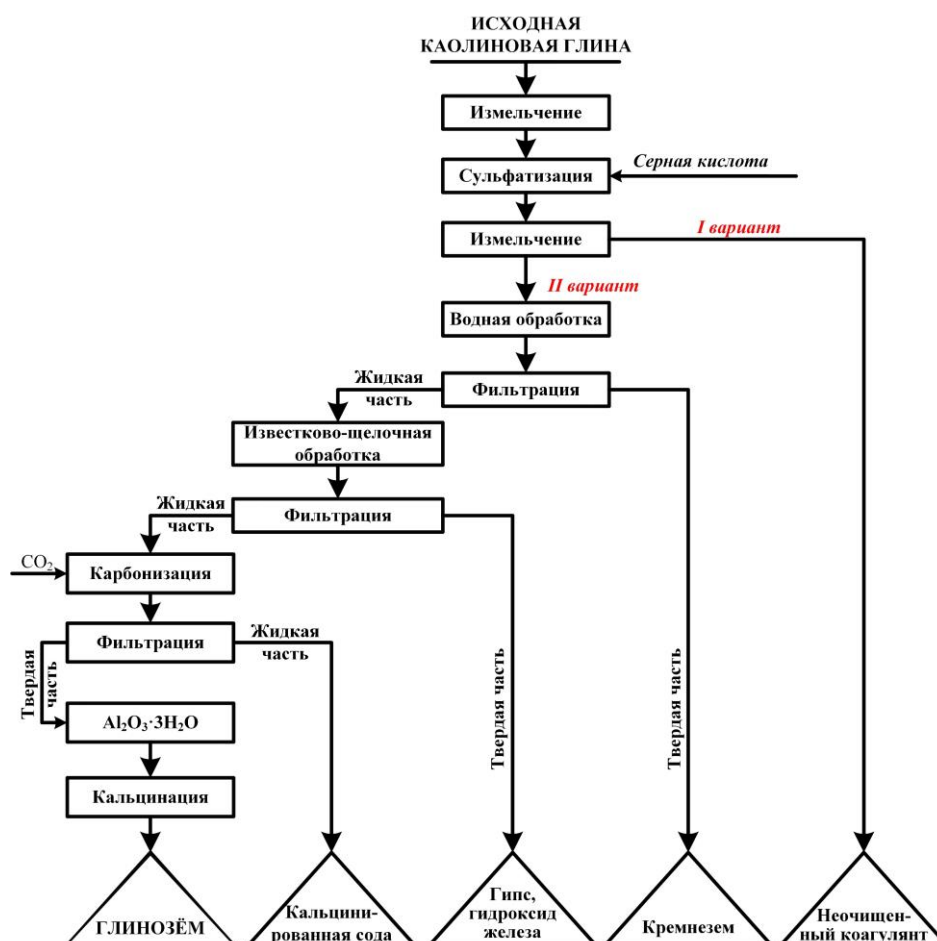


Рисунок 11 – Принципиальная технологическая схема переработки каолиновых глин Таджикистана методом сульфатизации

ГЛАВА 3. 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 междуречья Хонака – Суффа, и охватывает площадь 0,2 км².

На месторождении выделены три участка: Западный, Центральный и Восточный, из которых два участка (Центральный и Восточный) изучены на стадии предварительной разведки. По гранулометрическому составу каолиновые глины относятся к низко- и среднedisперсным. Их гранулометрический состав следующий: фракция 0,5-0,1 мм – 9,7%, 0,1-0,05 мм – 7,38%, менее 0,01 мм – 45,63%. Основную фракцию в каолиновых глинах составляет каолинит ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$). В виде примесей отмечаются гидрослюда ($\text{Na}, \text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) – до 5-10%, хлорит ($(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})_2(\text{Al}_3\text{O}_{10})$, $(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})_6$), а также тонкодисперсный свободный кварц (SiO_2). Среднее содержание полезных компонентов в прокалённой каолиновой глине составляет (%): SiO_2 – 67,78; Al_2O_3 – 23,5; Fe_2O_3 – 2,24.

Общие геологические запасы каолиновых глин по категориям $C_1 + C_2$ составляют 1 958 892 тонны, в том числе по категории C_1 – 478 190 тонн (23,5%) и C_2 – 1 480 702 тонны (76,5%). Запасы каолиновых глин в ГКЗ не утверждены.

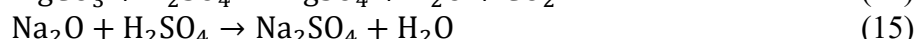
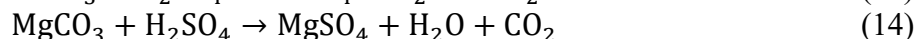
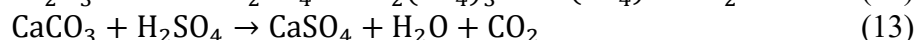
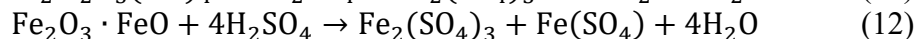
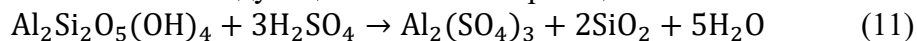
3.2. Сульфатизация каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг»

Каолиновая глина в основном применяется для получения $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , фарфора, фаянса и керамики, используемых в электротехнической и строительной области, а также при производстве огнеупорных изделий, цемента, коагулянтов 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 глинозёма в лабораторных условиях.

В первую очередь был изучен химический состав каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг», которая содержит следующие компоненты (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. Согласно данным РФА, породообразующими минералами каолиновых глин месторождения являются кварц (номер по картотеке PDF 83-2470), каолинит (PDF 29-1488) и магнетит (PDF 86-1347).

После изучения химического и минералогического состава, на основе стехиометрических расчётов был исследован процесс сульфатизации каолиновой глины. При сульфатизации указанной глины возможны следующие химические реакции:



Основными факторами, влияющими на процесс сульфатизации, являются температура, продолжительность, концентрация и дозировка серной кислоты. Результаты проведённых исследований представлены графически на рисунках 12 и 13. Влияние температуры процесса сульфатизации на степень извлечения сульфата алюминия (в пересчёте на Al_2O_3) показано на рисунке 12а.

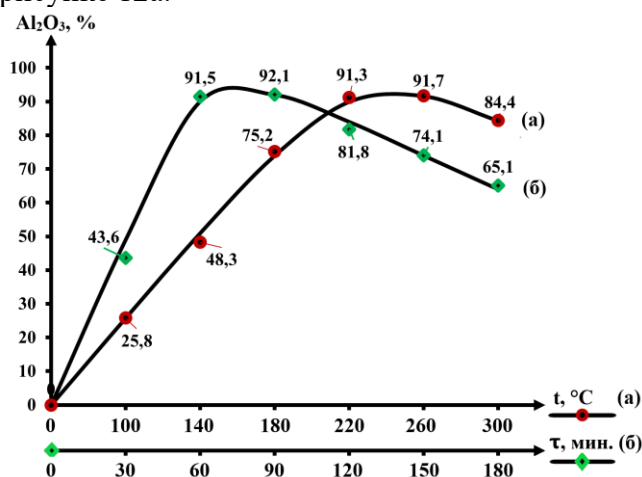


Рисунок 12 – Зависимость степени извлечения глинозема от температуры (а) и продолжительности сульфатизации (б)

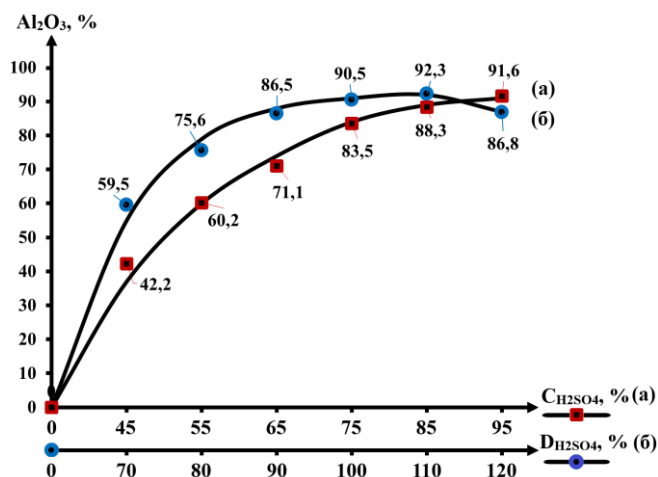


Рисунок 13 – Зависимость степени извлечения глинозема от концентрации (а) и дозировки серной кислоты (б)

Как видно из рисунка 12а, с повышением температуры скорость сульфатизации увеличивается, а степень извлечения Al_2O_3 изменяется с 25,8 до 91,7 % в интервале температур от 100 до 260 °C. Однако, повышение температуры выше 280 °C отрицательно сказывается на степени извлечения глинозема, что связано с испарением и разложением серной кислоты. За 30 мин процесса (рис. 12б) степень извлечения Al_2O_3 составляет 43,6%, а за 60-90 мин степень извлечения возрастает до 92,1%. С 90 до 180 мин степень извлечения снижается до 65,1%, что на наш взгляд обусловлено частичным разложением образующегося сульфата алюминия с образованием нерастворимого в воде Al_2O_3 и ангидрида серы в виде газа.

При изменении концентрации серной кислоты (рис. 13а) от 45 до 95 % степень извлечения глинозема увеличивается с 42,2 до 91,6 %. Из графика рис. 13б. видно, что при изменении дозировки серной кислоты от 70 до 110 % по стехиометрическому расчету степень извлечения глинозема увеличивается с 59,5 до 92,3 %, а дополнительное ее увеличение приводит к снижению степени извлечения глинозема.

Для подтверждения протекания процесса сульфатизации глины месторождения «Чашма-Санг», а также определения минералогического состава спека был проведен РФА на модернизированном приборе «ДРОН-2» с программным обеспечением (рис. 14).

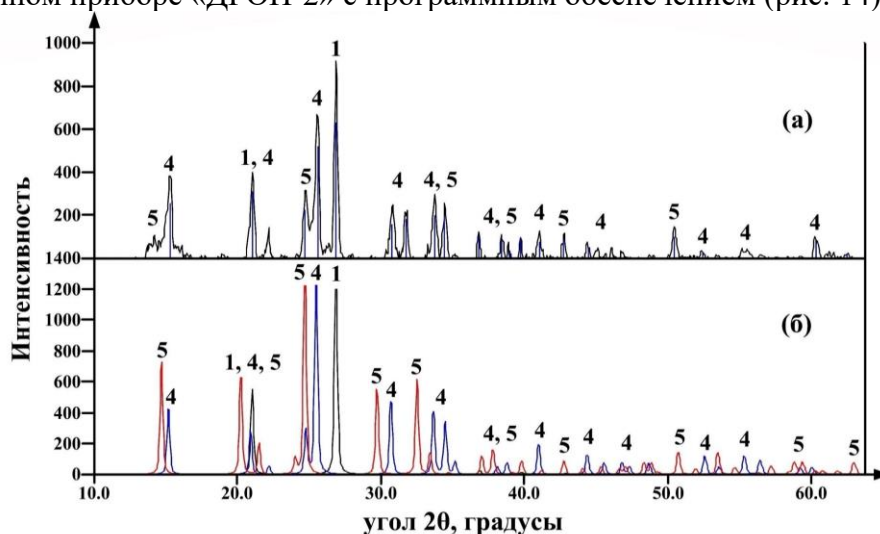


Рисунок 14 – Рентгенограмма сульфатизированного спека (а) и стандартных образцов (б): 1 – кварц (SiO_2); 4 – миллозевичит ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$); 5 – микасаит ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)

Из РФА сульфатизированного спека (рис. 14а) видно, что после сульфатизации каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» кроме минерала кварц (номер по картотеке PDF 83-2468) появляются новые линии, принадлежащие к безводным минералам миллозевичит (номер по картотеке PDF 30-43) и микасаит (номер по картотеке 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»

С целью отделения растворимых сульфатов из сульфатизированного спека каолиновых глин был изучен процесс водной обработки. Основными параметрами, влияющими на процесс водной обработки, являются: температура, продолжительность процесса и соотношение Т:Ж. Результаты серии исследований представлены на рисунке 15.

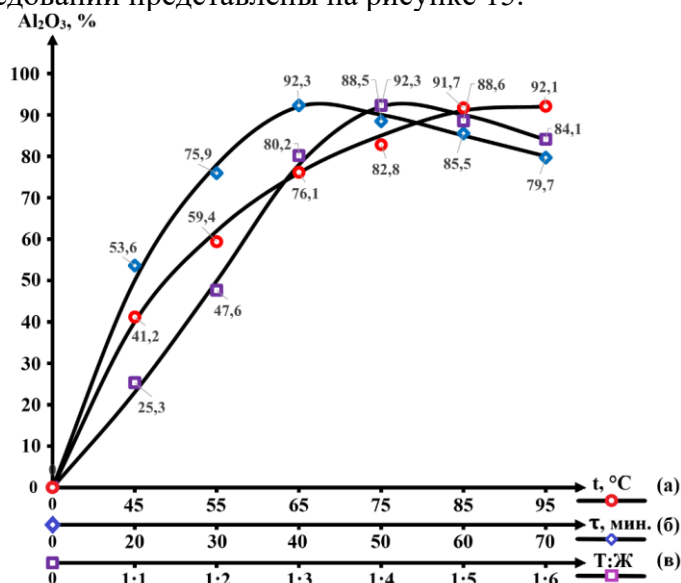


Рисунок 15 – Зависимость степени извлечения глинозема от температуры (а), продолжительности процесса (б) и массового соотношения твердого вещества к жидкому (в)

Определено, что при повышении температуры с 45 до 95 °С степень выделения сульфата алюминия возрастает с 41,2 до 92,1 % (рис. 15а), а при изменении продолжительности процесса с 20 до 40-50 мин. (рис. 15б) степень отделения глинозема изменяется от 53,6 до 92,3%. При увеличении продолжительности процесса более 50 мин степень выделения сульфата алюминия снижается из-за испарения раствора и его кристаллизации при 95 °С.

В то же время при соотношении Т:Ж – 1:4-5 (рис. 15в), 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 спёка после фильтрации пульпы был проведен РФА выпаренной пробы сульфатсодержащего раствора (рис. 16).

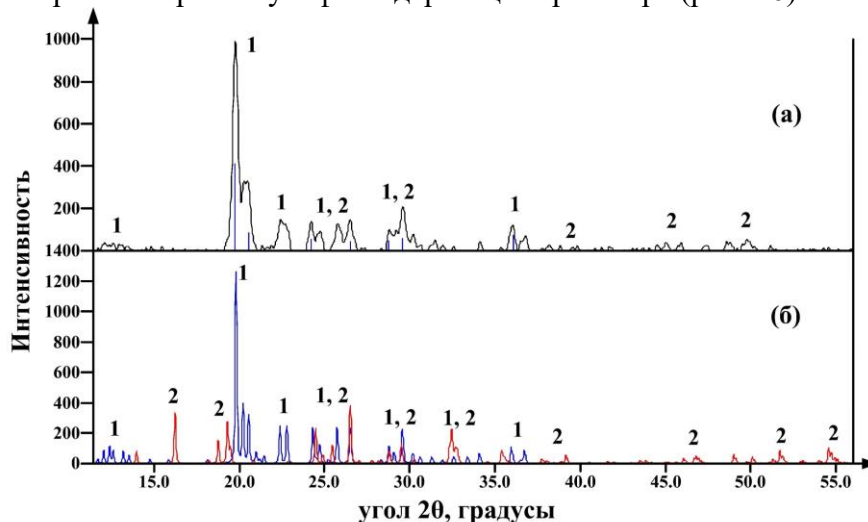


Рисунок 16 – Рентгенограмма выпаренной соли, полученной из фильтрата (а) и стандартных образцов (б): 1 – алуноген ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$); 2 – кокимбит ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$)

Из рентгенограммы (рис. 16а) видно, что основные линии относятся к минералу алуноген (номер по картотеке PDF 16-360) и незначительному количеству кокимбита (номер по картотеке PDF 70-2161), что подтверждает образование кристаллогидратов сульфатов алюминия и железа при водной обработке. РФА твердого остатка показывает наличие только минерала кварц (номер по картотеке PDF 46-1045).

С целью установления влияния температуры на изменение структуры полученного кристаллогидрата сульфата алюминия был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА) на приборе LabSys Evo при шаге 10 °С/мин. (рис. 17).

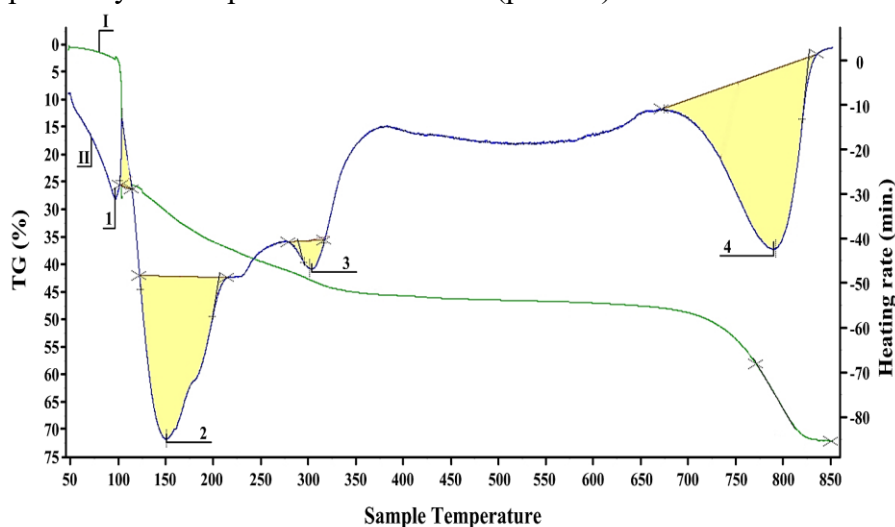
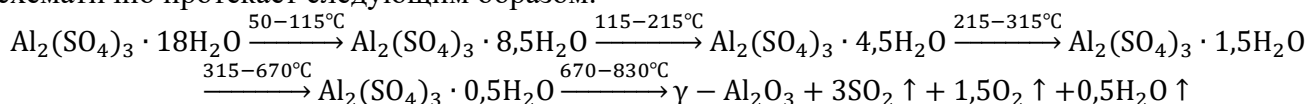


Рисунок 17 – ДТА кристаллогидрата сульфата алюминия, полученной сульфатизацией каолиновой глины: I-линия ТГ; II-линия ДТА; 1,2,3,4-эндотермические эффекты

Согласно ДТА (рис. 17), термическое разложение кристаллогидрата сульфата алюминия схематично протекает следующим образом.

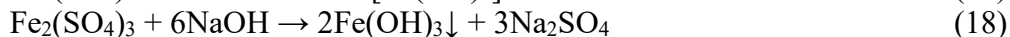
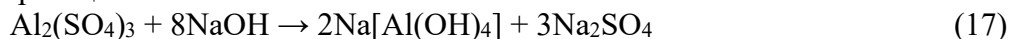


Как видно из рисунка 17, при изменении температуры от 25 до 830 °С на линии ДТА (рисунок 17, II) появляются 2 глубоких и 2 неглубоких эндотермических эффекта (метки 1,2,3,4), характеризующихся, соответственно, потерей массы на линии ТГ (рисунок 17, I). Согласно реакционной схеме термического разложения кристаллогидрата сульфата алюминия и линии ТГ/ДТА (рисунок 17, I, II), первый эндотермический эффект (рисунок 17, отметка 1) возникает в интервале температур от 50 до 115 °С, что связано с потерей 9,5 молекул воды кристаллогидрата сульфата алюминия и превращением $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ в $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$. Второй эндотермический эффект (рисунок 17, метка 2) возникает в интервале температур от 115 до 215 °С, что соответствует потере 4,5 молекул воды с образованием $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При третьем эндотермическом эффекте (рисунок 17, 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 четвертому глубокому эндотермическому эффекту (рисунок 17, метка 4), начиная с температуры 670 °С, происходит полное удаление молекулярной воды ($0,5\text{H}_2\text{O}$) и до температуры 830 °С, наблюдается процесс разложения сульфата алюминия с образованием гамма-модификации глинозема ($\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$), диоксида серы (SO_2), кислорода (O_2) и паров воды (H_2O), что, согласно линии ТГ (рисунок 17, отметка I), связано с потерей массы на 37 %. В результате исследований ДТА оказалось, что при термообработке кристаллогидрата сульфата алюминия, полученного из сульфатизированных каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» до температуры 830 °С может быть получен технический глинозем.

Проведённые исследования позволяют разработать технологию получения очищенного сульфата алюминия из местного глиноземсодержащего сырья, причем, при переработке сульфата алюминия из него могут быть получены криолит, гидроксид алюминия, глинозем, которые являются основным сырьем для производства фтористых солей и алюминия.

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

На основе ранее проведенных лабораторных исследований по получению сульфата алюминия из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» способом сульфатизации, были проведены лабораторные исследования по технологии получения гидроксида алюминия (байерита) и глинозема. При щелочной обработке сульфатсодержащего раствора протекают следующие химические реакции:



Из реакций видно, что образуется раствор тетрагидроксоалюмината натрия (реакция 17) и осадок гидроксида железа (реакция 18).

Для подтверждения протекания процесса щелочной обработки и химических реакций, а также определения технологических параметров в лабораторных условиях были проведены исследования влияния температуры, продолжительности процесса, концентрации гидроксида натрия и каустического модуля на степень извлечения алюмината натрия и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, результаты которых приведены в табл. 1.

По данным таблицы 1, 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 остается неизменной (98%), а растворимость находящегося в виде примеси гидроксида алюминия в составе гидроксида железа увеличивается, что приводит к снижению его содержания в осадке с 74,5% до 46,4%. При увеличении продолжительности процесса с 10

до 30 минут наблюдается увеличение степени извлечения алюмината натрия с 50,6% до 71,7%, а содержание гидроксида алюминия в составе гидроксида железа уменьшается с 48,5% до 27,4%.

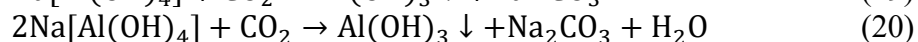
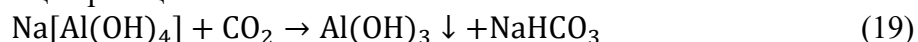
Таблица 1 – Степень извлечения алюмината натрия (в пересчете на Al_2O_3) и гидроксида железа при щелочной обработке

№	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		2,0	85,7		98,54	13,4	
15		2,5	92,3		98,74	6,8	
16	85	30	10	3,0	98,8	98,81	0,9

Установлено, что увеличение концентрации гидроксида натрия приводит к образованию насыщенного раствора алюмината натрия, который разлагается с образованием гидроксидов алюминия и натрия. В то же время, при образовании насыщенного раствора сульфата натрия процесс фильтрации гидроксида железа становится затруднительным. Поэтому целесообразно использовать 10%-й раствор гидроксида натрия. В технологии производства гидроксида алюминия важную роль играет каустический модуль, значение которого изменяли от 1,0 до 3,0. Установлено, что при увеличении каустического модуля с 1,0 до 3,0 содержание примесного гидроксида алюминия в составе гидроксида железа уменьшается с 17,8% до 0,9% при этом степень извлечения алюмината натрия в раствор увеличивается с 81,3% до 99,1%.

Таким образом, оптимальные параметры процесса следующие: температура – 85 °C, продолжительность процесса – 30 минут, концентрация гидроксида натрия – 10%, каустический модуль – 3,0. В этих условиях степень извлечения алюмината натрия в раствор составляет более 98%, осаждение гидроксида железа – более 98%, а оставшееся количество примесного гидроксида алюминия в составе гидроксида железа – 0,9%.

После фильтрации гидроксида железа жидкую часть, состоящую из раствора алюмината натрия и сульфата натрия, подвергали карбонизации. При карбонизации раствора алюмината натрия могут протекать следующие реакции:



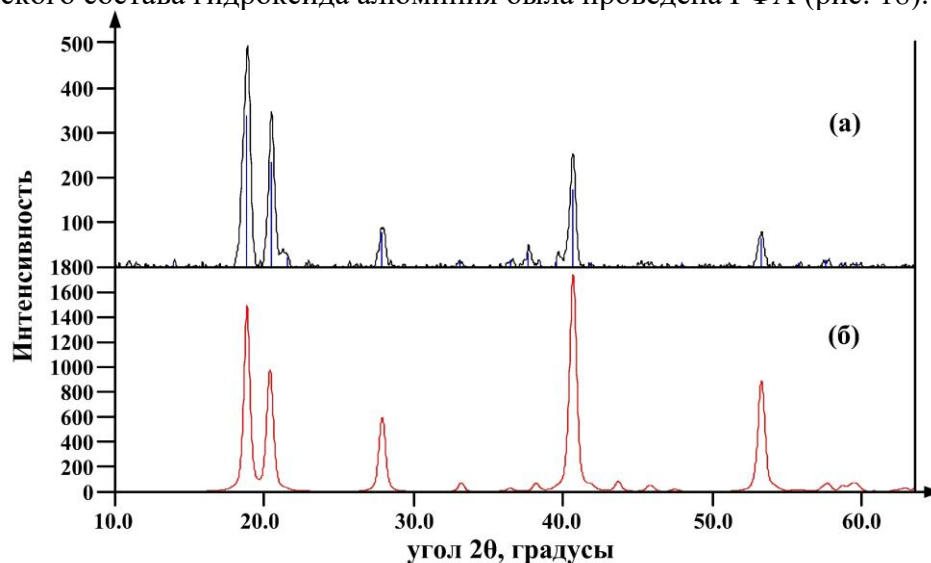
Процесс карбонизации был проведен при комнатной температуре, продолжительностью 30 минут и при расходе углекислого газа 1 л/мин.

После карбонизации раствора алюмината натрия и осаждения гидроксида алюминия твердая часть была подвергнута химическому анализу, результаты которого, в сравнении с стандартным гидроксидом алюминия, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнение химического состава образца со стандартным гидроксидом алюминия

№	Наименование показателей	Норма для марок				
		Гидроксид алюминия ТУ 1711-001-00658716-99				Испытуемый гидроксид алюминия
		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	0,08	0,1	0,1	0,06
3.	Массовая доля Fe ₂ O ₃ , %, не более	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03
4.	Массовая доля влаги, %, не более	15	12	6	1	0,4

Для подтверждения результатов химических анализов и установления минералогического состава гидроксида алюминия была проведена РФА (рис. 18).

**Рисунок 18** – Рентгенограмма гидроксида алюминия, полученного из каолиновых глин (а) и эталона байерита ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (б)

Как видно из рентгенограммы (рис. 18) практически все найденные линии полученного продукта соответствуют линиям минерала байерит (номер по картотеке PDF 74-1119), тем самым подтверждаются результаты химического анализа, по которым можно сделать вывод, что полученный гидроксид алюминия-байерит соответствует требованиям ГОСТ 11841-76 для гидроксида алюминия технического и ТУ 1711-001-00658716-99. Произведенный гидроксид алюминия можно использовать в производстве фторсодержащих солей, коагулянта, глинозема, а также в качестве наполнителя, антипирена и носителей катализаторов.

После кальцинации гидроксида алюминия при температуре 900-1000 °С было получено определенное количество глинозема, химический состав которого приведен в таблице 3.

Таблица 3 – Сравнение химического состава образца со стандартным глиноземом

Таблица 5 Сравнение химического состава образцов 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, в анализируемой пробе количество оксида алюминия составляет более 98%, а содержание остальных компонентов находится в пределах нормы.

Также для подтверждения результатов химических анализов и установления минералогического состава пробы был проведен РФА (рис. 19).

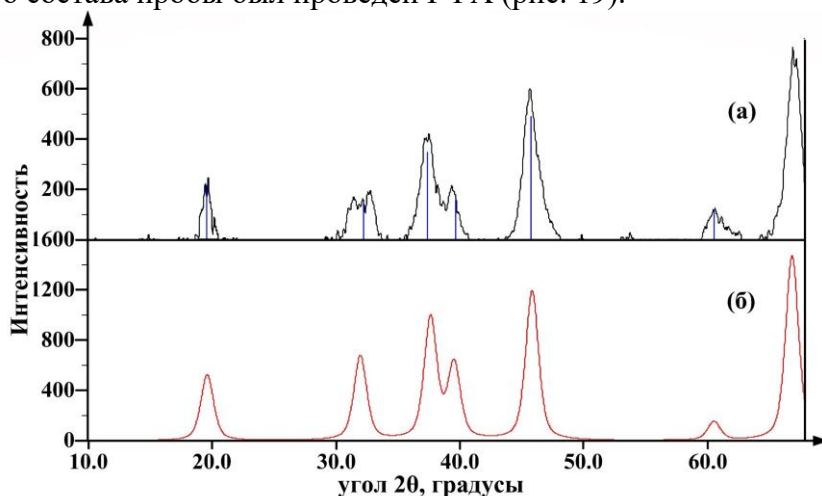


Рисунок 19 – РФА оксида алюминия, полученного из байерита (а) и эталона $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б)

Из рентгенограммы (рис. 19) видно, что после термообработки гидроксида алюминия (байерита) при температуре 900 °С образуется гамма-модификация оксида алюминия (номер по картотеке PDF 29-63), что подтверждает образование глинозема.

Кроме того, после фильтрации гидроксида алюминия в жидкой фазе остаётся раствор, содержащий сульфат (реакции 17, 18) и карбонаты натрия (реакции 19, 20), по РФА определен минерал буркеит (номер по картотеке PDF 24-1134), что подтверждает протекание процесса щелочной обработки сульфатсодержащего раствора и карбонизации раствора тетрагидроксоалюмината натрия. Согласно литературным данным, минерал буркеит используется в качестве сырья для производства моющих средств, а также при получении криолита мокрым способом, переработки кремнефтористоводородной кислоты с получением кремнефторида натрия, в технологии производства глинозёма спекательным способом и др.

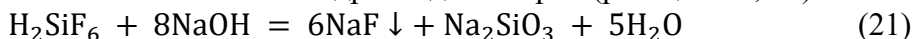
Исходя из проведенных исследований можно сделать вывод, что гидроксид алюминия, полученный сульфатизацией каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» соответствует стандартным нормативам и может быть использован в ряде вышеупомянутых отраслей промышленности.

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

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.

В настоящее время в Республике Таджикистан действует предприятие ООО «ТАЛКО Кемикал», специализирующееся на производстве фтористоводородной кислоты, серной кислоты и фтористых солей. При максимальной производительности ежегодно образуется около 4 тыс. тонн побочного продукта – смеси КФВК и плавиковой кислот, что ставит задачу на её целесообразную переработку.

С этой целью были проведены лабораторные исследования технологии получения фторида натрия, аморфного кремнезёма и жидкого стекла из смеси кислот с использованием гидроксида натрия. Взаимодействие смеси кислот с гидроксидом натрия (реакции 21, 22):



Для определения изменения значения энтальпии (ΔH) и свободной энергии Гиббса в условиях неизменных значений энтропии (ΔS) была изучена термодинамика данного процесса в области температур от 303 до 363 К. Необходимо отметить, что процесс получения фторида

натрия из смеси кислот протекает с выделением тепла. Значения термодинамических характеристик приведено в табл. 4.

Таблица 4 – Значения термодинамических характеристик реакций

№ реакции	-ΔН, кДж моль	ΔS, кДж Моль	Термодинамика переработки смеси кислот с гидроксидом натрия						
			-ΔG, кДж						
			303K	313K	323K	333K	343K	353K	363
21	-680,36	-0,0016	-680,36	-680,35	-680,33	-680,32	-680,30	-680,28	-680,27
22	-97,54	0,0690	-118,72	-119,42	-120,12	-120,82	-121,52	-122,22	-122,92

Как видно из табл. 4, значения изменений энергии Гиббса в обеих реакциях меньше нуля ($\Delta G_{298}^0 < 0$), однако при проведении процесса с возрастанием температуры, тепловые эффекты реакции 22 постепенно меняются в сторону больших отрицательных значений ΔН, что, в свою очередь способствуют отрицательным значениям ΔG. Значение свободной энергии Гиббса для реакции 21 по мере возрастания температуры практически не изменяется, однако по сравнению с реакцией 22 имеют большие отрицательные значения. Полученные данные свидетельствуют о том, что процесс переработки смеси КФВК и плавиковой кислот с гидроксидом натрия протекает самопроизвольно в указанном интервале температур.

Исходя из полученных результатов термодинамических характеристик можно сделать вывод, что реакции (21, 22) процесса получения фторида натрия из смеси КФВК и плавиковой кислот с применением гидроксида натрия протекают самопроизвольно и при возрастании температур от 303 до 363 К скорость протекания указанных реакций изменяется незначительно.

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

Фтористый натрий применяют в качестве добавки при производстве флюсов для обработки расплавов металлов, как реагент при синтезе фреонов, при выпуске стекла, эмалей, керамики, жаропрочных материалов, в производстве кислотоупорных цементов, а также в процессе получения алюминия для регулирования криолитового отношения.

Самым простым способом переработки смеси КФВК и плавиковой кислот является нейтрализация с применением каустической и/или кальцинированной соды, вследствие чего образуются кремнефторид (КФН) и фторид натрия. В нашем случае фторид натрия используется для получения криолита из растворов алюмокалиевых квасцов и сульфата алюминия.

С этой целью были проведены лабораторные исследования технологии получения фторида натрия, аморфного кремнезёма и жидкого стекла из смеси КФВК и плавиковой кислот с использованием гидроксида натрия.

Реакция взаимодействия смеси кислот с гидроксидом натрия протекает в три стадии. На первой стадии при взаимодействии КФВК с гидроксидом натрия (реакция 23) образуются фторид натрия и метасиликат натрия, а при взаимодействии плавиковой кислоты с гидроксидом натрия (реакция 24) образуется фторид натрия:



На второй стадии метасиликат натрия гидролизуются, образуя аморфный оксид кремния и гидроксид натрия (реакция 25):



С целью определения протекания реакций 23, 24 и 25 были проведены исследования влияния температуры, продолжительности процесса и концентрации гидроксида натрия на процесс нейтрализации смеси кислот гидроксидом натрия (см. табл.5). Как видно из табл. 5, при повышении температуры снижается выход фторида натрия, тем самым усиливается гидролиз метасиликата натрия, что приводит к загрязнению фторида натрия аморфным кремнезёмом. Снижение выхода фторида натрия происходит за счет испарения смеси кислот при повышении температуры. При уменьшении продолжительности процесса нейтрализации менее 15 мин.

наблюдается увеличение выхода КФН во фторид натрия, что приводит к загрязнению основного продукта. Также при продолжительности процесса нейтрализации более 15 мин. снижается образование примеси КФН и увеличивается гидролиз метасиликата натрия.

Таблица 5 – Влияние технологических параметров на степень извлечения очищенного фторида натрия

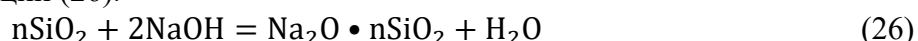
№	Технологические параметры			Выход NaF, %	Содержание примесей, %	
	t, °C	τ, мин.	C _{NaOH} , %		SiO ₂	Na ₂ SiF ₆
1	25	15	25	88,9	-	9,7
2	65			86,5	3,5	5,2
3	75			82,2	5,6	4,3
4	85			78,3	10,7	-
5	25	5		86,9	-	12,8
6		10		88,1	-	8,3
7		20		87,3	3,4	5,2
8		25		86,8	5,6	3,5
9		30		86,1	7,8	0,5
10		15	5	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	-	-

При исследовании влияния концентрации гидроксида натрия установлено, что с увеличением концентрации гидроксида натрия разложение КФН возрастает до максимального уровня, а гидролиз метасиликата натрия снижается до минимального предела. При этом оптимальными параметрами получения фторида натрия являются: температура – 25 °С, продолжительность процесса – 15 минут, концентрация гидроксида натрия – 45%. В таких условиях степень извлечения фторида натрия составляет более 93%, а его чистота более 98%.

РФА образца, полученного NaF, показал наличие линий, относящихся к минералу виллиомит (номер по картотеке PDF 36-1455), что подтверждает протекание процесса.

После фильтрации и промывки фторида натрия горячей водой раствор метасиликата натрия разбавляется и гидролизуется по реакции 25 с осаждением аморфного кремнезёма. Для подтверждения степени чистоты продукта гидролиза был проведен силикатный анализ и установлено, что содержание SiO₂ в составе сухого продукта составляет более 98%.

Далее в лабораторных условиях был изучен процесс, проходящий на третьей стадии – получение жидкого стекла из аморфного кремнезёма в зависимости от концентрации гидроксида натрия, продолжительности и температуры процесса. Образование жидкого стекла протекает по следующей реакции (26).



Установлено, что при изменении температуры от 25 до 90 °С, продолжительности процесса от 15 до 60 мин. и концентрации гидроксида натрия от 5 до 25 масс. % растворимость аморфного оксида кремния увеличивается. Однако для корректировки силикатного модуля жидкого стекла целесообразно использование гидроксида натрия концентрацией 10 масс. %, температура поддерживается в пределах 85-90 °С и продолжительность процесса 60 минут.

С целью определения технических параметров жидкого стекла были проведены анализы в центральной лаборатории ОАО «ТАЛКО», результаты которых приведены в таблице 6 в сравнении со стандартными показателями жидкого стекла.

Как видно из результатов, приведенных в табл. 6 жидкое стекло, полученное из аморфного кремнезёма, соответствует требованиям предъявляемым к маркам А и Б жидкого стекла по ГОСТ 13078-81. Было проведено успешное испытание жидкого стекла, полученного из смеси кислот.

Таблица 6 – Сравнительная характеристика физико-химических показателей стандартного жидкого стекла и исследуемого образца

№	Наименование показателей	Требования для жидкого стекла марок			Жидкое стекло, полученное из аморфного кремнезёма
		А	Б	СНЖ1	
1.	Массовая доля диоксида кремния, %	22.7-29.6	24.3-31.9	29.7-36.0	24,5
2.	Массовая доля оксидов железа и алюминия, %, не более, в т.ч. оксида железа	0.25			0,15
3.	Массовая доля оксида натрия, %	9.3-12.8	8.7-12.2	10.9-13,8	11,1
4.	Силикатный модуль	2.3-2.6	2.6-3.0		2,3
5.	Плотность, г/см ³	1.36-1.45		1.47-1.52	1,37

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

На основе проведенных лабораторных исследований разработана принципиальная технологическая схема комплексной трехстадийной переработки смеси кислот с использованием NaOH для получения NaF, аморфного кремнезёма и жидкого стекла (рис. 20).

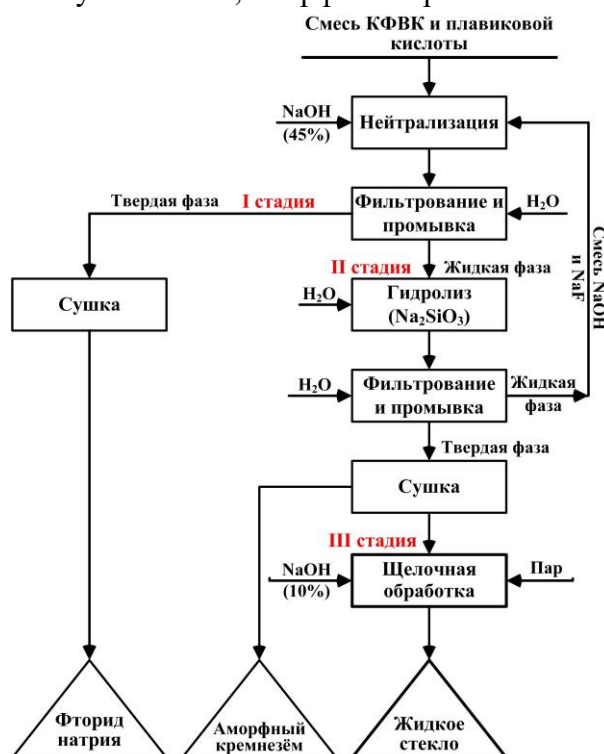


Рисунок 20 – Принципиальная технологическая схема производства фторида натрия, аморфного кремнезёма и жидкого стекла из смеси кислот

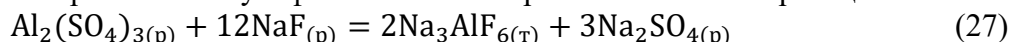
Технология получения фторида натрия, аморфного кремнезёма и жидкого стекла проста и не затратна, а внедрение её в производство для нейтрализации смеси КФВК и плавиковой кислот экологично и экономически выгодно с получением востребованных продуктов.

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

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. 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.

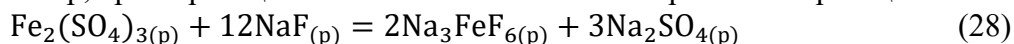
Исходя из этого, исследована технология получения синтетического десульфатизированного криолита из раствора сульфата алюминия, образующегося при сульфатизации каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» с применением фторида натрия.

Процесс получения криолита из сульфата алюминия протекает согласно реакции 27.



Как видно из реакции 27, при взаимодействии раствора сульфата алюминия с раствором фторида натрия образуется криолит в виде осадка и раствора сульфата натрия.

Следует отметить, что содержание оксида железа в составе каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» составляет более 6%, которое в свою очередь реагирует с H_2SO_4 с образованием сульфата железа (III). Поэтому при введении раствора NaF в сульфатсодержащий раствор, кроме реакции 27 имеется возможность протекания реакции 28.



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 28), которое растворяется в воде. Именно поэтому железосодержащие соединения при промывке и фильтрации криолита переходят в раствор.

Важно отметить, что используемый фторид натрия в данном исследовании был получен из побочного продукта ОАО «ТАЛКО Кемикал».

Для реализации данной технологии в лабораторных условиях были изучены параметры, влияющие на процесс получения криолита в зависимости от температуры, продолжительности процесса и дозировки раствора фтористого натрия.

Определено, что при изменении температуры от 25 до 85 °С степень извлечения криолита существенно не меняется, а при пониженной температуре в составе криолита остается сульфат натрия и такой криолит не соответствует нормативным требованиям. Поэтому при нагревании раствора до 85 °С процесс фильтрования ускоряется за счет образования относительно более крупных частиц криолита и одновременно увеличивается растворимость сульфата натрия. Также при увеличении продолжительности процесса смешивания с 5 до 35 мин. существенных изменений не происходит, но продолжительность процесса менее 15 мин. недостаточна для полного взаимодействия фторида натрия с сульфатом алюминия, а также для растворения образовавшегося сульфата натрия. При уменьшении дозировки фторида натрия менее 100 % (от стехиометрии) снижается степень извлечения криолита, а увеличение ее более 100 % приводит к потерям фторида натрия. Поэтому при температуре 85-95°С, продолжительности 15-20 мин. и дозировке фторида натрия 100% от стехиометрического расчета, после двукратной промывки горячей водой в соотношении Т:Ж=1:4 и с использованием лабораторной вакуум-фильтрующей установки, степень извлечения криолита достигает более 95%.

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. 21. Следует отметить, что при использовании обычной лабораторной воронки проводилась трехкратная промывка криолита при соотношении Т:Ж=1:5.

Как видно из рис. 21а при использовании обычной лабораторной воронки (1) с повышением температуры процесса, а также температуры воды используемой для промывки с 25 до 85 °С, содержание Na_2SO_4 в составе криолита уменьшается с 32,8 до 14,1 %, при этом время фильтрования криолита (рис. 21б (1)) сокращается с 86 до 40 мин.

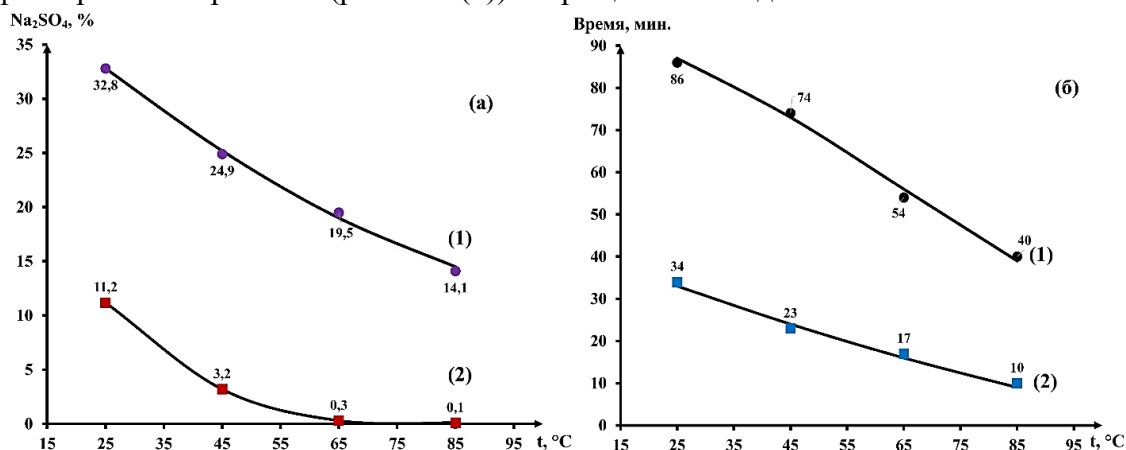


Рисунок 21 – Зависимость степени десульфатизации (а) и скорости фильтрации криолита (б) от температуры: 1 – фильтрация криолита с использованием обычной лабораторной воронки; 2 – фильтрация криолита с использованием вакуум-фильтровального устройства

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 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 кривых рис. 21а 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. 21б (2)) сокращается с 34 до 10 минут, что подтверждает целесообразность использования вакуум-фильтровального устройства.

Далее для установления состава полученного криолита, а также для сравнения со стандартным образцом были проведены химические анализы (табл. 7).

Таблица 7 – Сравнение химического состава криолита, полученного из сульфата алюминия со стандартным криолитом

№	Наименование показателей	Криолит искусственный технический ГОСТ 10561-80			Криолит, полученный из глины
		Высший Сорт	Первый сорт	КП	
1.	Массовая доля F, %, не менее	54			54,5
2.	Массовая доля Al, %, не более	18	19	23	12,6
3.	Массовая доля Na, %, не менее	23	22	13	30,8
4.	Криолитовый модуль, не менее	1,7	1,5	Не норм.	2,8
5.	Массовая доля SiO ₂ , %, не более	0,5	0,9	1,5	0,2
6.	Массовая доля Fe ₂ O ₃ , %, не более	0,06	0,08	0,1	0,09
7.	Массовая доля сульфатов в пересчете на SO ₄ , %, не более	0,5	1		0,2
8.	Массовая доля воды, %, не более	0,2	0,5	0,8	0,7

Результаты, приведенные в таблице 7 свидетельствуют о том, что криолит, полученный из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг», соответствует нормативным требованиям ГОСТ 10561-80 и может быть использован при производстве алюминия.

С целью подтверждения технологии получения криолита из раствора фторида натрия и раствора сульфата алюминия, а также химических анализов, были проведены РФА твердой части и упаренного фильтрата результат, которых приведены на рис. 22 и 23.

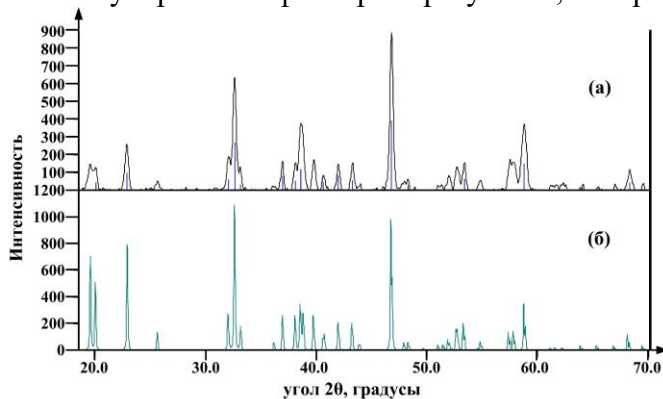


Рисунок 22 – РФА криолита, полученного из растворов сульфата алюминия: *а* – РФА анализируемой пробы; *б* – РФА эталона криолита (Na_3AlF_6)

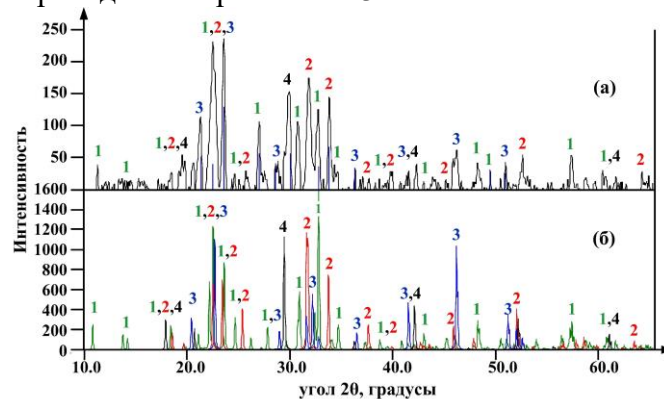
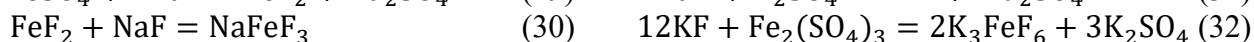
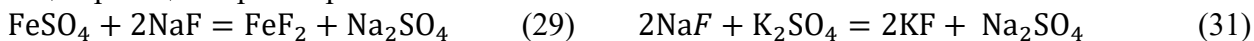


Рисунок 23 – РФА упаренного в естественных условиях раствора (а) и стандартных образцов (б): 1 – $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$; 2 – Na_2SO_4 ; 3 – NaFeF_3 ; 4 – K_3FeF_6

Согласно результатам РФА (рис. 22) все найденные 16 пиков соответствует минералу криолит (Na_3AlF_6) номер по картотеке PDF 25-772 и тем самым подтверждается процесс получения криолита из раствора сульфата алюминия, а также десульфатизация криолита.

Из РФА (рис. 23) следует, что найденные пики в основном принадлежат гидросульфатам (номер по картотеке PDF 76-1109) и сульфатам натрия (номер по картотеке PDF 79-1554) согласно реакциям 27 и 28, а также обнаруживаются следы NaFeF_3 (номер по картотеке PDF 10-154) и K_3FeF_6 (номер по картотеке PDF 72-1764), которые могут образоваться при протекании следующих реакций в растворе:



Согласно вышеприведённым реакциям, имеется возможность образования растворимых железосодержащих фтористых солей. Однако, наши исследования акцентированы на получении десульфатизированного криолита, поэтому особое внимание не уделено тщательному исследованию образования железо-фторидных солей.

Таким образом, результаты проведенных лабораторных исследований и физико-химических анализов свидетельствуют о том, что криолит, полученный из каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг», аналогичен традиционно применяемому криолиту и соответствует нормативным требованиям, а полученный раствор гидросульфата и сульфата натрия может быть использован в различных областях промышленности. Себестоимость полученного криолита за счёт использования местного минерального сырья, побочных продуктов и собственной серной кислоты будет значительно ниже себестоимости импортного криолита.

ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МУСКОВИТ-СТАВРОЛИТОВЫХ СЛАНЦЕВ И МУСКОВИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ «КУРГОВАД» СПОСОБОМ СУЛЬФАТИЗАЦИИ

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

Месторождение расположено на южном склоне Дарвазского хребта, на правом борту реки Пяндж, между ее правыми притоками р. Висхарви на северо – западе и р. Пошхарв на юго

– востоке. В административном отношении месторождение находится на территории Дарвазского района ГБАО.

В составе руды довольно часто встречаются ставролит ($\text{Fe...Al}_4(\text{SiO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_2$) – гранат – биотитовые ($\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH,F})_2$), реже андалузит ($\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$) – гранат ($\text{Fe,Al}_3(\text{SiO}_4)_2$) – биотитовые и редко гнейсы с кианитом ($\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$).

По данным химанализа бороздовых проб без разделения их по разновидностям, т.е. в пробу могли попасть как ставролит-гранат-биотитовые, так и кварц-двуслюдяные, либо кварц-мусковитовые и другие разновидности кристаллических сланцев, минимальное содержание Al_2O_3 – 14-35%, максимальное – 19,63%, среднее содержание находится в пределах 16-22%, K_2O – 3,06%, SiO_2 – 62,43%, Fe_2O_3 – 6,7%.

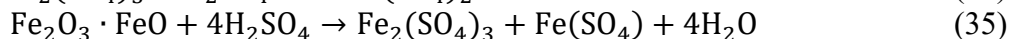
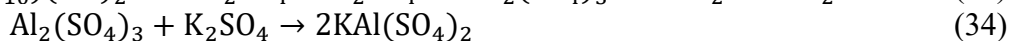
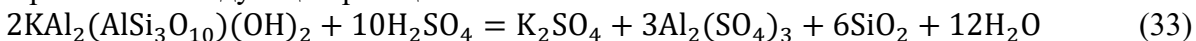
В целом по пяти проявлениям Курговладского месторождения прогнозные ресурсы составляют:

$P_{\text{руда общая}} = 8\,003\,382\,075$ тонн.; $P_{\text{ставролит}} = 1\,557\,928$ тонн, Al_2O_3 – 782 858 т.; $P_{\text{мусковит}} = 4\,580\,732\,910$ тонн, Al_2O_3 – 1 557 449 189 т.; $P_{\text{ставролит+мусковит}} = 1\,557\,928 + 4\,580\,732\,910 = 4\,582\,290\,838$ т.; $P_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ всего}} = 1\,557\,449\,189 + 782\,858 = 1\,558\,232\,047$ т.

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. РФА мусковит-ставролитовых сланцев показал наличие линий, характеризующих минералы кварц (номер по картотеке PDF 46-1045), мусковит (номер по картотеке PDF 46-1311), ставролит (номер по картотеке PDF 41-1484), и магнетит (номер по картотеке PDF 89-950).

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



Как видно из реакции 33, при сульфатизации сначала образуются сульфаты калия и алюминия, затем под действием высокой температуры сульфат алюминия реагирует с сульфатом калия (реакция 34), и образуются безводные алюмокалиевые квасцы.

Напомним, что влияющими параметрами процесса сульфатизации являются температура, продолжительность процесса, дозировка и концентрация кислоты — результаты исследования этих параметров представлены на рис. 24 и 25.

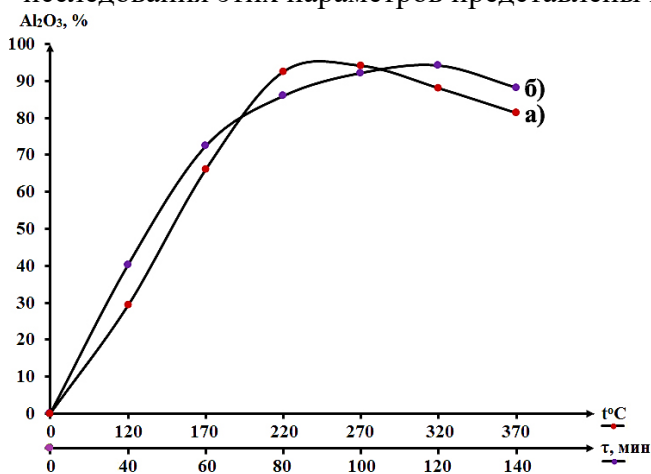


Рисунок 24 – Зависимость степени извлечения глинозёма от температуры (а) и продолжительности сульфатизации (б)

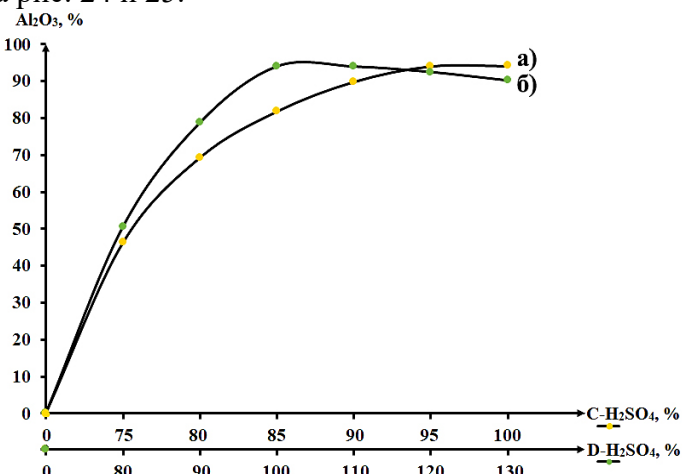


Рисунок 25 – Зависимость степени извлечения глинозёма от концентрации (а) и дозировки кислоты (б)

Как видно из рис. 24 и 25, оптимальными параметрами процесса являются: температура – 240 °С, продолжительность – 120 мин, концентрация серной кислоты – 95 %, дозировка – 110 % от стехиометрии. При этом степень извлечения глинозёма превышает 94 %. С целью подтверждения протекания процесса сульфатизации, а также определения минералогического состава сульфатизированного спёка был проведён РФА на модернизированной установке «Дрон-2» с применением Cuα (рис. 26).

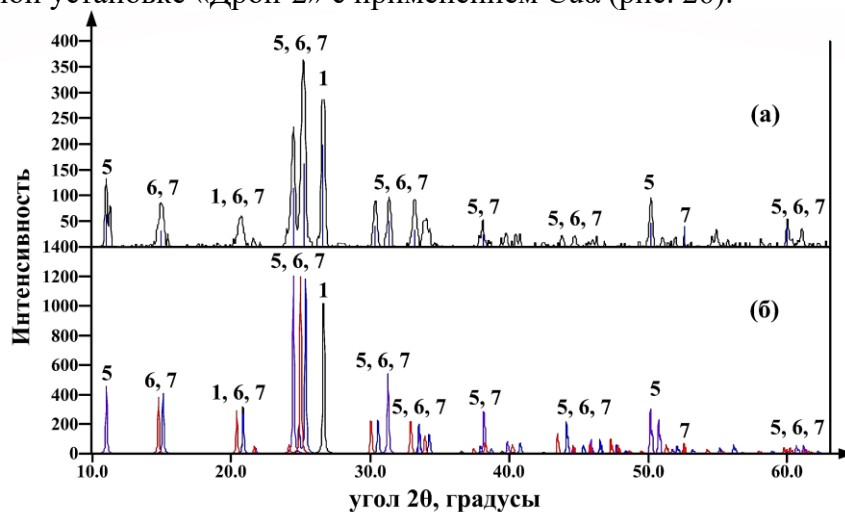


Рисунок 26 – РФА сульфатизированного спёка (а) и стандартных образцов (б): 1-кварц (SiO_2), 5-алюмокалиевые квасцы ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$); 6-миллозевичит ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$); 7-микасит ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)

На рентгенограмме сульфатизированного спёка (рис. 26а) отмечено появление линий, относящихся к кварцу (номер по картотеке PDF 85-335), алюмокалиевым квасцам (PDF 74-82), миллозевичиту (PDF 42-1428) и микаситу (PDF 47-1774), что подтверждает протекание процесса сульфатизации (реакции 33-35) и образование соответствующих сульфатсодержащих соединений.

С целью выделения сульфатсодержащих соединений, содержащихся в сульфатизированном спёке, последнего подвергали водной обработке с варьированием следующих параметров: температуры, продолжительности процесса и соотношения Т:Ж (рис. 27).

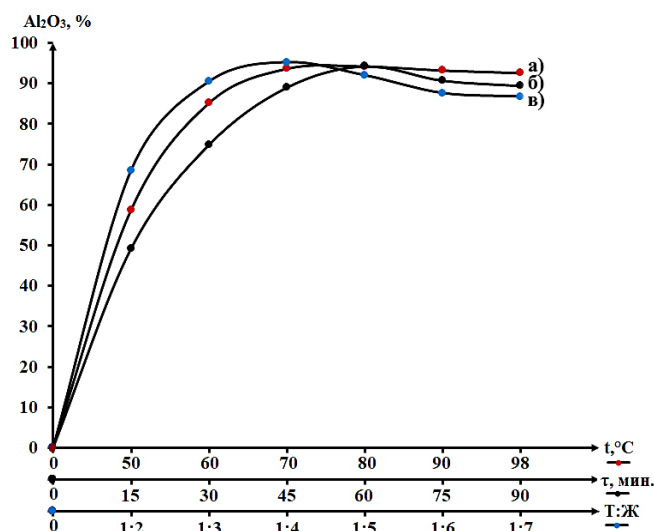


Рисунок 27 – Зависимости выхода Al_2O_3 от $t, ^\circ\text{C}$ (а), τ , мин. (б) и соотношения Т:Ж (в).

В ходе проведённых исследований были определены оптимальные технологические параметры водной обработки сульфатизированного спёка (рис. 27): температура – 90 °С, продолжительность процесса – 60 мин, соотношение Т:Ж – 1:4. При указанных условиях степень извлечения сульфата алюминия, пересчитанная на глинозём, составляет 94,17 %.

Согласно данным рентгенофазового анализа, после водной обработки в составе солей, полученных путём упаривания сульфатсодержащего раствора, идентифицированы следующие соединения: алюмокалиевые квасцы (PDF 23-767), миллозевичит (PDF 22-21), микасайт (PDF 33-679) и гидросульфат алюминия (PDF 28-23). В твёрдом остатке остался лишь кварц (PDF 46-1045), что свидетельствует о полном растворении сульфатсодержащих соединений в воде.

Полученные результаты являются основой для разработки технологии получения сульфата алюминия из местного глинозёмсодержащего сырья с последующей его переработкой в гидроксид алюминия и глинозём – сырьевые компоненты для производства фтористых солей и металлического алюминия. Твёрдый остаток после водной обработки представляет собой тонкодисперсный порошок белого цвета, более чем на 90 % состоящий из кварца, и может быть использован при производстве строительных материалов.

4.3. Кинетика процесса сульфатизации мусковит-ставролитовых сланцев

Месторождение «Курговад» имеет большие запасы исходного материала для химической, металлургической, строительной промышленности. С этой целью изучение кинетики процесса сульфатизации сланцев позволяет научно обосновать получение исходных материалов для алюминиевой промышленности.

Кинетика сульфатизации мусковит-ставролитовых сланцев исследовалась при следующих технологических режимах: температура от 40 до 240 °С, время спекания от 20 до 120 мин. Изучена зависимость выхода оксида алюминия от длительности процесса при различных температурах; результаты исследования графически показаны на рисунке 28, из которого видно, что при увеличении температуры и длительности процесса спекания с серной кислотой, степень извлечения глинозёма постепенно увеличивается.

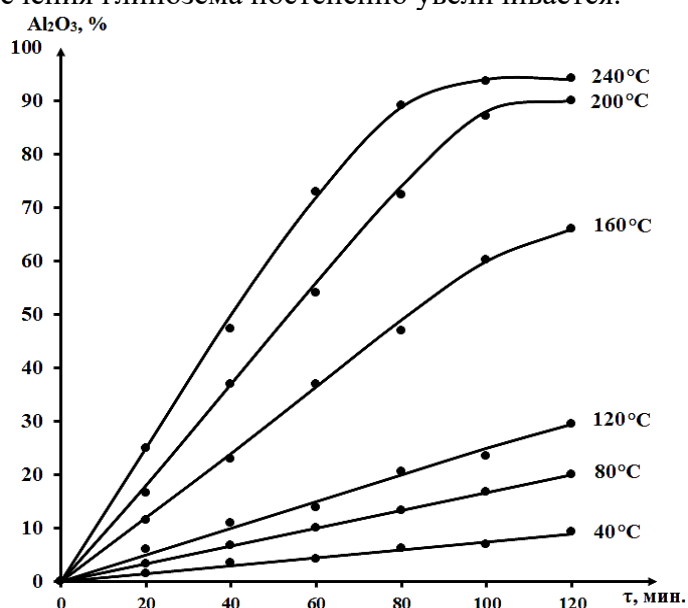


Рисунок 28 – Кинетические кривые зависимости степени извлечения глинозёма от продолжительности процесса и различных температур

Из рисунка 28 видно, что до температуры 120 °С и продолжительности процесса до 120 мин. полученные кинетические значения расположены прямолинейно, однако, при повышении температуры, начиная от 160 до 240 °С, наблюдаются прямые линии с параболическими отклонениями. Эти кинетические кривые хорошо описываются уравнением первого порядка.

При сульфатизации мусковит-ставролитовых сланцев и кинетических расчётах данного исследования получают следующие результаты, которые отражены на рисунке 29.

Из графика зависимости $\lg \frac{1}{(1-\alpha)}$ от времени (рис. 29а) видно, что полученные прямые линии в результате кинетических расчётов имеют отрицательный наклон. В результате анализа

полученных кинетических кривых были рассчитаны значения константы скорости реакции в различных интервалах температур.

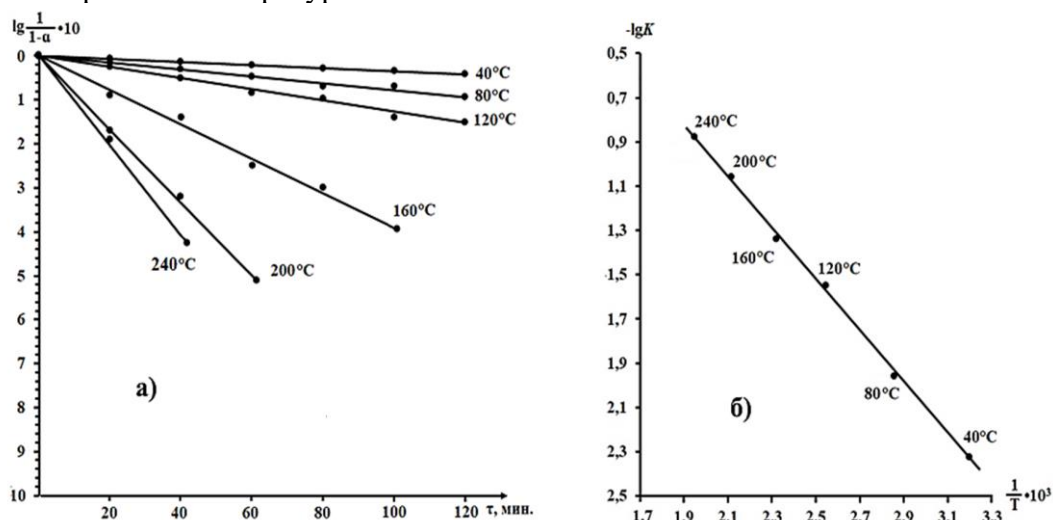


Рисунок 29 – Зависимости $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (а) и $\lg K$ от обратной абсолютной температуры (б)

На следующем графике (рис. 29б) показана зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры ($1/T$), из которой видно, что практически все экспериментальные точки укладываются на прямую линию. Исходя из этого, была найдена кажущаяся энергия активации 22,99 кДж/моль. Значение рассчитанной энергии активации свидетельствует о том, что процесс сульфатизации протекает в переходной области. Этот вывод подтверждается зависимостью скорости реакции от температуры спекания, продолжительности процесса, дозировки и концентрации кислоты.

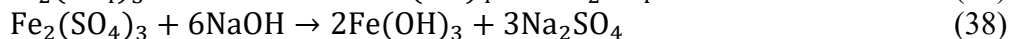
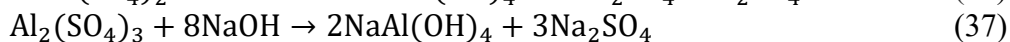
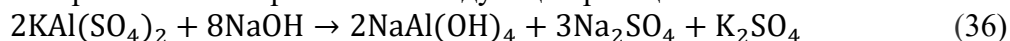
Значения кинетических характеристик раскрывают механизм протекания процесса сульфатизации мусковит-ставролитовых сланцев и дают возможность выбора оптимального режима осуществления данного процесса.

4.4. Щелочная обработка сульфатного раствора, карбонизация тетрагидроксоалюмината 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 на использование технологии получения глинозема из низкокачественных высококремнистых глиноземсодержащих минералов различными методами.

При сульфатизации мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад» оксиды состава руды превращаются в их сульфаты. Например, после водной обработки сульфатизированного спёка, полученного из мусковит-ставролитовых сланцев, его жидкую часть упаривали и подвергли рентгенофазовому анализу, из которого определено, что упаренная соль в основном состоит из алюмокалиевых квасцов, миллозевичит, микасаит и др.

На основе физико-химических анализов исследован процесс щелочной обработки сульфатсодержащего раствора, полученного после сульфатизации сланцев с целью получения гидроксидов алюминия и железа, в зависимости от температуры, продолжительности процесса, дозировки гидроксида натрия и каустического модуля. При щелочной обработке сульфатсодержащего раствора возможно протекание следующих реакций:



Оптимальные параметры процесса щелочной обработки, следующие: температура – 85 °С, продолжительность – 30 минут, концентрация NaOH – 10 %, каустический модуль – 4,0. При этом степень извлечения раствора $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ составляет более 99%, осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – 99%, а оставшееся количество примесного $\text{Al}(\text{OH})_3$ в составе гидроксида железа – 0,8%.

После фильтрации гидроксида железа жидкую часть, состоящую из раствора алюмината натрия и сульфатов натрия-калия, подвергали карбонизации. После карбонизации раствора алюмината натрия, образовавшаяся пульпа фильтровалась, и полученная твердая часть была подвергнута химическому анализу, согласно которой чистота полученного продукта составляет более 99%, что соответствует требованиям на гидроксид алюминия технический по ТУ 1711-001-00658716-99. В ходе РФА на рентгенограмме не появляются пики, что указывает на образование аморфного гидроксида алюминия.

После отделения гидроксида алюминия, фильтрат упаривали, а упаренную соль подвергали РФА, согласно которому, упаренная соль содержит минералы буркеит (номер по картотеке PDF 24-1134), мирабилит (номер по картотеке PDF 75-1077), тенардит (номер по картотеке PDF 37-1465) и афтиталит (номер по картотеке PDF 74-1742).

При кальцинации аморфного гидроксида алюминия, полученного из мусковит-ставролитовых сланцев, при температуре 1000-1100 °С было получено некоторое количество глинозема с чистотой более 98%. РФА полученного продукта после кальцинации показал наличие линий, принадлежащих корунду (номер по картотеке PDF 46-1212).

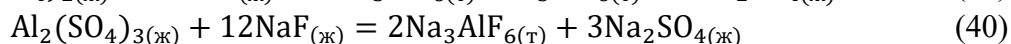
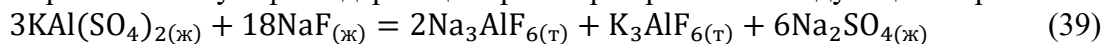
Таким образом, данная технология позволяет производить алюмокалиевые квасцы, сульфат алюминия, гидроксид алюминия, глинозем, сульфаты, карбонаты калия и натрия из мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад».

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

При производстве металлического алюминия в основном применяют синтетический криолит, который получают из растворов плавиковой кислоты, алюмината натрия и соды. Также криолит получают при переработке жидкой части шламов алюминиевого производства с использованием раствора алюмината натрия, а также из раствора сульфата алюминия и NaF.

На этой основе изучалась возможность получения криолита из растворов алюмокалиевых квасцов, сульфата алюминия и фторида натрия. С целью проведения исследований в лабораторных условиях ранее был изучен процесс сульфатизации сланцев с получением алюмокалиевых квасцов, сульфатов алюминия и железа, что подтверждено РФА.

Получение криолита из сульфатсодержащего раствора протекает следующим образом:



Как видно из реакции 39 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.

С целью установления оптимальных параметров технологии получения криолита из сульфатсодержащего раствора и фторида натрия проведен ряд исследований по изучению зависимости степени извлечения криолита от температуры, продолжительности процесса и дозировки раствора фторида натрия, результаты которых представлены в таблице 8.

Таблица 8 – 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, °С	τ, мин.	D _{NaF} , %		
1	25	15	100	97,3	10,1
2	45	15	100	96,8	5,3
3	65	15	100	95,9	1,8
4	85	15	100	94,1	-
5	85	5	100	94,8	0,7
6	85	25	100	93,5	-
7	85	35	100	93,1	-

8	85	15	80	77.4	-
9	85	15	90	88.9	-
10	85	15	110	94.5	-
11	85	15	120	94.6	-

Как видно из таблицы 8, 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%.

Согласно проведенным исследованиям по увеличению скорости фильтрации и обессеривания криолита с помощью вакуум-фильтрующей установки в зависимости от температуры определено, что при повышении температуры более 85 °С 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 мин.

После определения оптимальных параметров был проведен химический анализ полученного криолита, со следующими результатами (масс. %): F – 53,7, Al – 12,5, Na – 31,8. Химический состав исследуемого криолита, соответствует требованиям ГОСТ 10561-80.

Согласно проведенному РФА, появляющиеся линии принадлежат минералу криолит (номер по картотеке PDF 25-772), тем самым подтверждаются химические анализы и технология получения криолита из сульфатсодержащего раствора и фторида натрия, а также обессеривание криолита. Также обнаруживаются следы минерала эльпасолит (номер по картотеке PDF 86-2057), который может частично понижать температуру плавления криолита.

На рентгенограмме упаренной соли, полученной из фильтрата (после отделения криолита), обнаруживаются пики, относящиеся к гидросульфату натрия (номер по картотеке PDF 76-1110), к минералам тенардит (номер по картотеке PDF 74-2036) и афтиталит (номер по картотеке PDF 74-1742), что подтверждает протекание вышеприведённых реакций.

Таким образом, криолит, полученный по этой технологии, может быть использован в производстве алюминия, а фильтрат, состоящий 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 КФВК 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».

С целью разработки технологии обогащения мусковит-ставролитовых сланцев исследовано флотационное обогащение руды месторождения «Курговад». Для проведения исследования были взяты средние образцы, со следующим химическим составом (масс. %): Al_2O_3 – 20,4; Fe_2O_3 – 7,8; K_2O – 5,6; SiO_2 – 57,1; Na_2O – 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 качестве доступных реагентов использовали сосновое масло, талловое масло и керосин.

Предварительно высушенную руду, измельченную на лабораторной мельнице, пропускали через сито 0,063 мм со следующим процентным содержанием: 1) до 35% - проба №1; 2) до 45% - проба №2; 3) до 55% - проба №3; 4) до 65% - проба №4; 5) до 75% - проба №5. Затем каждый образец обрабатывали методом флотации в одинаковых условиях и определяли

количество оксида алюминия в каждом концентрате. Химический состав концентратов и флотационных хвостов определяли силикатным анализом (табл. 9).

Таблица 9 – Результат химического анализа мусковитового концентрата в зависимости от фракционного состава

№	Размер фракции ≤0.063мм, %	Расход флотореагентов, г/т			Выход кон-та	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	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. 9) 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. Также был исследован выход концентрата в зависимости от степени измельчения первичной руды и установлено, что максимальная его степень достигается при прохождении 65% руды через сито 0,063 мм. Таким образом, ряд проведенных исследований позволяет определить оптимальный фракционный состав руды для обогащения методом флотации.

Согласно результатам химического анализа в составе хвостов флотации количество глинозема и компонентов заметно уменьшается.

Изучена зависимость выхода концентрата от соотношения реагентов, используемых в процессе обогащения мусковит-ставролитовых сланцев флотационным методом (табл. 10).

Таблица 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 результате серии проведенных экспериментов определен расход флотореагентов: талловое масло – 10000 г/т; керосин – 15000 г/т; сосновое масло – 1000 г/т. В таких условиях (табл. 10, №11) выход мусковитового концентрата составляет 55,3 %, а количество глинозема в его составе равно 28,3 %.

Таким образом, в результате проведенных исследований определен комплекс оптимальных параметров процесса флотационного обогащения мусковит-ставролитовых сланцев с положительными результатами, что позволяет сделать выводы об эффективности переработки глиноземсодержащих слюд низкого качества и их внедрения в производство методом флотации.

В результате проведения лабораторных исследований по флотационному обогащению мусковит-ставролитовых сланцев была разработана принципиальная технологическая схема (рис. 30), которая состоит из следующих операций: измельчение, основная флотация, контрольная флотация, сушка.

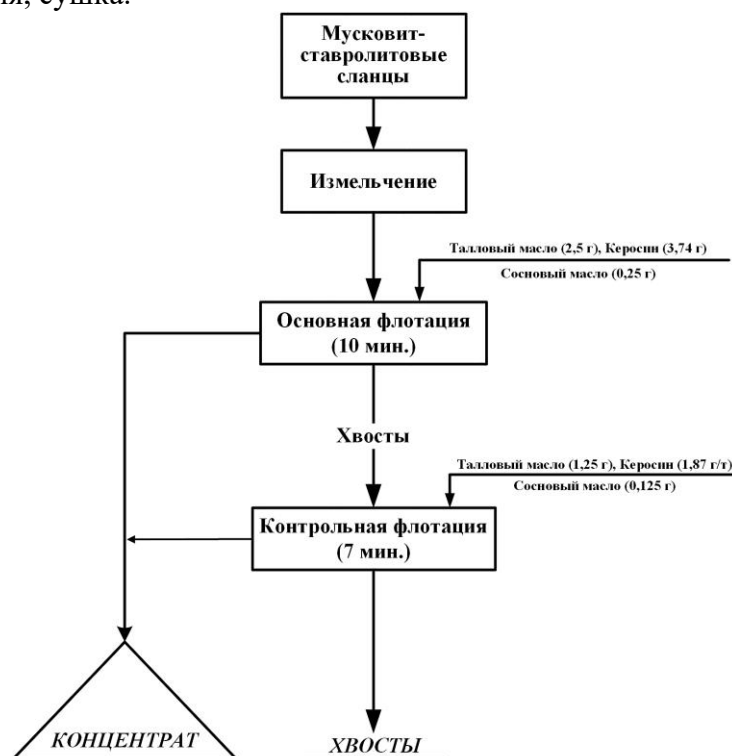
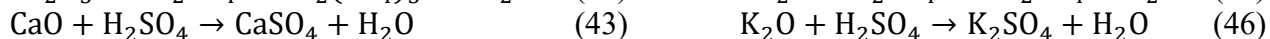
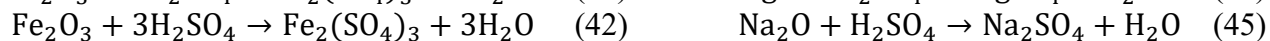
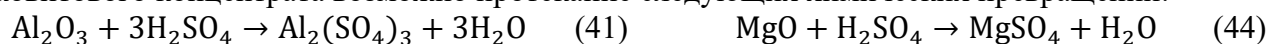


Рисунок 30 – Принципиальная технологическая схема обогащения мусковит-ставролитовых сланцев флотационным методом

4.7. Термодинамика процесса сульфатизации флотационного мусковитового концентрата

Научное обоснование термодинамических процессов сульфатизации и разработка технологии получения сульфата алюминия и глинозёма позволяет добиться значительного экономического эффекта и способствует повышению производства коагулянта, фтористых солей и глинозёма.

При взаимодействии серной кислоты с компонентами (в виде оксидов) из состава мусковитового концентрата возможно протекание следующих химических превращений:



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 химического превращения по уравнению Кирхгофа проведен расчёт значений энтальпии.

В области температур 298, 393, 433, 493, 533, 573 К были определены зависимости изменения энергии Гиббса (ΔG^0) от температуры (рис. 31).

Из рис. 31 видно, что при увеличении температуры сульфатизации мусковитового концентрата значения изменения энергии Гиббса остаются отрицательными и плавно снижаются особенно реакций 41 и 42 с образованием сульфатов алюминия и железа.

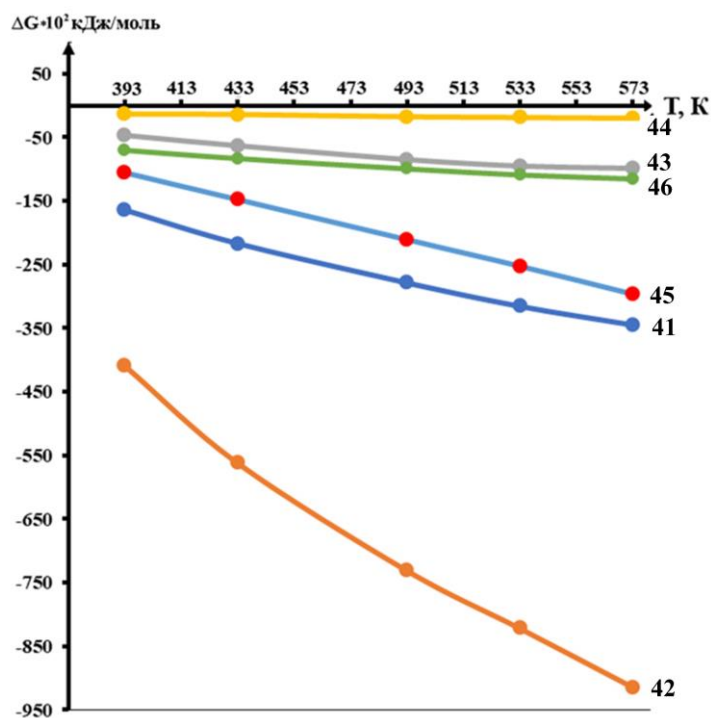


Рисунок 31 – Зависимость свободной энергии Гиббса реакции от температуры

Исходя из этого, полученные данные при термодинамических расчётах процесса сульфатизации флотационного мусковитового концентрата свидетельствуют о том, что почти все предполагаемые реакции протекают в области температур от 393 до 573 К.

4.8. Физико-химические аспекты переработки флотационного мусковитового концентрата методом сульфатизации

Несмотря на сложность используемого оборудования для переработки высококремнистых глиноземсодержащих руд кислотным способом, данная технология обеспечивает высокую степень извлечения глинозема, и экономически оправдано благодаря использованию отечественной серной кислоты.

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 др. Сравнительно большое количество глинозема (не менее 28%) позволяет эффективно перерабатывать этот концентрат методом сульфатизации.

Результаты проведенных исследований представлены на рисунках 32, 33.

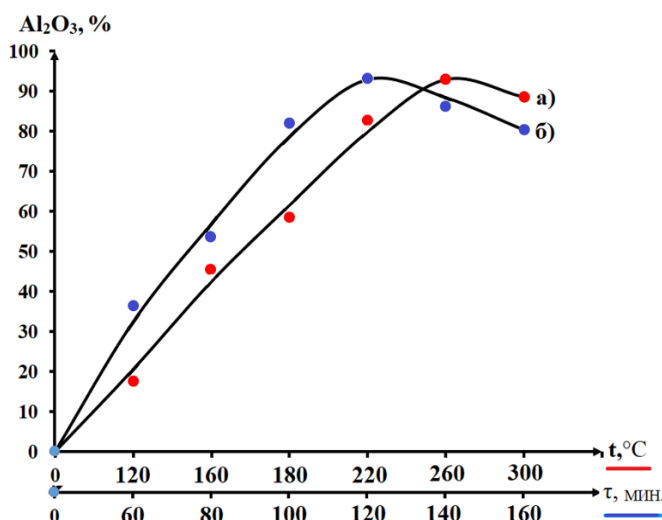


Рисунок 32 – Зависимость степени извлечения глинозема от температуры (а) и продолжительности процесса сульфатизации (б)

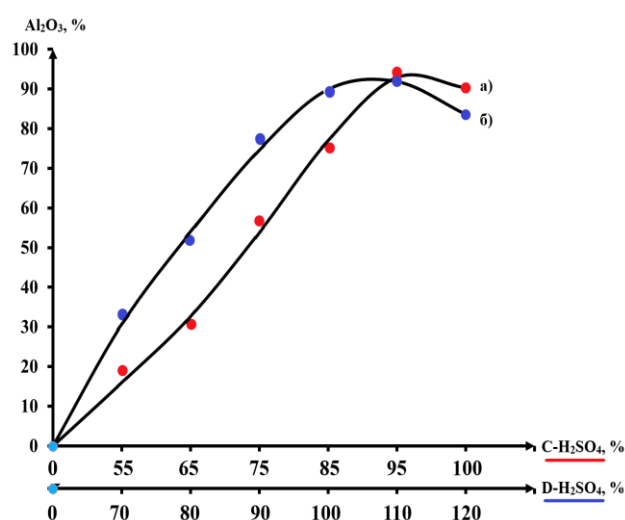


Рисунок 33 – Зависимость степени извлечения глинозема от концентрации (а) и дозировки серной кислоты (б)

Из рисунков 32 и 33 видно, что оптимальными параметрами процесса сульфатизации мусковитового концентрата являются: температура – 260 °С, продолжительность – 120 мин., концентрация серной кислоты – 95%, дозировка кислоты – 110 % от стехиометрии. При этом максимальная степень извлечения глинозема составляет более 92 %.

Согласно данным РФА, после сульфатизации мусковитового концентрата основные линии принадлежат минералам алюмогенину, кокимбиту и алюмокалиевым квасцам.

С целью отделения водорастворимых минералов алюмогенина и алюмокалиевых квасцов от нерастворимого в воде остатка, был изучен процесс водной обработки спёка (рис. 34).

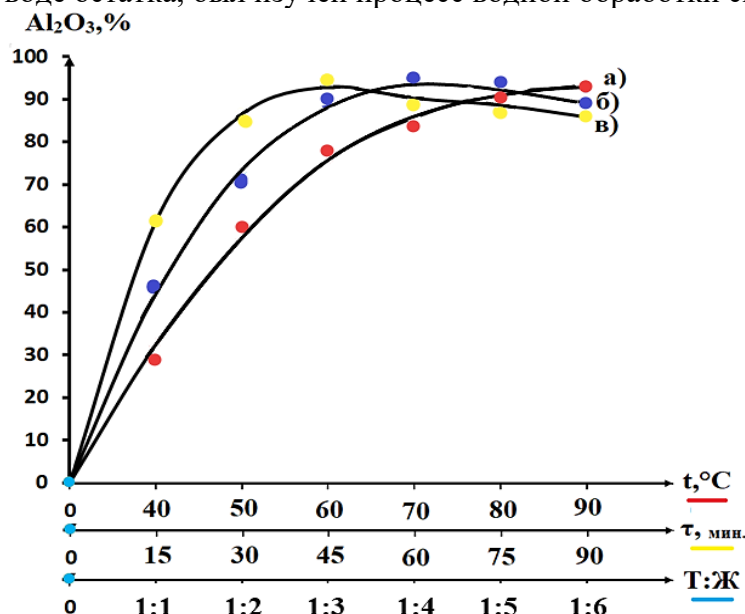


Рисунок 34 – Зависимость степени извлечения глинозема от температуры (а), продолжительности процесса (б) и соотношения Т:Ж (в)

Определены оптимальные параметры водной обработки спёка: температура – 90 °С, продолжительность процесса – 30-45 минут и соотношение Т:Ж = 1:4. В таких условиях степень отделения сульфата алюминия в перерасчете на глинозем составляет 92,86%.

В результате исследований определены оптимальные параметры процесса сульфатизации флотационного мусковитового концентрата месторождения «Курговад» и водной обработки сульфатизированного спёка, с максимальной степенью извлечения глинозема, достоверность которых подтверждена химическим и рентгенофазовым анализом. Проведенные исследования являются основой для разработки технологии производства сульфата алюминия из местного глиноземосодержащего сырья. При переработке сульфата алюминия из него можно получить гидроксид алюминия и глинозем, а полученные продукты являются сырьем для производства фтористых солей и металлического алюминия.

4.9. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки глиноземсодержащих руд Таджикистана методом сульфатизации

На основании вышеприведённых исследований была разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки глиноземсодержащих руд Таджикистана (каолиновых глин месторождений «Зидди» и «Чашма-Санг», мусковит-ставролитовых сланцев и флотационного мусковитового концентрата месторождения «Курговад») способом сульфатизации с целью получения неочищенных и очищенных коагулянтов, гидроксида алюминия, глинозема, криолита и др. (рис. 35).

Согласно принципиальной схеме, процесс комплексной переработки глиноземсодержащих руд состоит из четырёх стадий. На первой стадии процесса глиноземсодержащую руду измельчают до фракции размером не более 0,1 мм и смешивают с концентрированной серной кислотой (95-98%) в количестве 100-110% от стехиометрически необходимого.

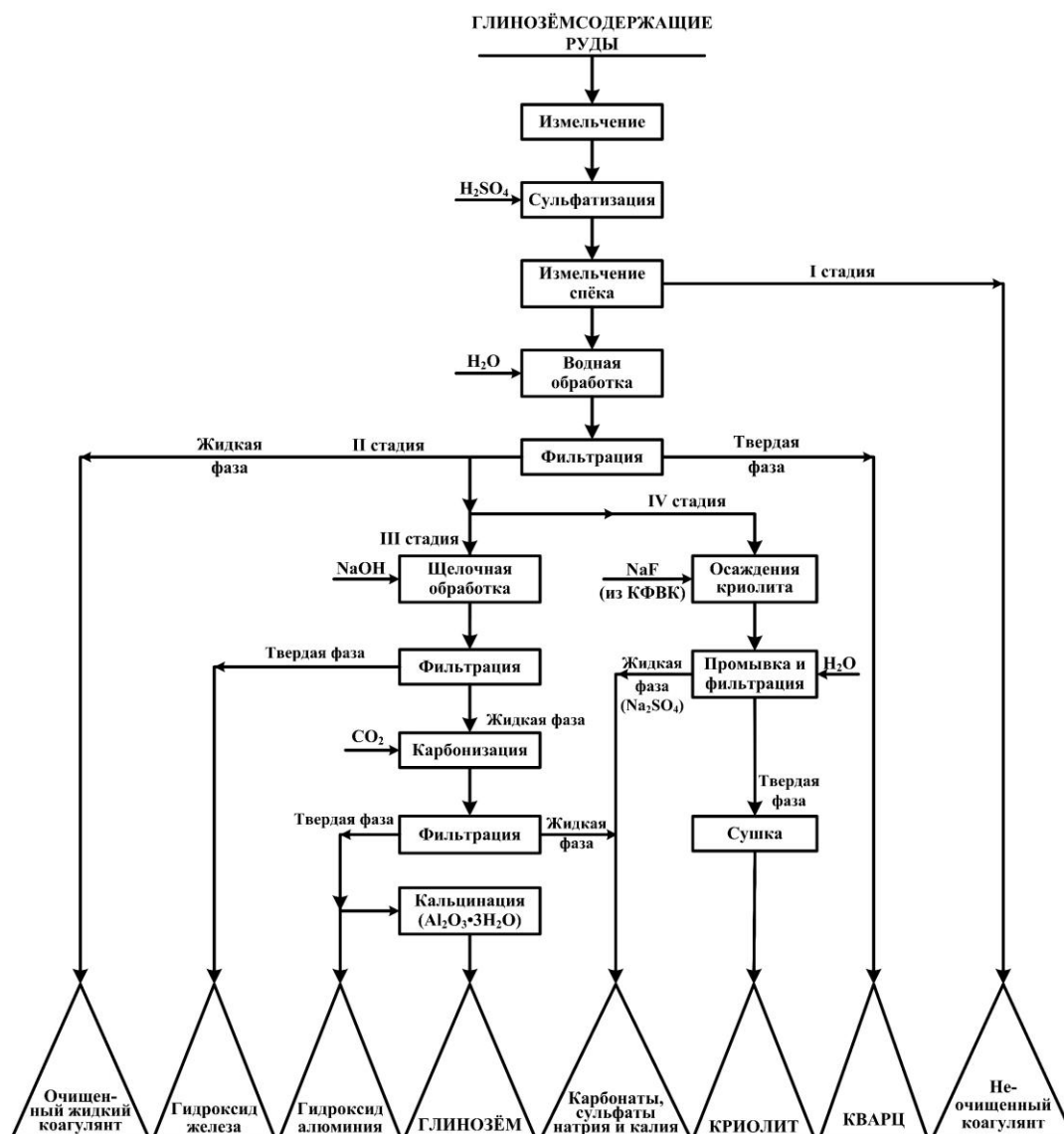


Рисунок 35 – Принципиальная технологическая схема переработки мусковит-ставролитовых сланцев и флотационного концентрата методом сульфатизации

Шихту подвергают термообработке при температуре 240-280 °С в течение 60-90 мин. Полученный сульфатизированный спек после измельчения до фракции размером 0,1-0,5 мм можно непосредственно использовать в качестве неочищенного коагулянта для обработки водой. На второй стадии сульфатизированный спек обрабатывают водой при температуре 80-90 °С в течение 30-60 мин и соотношении Т:Ж в интервале от 1:3 до 1:4. Полученную пульпу подвергают фильтрации с отделением твердой фазы, представляющей собой кремнезём с содержанием оксида кремния не менее 90% (кварц), и фильтрата в виде раствора сульфата алюминия, из которого при упаривании в естественных условиях получают кристаллический очищенный коагулянт для водоподготовки. Согласно третьей и четвёртой стадиям, из сульфатсодержащего раствора получают гидроксид алюминия, глинозём, криолит и др.

Способ сульфатизации позволяет осуществить комплексную переработку высококремнистого глинозёмсодержащего сырья, отвечающую требованиям экологической безопасности и экономической целесообразности (каолиновые глины месторождений «Зидди» и «Чашма-Санг»), мусковит-ставролитовые сланцы месторождения «Курговад» Республики Таджикистан) с получением ценных продуктов. Осуществление переработки в едином технологическом цикле способствует повышению технологичности процессов производства широкого ассортимента полезных компонентов из низкачественного глинозёмсодержащего сырья, минимизации транспортных и энергетических расходов, а также обеспечивает гибкость оперативного регулирования выпуска различных видов продукции.

ГЛАВА 5. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПО СУЛЬФАТИЗАЦИИ ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩИХ РУД ТАДЖИКИСТАНА. РАСЧЁТ 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 РФА: сульфатизированный спек состоит из алуногена и кварца. Полученный материал можно использовать в качестве неочищенного коагулянта.

С этой целью в лабораторных условиях было получено 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 утверждён акт «О проведении испытаний неочищенного коагулянта» от 01.02.2018 г. Определено, 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).

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.

Выявлено, 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).

По результатам испытаний составлены акты (от 07.12.2020г. и от 28.12.2023г.) о проведении лабораторных испытаний неочищенных коагулянтов, полученных из мусковит-ставролитовых сланцев методом сульфатизации.

5.3. Выпуск опытно-промышленной партии неочищенного и очищенного коагулянтов из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» способом сульфатизации

На основе ранее проведенных лабораторных исследований проведены исследования по выпуску опытной партии неочищенного и очищенного сульфата алюминия из глин Чашма-Сангского месторождения (Таджикистан) сернокислотным способом.

В период 03.08-06.08.2021г. в ОАО «ТАЛКО» была проведена сульфатизация 100 кг каолиновой глины, измельченной до размера частиц $<0,1$ мм, с использованием 80 кг концентрированной серной кислоты, согласно стехиометрических расчетов, при температуре 260-300 °C и продолжительности 90 мин. В результате было получено 170 кг сульфатизированного спека (неочищенного коагулянта) с выходом сульфата алюминия более 85%. Согласно РФА, произведённый продукт в основном соответствует минералу миллозевичиту (номер по картотеке PDF 22-21) и кварцу (номер по картотеке PDF 78-1254).

Также в период 10.08-13.08.2021г. была проведена водная обработка 50 кг сульфатизированного спека с целью получения очищенного сульфата алюминия при температуре 80-85 °C и продолжительности 30 мин., с последующей фильтрацией водной части от твёрдой.

При кристаллизации раствора коагулянта в естественных условиях получено более 30 кг кристаллического сульфата алюминия, а количество нерастворимого компонента составило 22 кг, состоящего в основном из кварца. Рентгенофазовым анализом установлено, что произведенный продукт соответствует алуногену (номер по картотеке PDF 16-360), который является очищенным коагулянтом.

По положительным результатам проведенных опытно-промышленных испытаний был составлен и утвержден акт от 22.11.2021г.

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.

По результатам исследований можно сделать вывод, что 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. На основе проведенных положительных лабораторных испытаний был составлен и утвержден акт от 05.11.2021г.

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. 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. До и после испытаний провели анализ по определению химического состава металлического алюминия, по которым полученный криолит из каолиновой глины не оказывает отрицательного влияния на состав металлического алюминия, что даёт возможность его использования при производстве алюминия.

Таким образом, результаты проведенных лабораторных исследований, физико-химических анализов и опытно-промышленных исследований и испытаний свидетельствуют о том, что криолит, полученный из каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг», аналогичен традиционно применяемому криолиту и соответствует нормативным требованиям, а

полученный раствор гидросульфата и сульфата натрия может быть использован в различных областях промышленности, упомянутых 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 (от 21.06.2022г.) о выпуске и испытании опытно-промышленной партии криолита из раствора сульфата алюминия, полученного из каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» методом сульфатизации.

5.6. Выпуск гидроксида алюминия, глинозема, фторида алюминия и криолита из раствора сульфата алюминия, полученного сульфатизацией каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг»

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 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) с концентрацией 67,3 г/л. Далее согласно стехиометрическому расчету для щелочной обработки в сульфатсодержащий раствор ввели 50 л 30% 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 других отраслях.

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 с выходом более 90% и чистотой 98,5%. Согласно РФА, полученный продукт соответствует минералу байерит номер по картотеке PDF 74-1119.

Кроме того, после фильтрации гидроксида алюминия в жидкой фазе осталось примерно 280 л раствора смеси сульфата и карбоната натрия, которая по результатам РФА соответствует минералу буркеиту по тому же номеру в картотеке PDF 24-1134.

Далее был осуществлен процесс получения опытных количеств глинозема, фторида алюминия и криолита из байерита ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

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. Чистота полученного глинозема составлял 99,1%. По РФА, полученный продукт соответствовал гамма модификации оксида алюминия (номер по картотеке PDF 29-63), тем самым подтверждена кальцинация байерита. 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, с чистотой 96,2%. Согласно РФА, после термической обработки минерала розенбергита молекулы воды из состава минерала исчезают, число появившихся линий значительно уменьшилось, и они относятся к синтетическому соединению фторид алюминия (номер по картотеке PDF 80-1007).

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 кислот отвечает требованиям ГОСТ 19181-78 (алюминий фтористый технический).

Для получения 1 кг **криолита** 0,372 кг байерита обработали 1,9 кг 30%-ной плавиковой кислоты и 2,29 кг 25% гидроксида натрия. Полученный криолит имеет следующий химический состав (масс. %): Na – 30,8, Al – 12,6, F – 54,5.

Продукт относится к минералу криолит (номер по картотеке PDF 25-772), что также подтверждают результаты химического анализа. На основании физико-химических исследований сделан вывод, что криолит, полученный из минерала байерит и плавиковой кислоты, соответствует требованиям ГОСТ 10561-80 (криолит искусственный технический).

Таким образом, результаты проведенных анализов и исследований свидетельствуют о том, что основные физико-химические характеристики гидроксида алюминия, полученного из каолиновой глины месторождения «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.

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, процесс сульфатизации каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» протекает при температуре 200-280 °С, продолжительности процесса 60-90 мин., концентрации серной кислоты 95-98%, дозировке серной кислоты 100-110% от стехиометрии. При таких параметрах степень извлечения сульфата алюминия достигает более 90%.

На основе лабораторных исследований была разработана аппаратурно-технологическая схема комплексной переработки глиноземсодержащих руд способом сульфатизации (рис. 36).

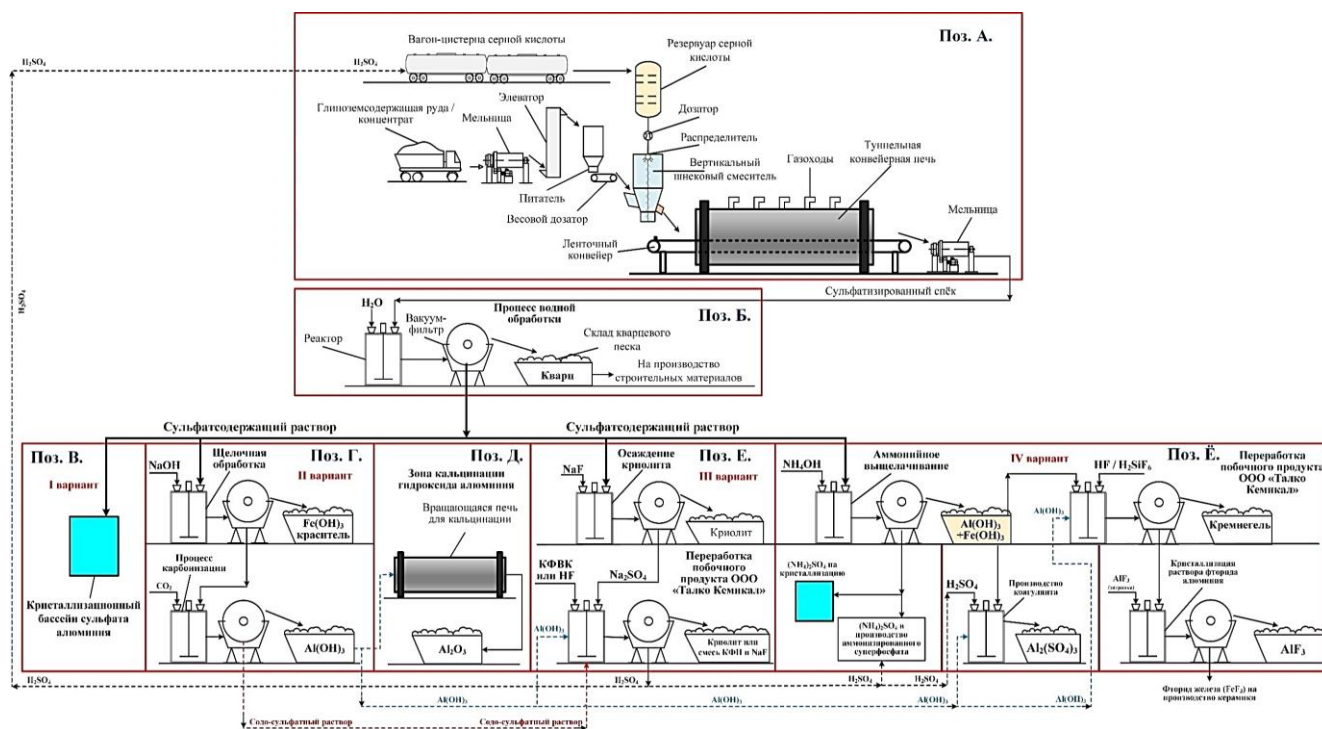


Рисунок 36 – Комплексная аппаратурно-технологическая схема линии сульфатизации глиноземсодержащих руд

Как показано на рисунке 36, технология комплексной переработки глиноземсодержащих руд способом сульфатизации включает 7 технологических позиций и представлена в 4 различных вариантах. Эти варианты охватывают производство нескольких ключевых продуктов. На основе материального баланса для каждой из технологий, представленных на рисунке, было проведено технико-экономическое обоснование (ТЭО)

5.7.1. Техничко-экономическое обоснование производства неочищенного коагулянта из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг»

В соответствии с позицией А общей технологической схемы (рис. 36) и материальным балансом был проведен ТЭО производства одной тонны неочищенного коагулянта. Результаты расчета представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Техничко-экономический расчёт производства 1 тонны неочищенного коагулянта

№	Наименование затрат	Ед. измер.	Расходы на 1 тонну продукции	Цена на 1 т продукции	
				сомони	доллар
I. Затраты на сырье					
1	Сырье с перевозкой	кг	526	115,5	10,5
2	Концентрированная серная кислота	кг	517	522,2	47,4
II. Затраты на электроэнергию и газ					
3	Природный газ для сульфатизации	м³	5,3	8,7	0,8
4	Электроэнергия	кВт/ч.	Общ.28,5	5,7	0,52
III. Затраты на оплату труда					
5	Зарплата	-	-	9,15	0,83
6	Налог на социальное страхование	-	25%	2,28	0,2
7	Накладные расходы	-	5%	0,45	0,04
8	Амортизация	-	0,08%	10,8	0,98
9	Другие расходы	-	5%	0,45	0,04
10	Себестоимость продукта	т	-	675,23	61,38
11	Мировая цена очищенного коагулянта	т	-	5000	454,5
12	Рентабельность на 1 т продукции	т	-	4324,7	393,1

Согласно проведенным расчетам, если за час можно получить до 8,5 т неочищенного коагулянта, то за сутки (24 ч) можно получить 204 т неочищенного коагулянта. Таким образом, годовая производительность цеха по производству неочищенного коагулянта может составить 73 440 т.

5.7.2. Техничко-экономические показатели производства очищенного коагулянта из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг»

Рассчитано ТЭО производства очищенного коагулянта из сульфатизированного спека согласно выделенным (поз. Б и В на рис. 36) из общей аппаратурно-технологической схемы (рис. 36). Результаты проведенных расчетов по получению 1 тонны очищенного коагулянта приведены в табл. 12.

Таблица 12 – Техничко-экономический расчёт производства 1 тонны очищенного коагулянта

№	Наименование затрат	Ед. измер.	Расходы на 1 тонну продукции	Цена на 1 т продукции	
				сомони	доллар
I. Затраты на сырье					
1	Неочищенный коагулянт	т	1,2	810,27	73,6
II. Затраты на электроэнергию и газ					
2	Вода	м ³	3,06	9,18	0,83
3	Электроэнергия	кВт/ч	22,54	4,5	0,4

III. Затраты на оплату труда					
4	Зарплата	-	-	9,44	0,85
5	Налог на социальное страхование	-	25%	2,36	0,21
6	Накладные расходы	-	5%	0,47	0,04
7	Амортизация	-	0,08%	13,1	1,19
8	Другие расходы	-	5%	0,47	0,04
9	Себестоимость продукта	т	-	850	77,27
10	Мировая цена очищенного коагулянта	т	-	5000	454,5
11	Рентабельность на 1 т продукции	т	-	4608	419
12	Количество тонкоизмельченного кварцевого песка, оставшегося в виде побочного продукта, составляет 0,68 т (100*0,68=68 сомони)				

Технико-экономические расчёты показывают, что стоимость 1 т неочищенного коагулянта, полученного по этой технологии, составляет примерно 675 сомони (61,3 USD), а стоимость 1 т очищенного коагулянта – 816 сомони (75 USD). При этом стоимость 1 т коагулянта, произведённого 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, проведённые расчёты свидетельствуют о том, что стоимость очищенного каолинового коагулянта с учётом заработной платы и существующих налогов почти в 3 раза ниже стоимости местного коагулянта и более чем в 5 раз – импортируемого.

5.7.3. Технико-экономические основы производства криолита из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг»

Процесс получения криолита из растворов сульфата алюминия и фторида натрия проводится при температуре не менее 60 °С, за 15-30 минут, согласно выделенной части (поз. Е, вариант III) общей аппаратурно-технологической схемы, приведенной на рис. 36.

Результаты проведенных расчетов для получения 1 тонны криолита из растворов сульфата алюминия и фторида натрия приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Технико-экономический расчёт процесса получения 1 тонны криолита из сульфата алюминия и фторида натрия

№	Наименование затрат	Ед. измер.	Расходы на 1 тонну продукции	Цена на 1 т продукции	
				сомони	доллар
I. Затраты на сырье					
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	Электроэнергия	кВт/ч.	220,58	44,11	4,01
III. Затраты на оплату труда					
4	Зарплата	-	-	196	17,8
5	Налог на социальное страхование	-	25%	49	4,45
6	Накладные расходы	-	5%	9,8	0,89
7	Амортизация	-	0,08%	54,4	4,94
8	Другие расходы	-	5%	9,8	0,89

9	Себестоимость продукта	т	-	6957,7	632,5
10	Мировая цена криолита	т	-	11 000	1000
11	Рентабельность на 1 т продукции	т	-	4042,3	367,4
12	Количество сульфата натрия, образующегося в виде побочного продукта, составляет 1 т (1*4000 = 4000 сомони / 363,6 доллар)				

Следует отметить, что фторид натрия производится из смеси КФВК и плавиковой кислоты с использованием гидроксида натрия. Ориентировочная цена за 1 тонну фторида натрия, полученного из смеси КФВК и плавиковой кислоты, составляет 4000 сомони.

Таким образом, проведенные расчеты свидетельствуют о том, что стоимость криолита, полученного из растворов сульфата алюминия и фторида натрия с учетом заработной платы и существующих налогов, более чем в 1,5 раза ниже стоимости импортируемого криолита, а в виде побочного продукта дополнительно образуется более 1 тонны сульфата натрия.

5.7.4. Техничко-экономический расчет производства смеси гидроксидов алюминия и железа из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг»

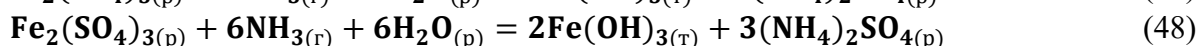
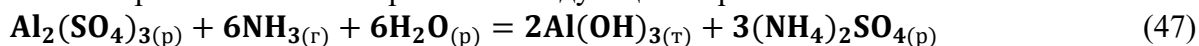
Процесс получения смеси гидроксидов алюминия и железа из раствора сульфата алюминия с применением раствора гидроксида аммония проводится при температуре не менее 60 °С и длительности 15-30 мин. согласно общей аппаратурно-технологической схеме на рис. 36 (поз. Ё, вариант IV).

Результаты проведенных расчетов для получения 1 тонны смеси гидроксидов алюминия и железа из растворов сульфатов алюминия и железа с применением гидроксида аммония приведены в табл. 14.

Таблица 14 – 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. В перспективе имеется возможность использования газообразного аммиака вместо гидроксида аммония, что приведет к сокращению расхода аммиачной воды при значительном 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.

Результаты проведенных расчетов для получения 1 тонны гидроксидов алюминия и железа из растворов сульфатов алюминия и железа с применением газообразного аммония приведены в табл. 15.

Таблица 15 – Техничко-экономический расчёт процесса получения 1 тонны смеси гидроксидов алюминия и железа

№	Наименование затрат	Ед. измер.	Расходы на 1 тонну продукции	Цена на 1 т продукции	
				Сомони	доллар
I. Затраты на сырье					
1	Жидкий коагулянт	м ³	15,74	3564,4	324
2	Газообразный аммиак (7000 сомони/т)	т	0,679	4753	432
II. Затраты на электроэнергию					
3	Электроэнергия	кВт/ч	52,28	10,45	0,95
III. Затраты на оплату труда					
4	Зарплата	-	-	73	6,63
5	Налог на социальное страхование	-	25%	18,25	1,65
6	Накладные расходы	-	5%	3,65	0,33
7	Амортизация	-	0,08%	12,1	1,1
8	Другие расходы	-	5%	3,65	0,33
9	Себестоимость продукта	т	-	8438,7	767,1
10	Мировая цена гидроксида алюминия	т	-	6600	600
11	Рентабельность на 1 т продукции	т	-	-1838,7	-167,1
12	Количество сульфата аммония, образовавшегося в виде побочного продукта, составляет 2,478 т (5000*2,478 = 12 390 сомони / 1126,3 \$)				

Согласно расчётам, 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 год может составить 6577,2 т сухой смеси гидроксидов алюминия и железа и 16 318,8 т сухого сульфата аммония.

В завершение важно отметить, что потребность ГУП «Душанбеводоканал» в сульфате алюминия в 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, глинозём и др., смесь сульфатов аммония и калия, используемую 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. Приведённые данные по ТЭО вышеуказанных технологий утверждены со стороны ОАО «ТАЛКО».

5.8. Обоснование технологии и эффективности производства фторида натрия и кремнезёма из фторсодержащих кислотных смесей

Данная технология осуществляется в две стадии согласно реакциям 23-25, с образованием фторида натрия и аморфного кремнезёма. Она реализуется в Совместном технопарке ООО «ТАЛКО Кемикал» и ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО». В связи с этим

аппаратурно-технологическая схема была разработана с учётом имеющегося оборудования Совместного технопарка (рис. 37).

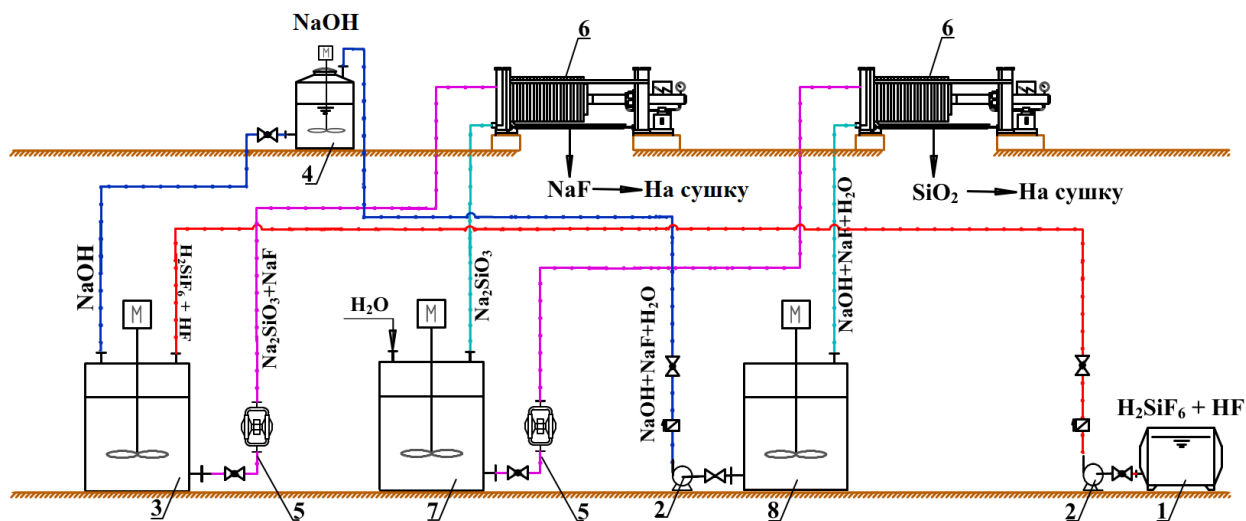


Рисунок 37 - Аппаратурно-технологическая схема производства фторида натрия
 1 – ёмкость смеси КФВК и HF; 2 – центробежный насос для перекачки смеси кислот; 3 – реактор для нейтрализации; 4 – ёмкость для приготовления NaOH; 5 – диафрагменный пневмонасос; 6 – рамный фильтр-пресс; 7 – реактор для гидролиза метасиликата натрия; 8 – ёмкость для сбора фильтрата.

На основе проведённых технико-экономических расчётов была определена себестоимость 1 т фторида натрия, результаты приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Техничко-экономические расчёты на производство 1 т фторида натрия

№	Наименование затрат	Ед. измер.	Расходы на 1 тонну продукции	Цена на 1 т продукции	
				сомони	доллар
I. Затраты на сырье					
1	Смеси кислот	т	1,370	390,4	35.5
2	Гидроксид натрия	т	1,144	6864	624
II. Затраты на воду, электроэнергию и газ					
3	Вода	м ³	2,550	7,65	0.69
4	Природный газ	м ³	4,5	7,42	0,67
5	Электроэнергия	кВт/ч	Общ. 17,2	9,5	0,86
III. Затраты на оплату труда					
6	Зарплата	-	-	66,7	6,06
7	Налог на социальное обеспечение	-	25%	16,7	1.51
8	Накладные расходы	-	5%	3,33	0,30
9	Расходы на амортизации	-	0,08%	24,7	2,24
10	Другие расходы	-	5%	3,33	0,30
11	Себестоимость продукта	т	-	7393,7	672,1
12	Цена на мировом рынке	т	-	15 000	1363,6
13	Рентабельность на 1 т продукции	т	-	7606,3	691,4
IV. Побочный продукт					
При производстве 1 т фторида натрия в виде побочного продукта образуется 0,142 т аморфный кремнезём, стоимость которой на мировом рынке составляет 5500 сомони (5500*0.142 = 781 сомони)					

Таким образом, расчеты показывают, что себестоимость фторида натрия, полученного из смеси кислот, более чем в 2 раза ниже стоимости импортного фторида натрия. Стоит отметить, что по этой технологии в качестве побочного продукта образуется аморфный оксид кремния, стоимость которого на мировом рынке составляет около 5500 сомони (500 долларов США).

Технология производства фторида натрия и аморфного оксида кремния проста и незатратна, а внедрение её в производство даёт возможность создать новые рабочие места. Нейтрализация смеси КФВК и плавиковой кислот осуществляется экологически эффективно и экономически выгодно.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И 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., CH_2SO_4 – 95-98%, дозировка серной кислоты – 100-110%. Степень извлечения глинозёма – более 90%.
 - в) Сланцы Курговадского месторождения: температура – 240 °С, продолжительность – 120 мин., CH_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 °С, τ – 60 мин, Т: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 обессеривания достигает 98,36%, извлечение алюмината натрия – 98,51%;
 - б) для щелочной обработки раствора из каолинитсодержащих глин «Чашма-Санг»: t – 85 °С, τ – 30 мин, концентрация 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 °С, 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 °С, продолжительность – 120 мин, концентрация H_2SO_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 SiO_2 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 SiO_2 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 SiO_2 .

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 SiO_2 и жидкого стекла.

в) флотационного обогащения мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад».

12. Разработаны аппаратно-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.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Изобретения и монографии по теме диссертации:

1. Евразийский патент № 046776. Способ комплексной переработки глинозёмсодержащих руд сульфатизацией / Н. Х. Раджабзода, Х. Сафиев, **Н. А. Наимов**, Дж. Р. Рузиев, Г. Аминджони, И. Ш. Ахмадшоев, С. А. Сатторов // заявитель и патентообладатель ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО». Заяв. №202300012. Под. Заяв. 04.01.2023. дата выдачи 22.04.2024.
2. Малый патент Республики Таджикистан №TJ 1013, МПК C01F7/74. Способ получения неочищенного сульфата алюминия / Кабир Шерали, **Н. А. Наимов**, Х. Сафиев, Х. Э. Бобоев, Дж. Р. Рузиев, А.Х. Сафиев, Г. Аминджони, Н. П. Мухамедиев // заявитель и патентообладатель ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО», №1901288; заявл. 11.03.2019; опубл.11.07.2019, Бюл.150, 2019. - 3с.
3. Малый патент Республики Таджикистан №TJ 1482, МПК C01D 3/02 Способ комплексной переработки смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / Н. Х. Раджабзода, У. Мирсаидов, **Н. А. Наимов**, А. Муродиён, С. А. Сатторов, И. Ш. Ахмадшоев, А. А. Аслонов, С. М. Шокаримов, Г. Аминджони // заявитель и патентообладатель ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО», №2301904; заявл. 01.12.2023; зарегистрировано 4.04.2024, Бюл.206, 2024. -4с.
4. Малый патент Республики Таджикистан №TJ 1319, МПК C01B33/10. Способ получения смеси кремнефторида и фторида натрия / Н. Х. Раджабзода, Х. Сафиев, Х.А. Мирпочоев, А. Муродиён, **Н.А. Наимов**, Дж. Р. Рузиев, С. М. Шокаримов, И. Ш. Ахмадшоев, Р. С. Махкамбаев, Н. П. Мухамедиев // заявитель и патентообладатель ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО», №2201672; заявл. 28.04.2022; зарегистрировано 21.11.2022, Бюл.189, 2022. -3с.
5. Малый патент Республики Таджикистан №TJ 1531, МПК C01D 3/02. Способ комплексной переработки побочного продукта производства плавиковой кислоты / Н. Х. Раджабзода, **Н. А. Наимов**, Х. А. Мирпочаев, С. М. Шокаримов, С. А. Сатторов, Г. Аминджони, Р. С. Рафиев // заявитель и патентообладатель ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО», №22401946; заявл. 04.04.2024; зарегистрировано 04.09.2024, Бюл. 210, 2024, -5с.
6. **Наимов, Н. А.** Технология переработки глинозёмсодержащих руд Таджикистана методом сульфатизации / Наимов Н.А., Рузиев Дж.Р., Аминджони Г. // Монография. Душанбе, 2021, 127 с., копицентр «Симо», 100 экз.
7. Курбонова, Х. Р. Технология совместной переработки сиаллитов и золы углей с отходами шламовых полей алюминиевого производства / Курбонова Х.Р., Сафиев А.Х., **Наимов Н.А.**, Рузиев Дж.Р. // Монография. Душанбе, 2022, отпечатано в типографии ТНУ, 116с., 100 экз.

Статьи в рецензируемых журналах ВАК РФ:

1. **Наимов, Н. А.** Физико-химические аспекты сульфатизации каолиновых глин Таджикистана / Н. А. Наимов, Дж. Р.Рузиев, А. Х. Сафиев, Х. Э. Бобоев, Х. Сафиев. // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. - Т.60. - 2017. - №7-8. - С. 356-361.
2. **Наимов, Н. А.** Физико-химические аспекты переработки ставролит-мусковитовых сланцев способом сульфатизации / Н. А. Наимов, Г. Аминджони, Дж. Р. Рузиев, Р. С. Рафиев, Х. Э. Бобоев, Х. Сафиев // ДАН РТ. - Т.61. - 2018. - №2. - С. 194-199.
3. **Наимов, Н. А.** Комплексная переработка каолиновых глин месторождения «Зидды» / Н. А. Наимов, Дж. Р. Рузиев, Г. Аминджони, А. Х. Сафиев, Х. Э. Бобоев, Н. П. Мухамедиев, Р. С. Рафиев, Х. Сафиев // ДАН РТ. - Т.61. - 2018. - №3. - С. 286-292.

4. **Наимов, Н. А.** Термодинамика процесса переработки каолиновых глин Таджикистана методом сульфатизации / Н. А. Наимов, К. Дж. Суяров, Г. Аминджони, Х. Э. Бобоев, П. Т. Салимова, Сафиев Х. // ДАН РТ. - Т.61. - 2018. - №11-12. - С. 878-882.
5. **Наимов, Н. А.** Кинетика процесса сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев Таджикистана / Н. А. Наимов, Г. Аминджони, Дж. Р. Рузиев, Х. Э. Бобоев, П. Т. Салимова, Х. Сафиев // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. - Т.62. - 2019. - №1-2. - С. 105-108.
6. 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.
7. 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.
8. Аминджони, Г. Термодинамика процесса переработки флотационного мусковитового концентрата методом сульфатизации / Г. Аминджони, **Н. А. Наимов**, К. Дж. Суяров, Х. Сафиев, Дж. Р. Рузиев // Доклады Национальной академии наук Таджикистана. - Том-64. - №1-2. - 2021. - С. 102-107.
9. **Наимов, Н. А.** Технология получения коагулянтов из каолиновых глин месторождения «Зидди» способом сульфатизации / Н. А. Наимов // Доклады НАН Таджикистана. - Том-64. - № 9-10. - 2021. - С. 571-578.
10. Safiev, Kh. Physico-chemical aspects of the technology for obtaining the cryolite used for the production of aluminum by a hydrochemical method using common salt / Kh. Safiev, **N. A. Naimov**, J. R. Ruziev, I. Sh. Akhmadshoev, A. M. Juraqulov, A. Murodiyov, N. V. Nemchinova // *iPolytech Journal*. - 2022. - 26(2). - P. 348-356. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2022-2-348-356>
11. Муродиён, А. Экологическая и технико – экономическая оценка работы алюминиевых электролизеров / А. Муродиён, Н. Х. Раджабзода, Ш. Кабир, **Н. А. Наимов**, Х. А. Мирпочаев, Б. С. Азизов // Доклады НАН Таджикистана. - 2023. - Том-66. - № 9-10. - С. 605-614.
12. **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.
13. **Naimov, N. A.** Physico-chemical and technological aspects of processing kaolin clays of Chashmasang deposit by sulfatization method / N. A. Naimov, H. Safiev, U. Mirsaidov, N. H. Rajabzoda, J. R. Ruziev // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. – 2024. - V. 67. - N2. - P. 67-73. DOI: <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246702.6873>
14. **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>.
15. Раджабзода, Н. Х. Выпуск опытно-промышленных партий криолита с использованием поваренной соли и каустической соды и их испытания при производстве алюминия / Н. Х. Раджабзода, **Н. А. Наимов**, А. Муродиён, Х. А. Мирпочаев, С. М. Шокаримов, Х. Х. Усмонов, Х. Сафиев // Вестник технологического университета. - 2024. - Т.27. - №4. - С. 57-62.
16. 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, Р. С. Рафиев, А. А. Аслонов, Х. Сафиев // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. - № 2. - 2024. - С. 110-123.
17. Сатторов, С. А. Кинетика разложения мусковит-ставролитовых сланцев и гидроксида алюминия смесью кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / С. А. Сатторов, **Н. А.**

Наимов, У. М. Мирсаидов, К. Дж. Суяриён, Дж. Р. Рузиев, Х. Сафиев // Вестник технологического университета. - 2024. - Т.27. - №6. - С. 18-23.

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

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

20. 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: GHXQYF [10.18698/1812-3368-2025-1](#).

21. 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 НАН Таджикистана. -Том 67. -№ 5-6. -2024. - С. 286-293.

22. 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>.

23. 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.

24. 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.

25. Раджабзода, Н. Х. Технология комплексной переработки смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот – побочного продукта производства плавиковой кислоты / Н. Х. Раджабзода, С. М. Шокаримов, **Н. А. Наимов**, Р. С. Рафиев, С. А. Сатторов // Вестник технологического университета. - 2024. - Т.27. - №8. - С. 87-94.

26. 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. 213-221.

27. Раджабзода, Н. Х. Техничко-экономические основы технологии производства фторида натрия и аморфного кремнезёма из смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / Н. Х. Раджабзода, **Н. А. Наимов**, С. А. Сатторзода, У. М. Мирсаидов, С. М. Шокаримзода // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук. - № 2. - 2025. - С. 222-233.

28. Аслонов, А. А. Аммиачная технология переработки сульфатсодержащего раствора, полученного при сульфатизации каолиновых глин / А. А. Аслонов, **Н. А. Наимов**, Г. Аминджони, К. Ш. Холов, Р. С. Рафиев // Вестник технологического университета. – 2025. – Т. 28. - №6. – С. 65-70. DOI 10.55421/3034-4689_2025_28_6_65

Дополнительные публикации, входящие в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ)

1. Наимов, Н. А. Математический расчет определения влияния параметров на степень извлечения глинозема / Н. А. Наимов, Н. Шерматов, Г. Аминджони, Х. Э. Бобоев, П. Т.

Салимова // ТТУ. Политехнический Вестник. Серия: Интеллект. Инновации. Инвестиции. - 2019. - №1(45). - С. 24-28.

2. **Наимов, Н. А.** Техничко-экономическое обоснование производства неочищенного коагулянта из каолинитсодержащих глин месторождения «Зидди» / Н. А. Наимов // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. - № 1 (57). - 2022. - С. 107-110.

3. Шокаримов, С. М. Производство опытной партии фтористых солей из побочного продукта производства плавиковой кислоты с использованием хлорида натрия / С. М. Шокаримов, **Н. А. Наимов**, Р. С. Рафиев, Дж. Р. Рузиев // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. - № 2 (66). - 2024. - С.70-74.

4. Шокаримов, С. М. Кинетика разложения гидроксида алюминия смесью кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / С. М. Шокаримов, **Н. А. Наимов**, Р. С. Рафиев, Дж. Р. Рузиев // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. - № 2 (66). - 2024. - С. 79-85.

Статьи, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций, симпозиумах, форумах и семинарах:

1. **Наимов, Н. А.** Сернокислотный способ переработки каолиновых глин Таджикистана / Н. А. Наимов, Д. Р. Рузиев, Х. Э. Бобоев // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённой «20-ой годовщине Дня национального единства» и «Году Молодёжи». – Душанбе. - 2017. - С. 558.

2. Сафиев, Х. Разработка технологии получения глинозема из золы ТЭЦ-2 / Х. Сафиев, Х. Э. Бобоев, Н. П. Мухамедиев, **Н. А. Наимов** // Материалы республиканской научно-практической конференции «Стратегия и аспекты развития горной промышленности Республики Таджикистана». – Душанбе. - 5-6 мая 2017. - С. 60.

3. **Наимов, Н. А.** Сульфатизация каолиновых глин месторождения «Зидди» / 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.

4. **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 октября 2017. - С. 48.

5. **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.

6. **Наимов, Н. А.** Получение неочищенного коагулянта способом сульфатизации из каолиновых глин Зиддинского месторождения / Н. А. Наимов, Д. Р. Рузиев, А. Х. Сафиев, Х. Э. Бобоев, Г. Аминджони // - там же. - С. 671.

7. **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.

8. Кабир, Ш. Комплексная переработка кремнефтористоводородной кислоты с использованием хлорида натрия / Ш. Кабир, Х. Сафиев, **Н. А. Наимов**, Дж. Р. Рузиев 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. 93-95.

9. Кабир, Ш. Переработка флотационного мусковитового концентрата способом сульфатизации / Ш. Кабир, Х. Сафиев, Г. Аминджони, **Н. А. Наимов** и др. // там же. С. 95-98.
10. 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. - Душанбе. - 2020 г. - С. 327-331.
11. Аминджони, Г. Исследование ситового обогащения мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад» / Г. Аминджони, Х. Сафиев, **Н. А. Наимов** и др. // там же. - С. 335-336.
12. Аминджони, Г. Исследование эффективности извлечения ценных компонентов из мусковит-ставролитовых сланцев с использованием флотационного реагента / Г. Аминджони, Х. Сафиев, **Н. А. Наимов**, Д. Р. Рузиев // - там же. - С. 331-335.
13. Джуракулов, А. М. Получение криолита гидрохимическим способом из местного минерального сырья / А. Джуракулов, **Н. А. Наимов** и др. // 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. - 2021 г. - С. 860-862.
14. Джуракулов, А. М. Разработка принципиальной технологической схемы, производства криолита гидрохимическим способом / А. М. Джуракулов, **Н. А. Наимов** и др. // - там же. - С. 862-865.
15. Аминджони, Г. Физико-химические исследования процесса карбонизации тетрогидроксоалюмината натрия, полученного при щелочной обработке сульфатсодержащего раствора / Г. Аминджони, **Н. А. Наимов**, Дж. Р. Рузиев, Х. Сафиев // - там же. - С. 865-867.
16. Джуракулов, А. М. Исследование физико-химических параметров процесса производства криолита гидрохимическим способом / А. М. Джуракулов, **Н. А. Наимов**, Дж. Р. Рузиев и др. // 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. - Душанбе. - 2021 г. - С. 219-224.
17. Шокаримов, С. М. Комплексная переработка смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот с применением гидроксидов алюминия и натрия / С. М. Шокаримов, Р. С. Рафиев, **Н. А. Наимов**, Дж. Р. Рузиев, И. Ш. Ахмадшоев, Х. Сафиев // - там же. - С. 224-230.
18. **Наимов, Н. А.** Физико-химические аспекты технологии получения коагулянтов из каолиновых глин / Н. А. Наимов, Г. Аминджони, Х. Сафиев и др. // - там же. - С. 231-236.
19. **Наимов, Н. А.** Технология переработки каолиновых глин месторождения «Чашмасанг» способом сульфатизации / Н. А. Наимов, Дж. Р. Рузиев, Ф. Д. Иброхимзода, Г. Аминджони // Материалы международной научно-методической конференции на тему: «Прогресс науки 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.
20. **Наимов, Н. А.** Изучение химического и минералогического состава каолиновых глин месторождения «Чашмасанг» / Н. А. Наимов, Дж. Р. Рузиев, А. Муродиён // - там же. - С. 41-43.
21. Сатторов, С. А. Изучение процесса разложения каолиновых глин месторождения «Чашмасанг» плавиковой кислотой состава КФВК / С. А. Сатторов, **Н. А. Наимов**, Дж. Р. Рузиев, И. Ш. Ахмадшоев // - там же. - С. 46-48.
22. Сатторов, С. А. Исследование процесса получения криолита из растворов фторидов натрия и алюминия / С. А. Сатторов, **Н. А. Наимов**, У. Мирсаидов, И. Ш. Ахмадшоев, Дж. Р. Рузиев // Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Химическая, биологическая, радиационная и ядерная безопасность: достижения, проблемы и будущие перспективы». - Душанбе. - 2023. - С. 178-182.

23. 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 // - там же. - С. 182-186.
24. 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.
25. **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 // - там же. -С. 189-194.
26. **Наимов, Н. А.** Опытнo-промышленный выпуск очищенного коагулянта из каолиновых глин месторождения “Чашма-Санг” и его лабораторное испытание / Н. А. Наимов, С. А. Сатторов, Г. Аминджони, Р.С. Рафиев, У. Мирсаидов, Х. Сафиев // 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 2023 г. - С. 10-15.
27. Сатторов, С. А. Технология получения жидкого стекла из аморфного кремнезёма, полученного гидролизом раствора метасиликата натрия / С. А. Сатторов, **Н. А. Наимов**, Р. С. Рафиев, У. Мирсаидов, С. М. Шокаримов, Х. Сафиев // - там же. - С. 15-19.
28. Аминджони, Г. Исследование технологии получения криолита из раствора алюмокалиевых квасцов, полученных сульфатизацией мусковит-ставролитовых сланцев Курговладского месторождения / Г. Аминджони, **Н. А. Наимов**, Р. С. Рафиев, Ф. Д. Иброхимзода, С. А. Сатторов, Х. Сафиев // - там же. - С. 23-28.
29. **Наимов, Н. А.** Получение криолита из каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» и его опытнo-промышленное испытание / Н. А. Наимов, Х. А. Мирпочаев, И. Ш. Ахмадшоев, С. М. Шокаримов, А. А. Аслонов, Х. Сафиев // - там же. - С. 29-34.
30. **Наимов, Н. А.** Технология получения опытного количества гидроксида алюминия-байерита из каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» / Н. А. Наимов, Г. Аминджони, Дж. Р. Рузиев, А. Муродиён, Х.А. Мирпочаев, Х. Сафиев // - там же. - С. 34-41.
31. **Наимов, Н. А.** Изучение технологических параметров водной обработки сульфатизированного спека каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» / Н. А. Наимов, Г. Аминджони, Дж. Р. Рузиев, Ф. Д. Иброхимзода, Х. Сафиев // - там же. - С. 41-45.
32. **Наимов, Н. А.** Выпуск опытного количества глинозема, фторида алюминия и криолита из байерита, полученного из каолиновой глины месторождения “Чашма-Санг” / Н. А. Наимов, Г. Аминджони, И. Ш. Ахмадшоев, С. М. Шокаримов, Х. Сафиев и др. // - там же. - С. 46-51.
33. Рузиев, Дж. Р. Комплексная переработка каолиновых глин Таджикистана способом сульфатизации / Дж. Р. Рузиев, **Н. А. Наимов** // 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.
34. Рафиев, Р.С. Процесс парообразования раствора кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / Рафиев Р.С., Шокаримов С.М., **Наимов Н.А.**, Носиров И.М., Гафуров Б.А., Бадалов А.Б. // Сборник 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.». – 30 мая 2023 г. – С. 117-118.

Разрешено в печать 15.07.2025. Подписано в печать
03.09.2025. Формат 21х29,7 1/4. Бумага офсетная.
Печать лазерная. Тираж 120 экз.

Отпечатано в копицентре «SIMO»
г. Душанбе, ул. Дехлави 1.