

На правах рукописи



САЛИМОВА Парвина Талбаковна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОВМЕСТНОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ МУСКОВИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ
КУРГОВАДСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
С ФТОРУГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ ОТХОДАМИ
ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ**

02.00.04 – Физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Душанбе – 2015

Работа выполнена в лаборатории «Минерально-сырьевые ресурсы и экологические проблемы» Научно-исследовательский института Таджикского национального университета.

Научный руководитель: доктор технических наук
Рузиев Джура Рахимназарович

Официальные оппоненты: Юнусов Музафар Мамаджанович,
доктора химических наук, профессор кафедры экологии Горно-металлургического Института Таджикистана

Самихов Шонавруз Рахимович,
кандидата технических наук, ведущей научный сотрудник лаборатории обогащения руд Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан

Ведущая организация: Душанбинский филиал Национального исследовательского технологического университета «Московского института стали и сплавов» кафедра «Естественно-научных дисциплины»

Защита состоится « ____ » _____ 2015 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.02 при Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г.Душанбе, ул.Айни, 299/2.

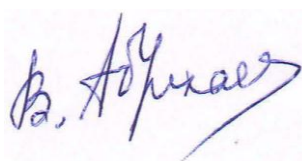
E-mail: gulchera@list.ru

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

www.chemistry.tj

автореферат разослан « ____ » _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук,
профессор



Абулхаев В.Д

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Отсутствие в Таджикистане развитой индустрии по добыче сырья и предприятий по его переработке, удалённость страны от индустриальных транспортных артерий, зависимость от конъюнктуры мирового сырьевого рынка, рост транспортных расходов создают для Государственного унитарного предприятия «Таджикская Алюминиевая Компания» (ГУП «ТАЛКО») серьезные коммерческие проблемы в сравнении с другими мировыми производителями алюминия и, в силу непрерывности цикла производства алюминия, повышают риски нарушения и полной остановки технологического цикла.

В первую очередь это относится к глинозёму – основному сырью для производства алюминия. Разведанные мировые запасы бокситов – высококачественного сырья для получения глинозёма, могут обеспечить существующие объёмы его производства ещё на сотни лет. Однако сложившаяся на мировом рынке монополизация производства глинозёма в руках транснациональных компаний и их диктат цен подтверждают своевременность и верность решения руководства страны о поэтапном переходе ГУП «ТАЛКО» на местное сырьё. Исходя из роли и значимости ГУП «ТАЛКО», флагмана таджикской индустрии, в народном хозяйстве страны, тесное сотрудничество науки и производства в решении комплекса задач по бесперебойному обеспечению алюминиевого производства собственными сырьевыми ресурсами является необходимым условием успешного функционирования этой компании.

В связи с этим была поставлена задача получения глинозёма и криолит-глиноземного концентрата – основного сырьевого компонента электролитического способа получения алюминия путем совместной переработки мусковитовых концентратов Курговадского месторождения с фторуглеродсодержащими отходами ГУП «ТАЛКО» спекательными способами.

Цель работы. Изыскание физико-химических основ комплексной переработки мусковитовых концентратов Курговадского месторождения с фторуглеродсодержащими отходами ГУП «ТАЛКО» с получением глинозёма и криолит-глиноземного концентрата.

Поставленная цель исследований достигается решением *следующих задач:*

- изучение химического и минералогического составов мусковитовых концентратов Курговадского месторождения;
- определение оптимальных условий получения глинозёма спекательным способом из мусковитового концентрата;
- нахождение оптимальных условий совместной переработки мусковитовых концентратов с отходами шламовых полей ГУП «ТАЛКО», обеспечивающих степень извлечения полезных компонентов в зависимости от различных физико-химических факторов;
- изучение термодинамики, кинетики и механизма процессов, протекающих при получении алюминатно-фторидного натрия спекательным спосо-

бом из мусковитовых концентратов и фторуглеродсодержащих отходов шламовых полей ГУП «ТалКо»;

- установление влияния режима переработки спека на выход алюмината натрия;

- физико-химический анализ исходных материалов и образующихся в ходе их переработки продуктов.

Научная новизна работы.

1. Установлены основные физико-химические характеристики процессов получения глинозёма, криолит-глинозёмного концентрата из мусковитовых концентратов и фторуглеродсодержащих отходов шламовых полей ГУП «ТалКо» спекательным способом.

2. Выявлены физико-химические параметры технологии обогащения мусковитовой руды, получения глинозёма и криолит-глинозёмного концентрата спекательным способом.

Практическая значимость работы заключается в том, что предложенные способы совместной переработки местных минеральных ресурсов и отходов шламовых полей ГУП «ТалКо» спекательным способом позволяют получить глинозём и криолит-глинозёмную смесь, являющуюся сырьем для производства алюминия.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты физико-химических исследований состава и свойств мусковитовых концентратов и продуктов их переработки;

- результаты термодинамического анализа и кинетики процесса спекания мусковитовых концентратов Курговадского месторождения с фторуглеродсодержащими отходами шламового поля ГУП «ТалКо»;

- принципиальные технологические схемы обогащения мусковитовой руды, совместной переработки местных глинозёмсодержащих руд и фторуглеродсодержащих отходов шламовых полей ГУП «ТалКо».

Публикации. По теме диссертации опубликованы 13 статей, из них 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 9 статей в материалах Международных и республиканских научно-практических конференций.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы обсуждены на: VI Международной научно-практической конференции (НПК) «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, 2010); Республиканской НПК «Химия: исследования, преподавание, технология», посвященной «Году образования и технических знаний» (Душанбе, 2011); Республиканской НПК, посвященной 20-летию Государственной независимости Республики Таджикистан, 50-летию образования «Механико-технологического факультета» и 20-летию кафедры «Безопасности жизнедеятельности и экологии» (Душанбе, 2011); научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников Таджикского национального университета (ТНУ), посвященной «Завершению 10-летия грамотности ООН (2003-2012 гг.): образование для всех» (Душанбе, 2012); Республиканской НПК «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана» (Душанбе, 2013); Республиканской НПК «Комплексная переработка

местного сырья и промышленных отходов» (Душанбе, 2013); Республиканской НПК «Современные проблемы естественных и социально-гуманитарных наук», посв. 10-летию Научно-исследовательского института ТНУ (Душанбе, 2014).

Вклад автора заключается в постановке задачи исследования, определении путей и методов их решения, получении и обработке большинства экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов экспериментов, формулировке основных выводов и положений диссертации.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка использованной литературы, включающего 116 наименований, изложена на 101 стр. компьютерного набора, иллюстрирована 22 рисунками и 10 таблицами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе рассматриваются имеющиеся в литературе данные о путях и способах переработки небокситового сырья, использовании фтор-, глинозёмсодержащих отходов производства алюминия в производстве глинозёма и на основании этого намечены направления собственных исследований.

Во второй главе приведены результаты физико-химических исследований процессов получения глинозёма из мусковитового концентрата.

В третьей главе приведены результаты физико-химического исследования процессов получения криолит-глинозёмной смеси из мусковитового концентрата и фторуглеродсодержащих отходов шламового поля производства алюминия.

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА ИЗ МУСКОВИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

1.1. Исследование и разработка способа обогащения мусковит-ставролитовых сланцев месторождения Курговад

В лабораторных условиях были проведены экспериментальные работы по разработке технологии ситового обогащения мусковитовых глинозёмсодержащих руд Курговадского месторождения.

Проба после измельчения на щековой дробилке, а затем на шаровой мельнице просеивалась через сита на следующие фракции: +1,6; 1,6-0,8; 0,8-0,63; 0,63-0,315; 0,315-0,20; 0,20-0,10; 0,10-0,08 и менее 0,8 мм. В табл.1 приведен минералогический анализ этих фракций, осуществленный бинокуляром.

Как видно из табл.1, во фракциях 1,6-0,315 мм преобладает минерал биотит (70-90%), во фракциях 0,1-0,08 и < 0,08 мм - мусковит (75-90%), то есть наблюдается закономерное увеличение мусковитовой слюды в сторону тонкой фракции пород. Следовательно, для получения концентрата мускови-

та из слюдистых сланцев достаточно дробление пород до размера 0,5 мм и менее с разделением их на две фракции: 0,5-0,15 и 0,1-0,08 мм с последующим разделением на 2 фракции. При этом тонкая фракция представляет собой концентрат, содержащий до 85-90 мас% мусковита и 37,50 мас% Al_2O_3 . Более бедная – крупная фракция электромагнитной сепарацией была разделена на магнитную (48 мас%) и немагнитную (52 мас%) фракции.

Таблица 1

Минералогический состав фракций измельченных мусковитовых руд

Фракции, мм	Выход фракции, %	Содержание основных минералов во фракциях, мас%			
		биотит	ставролит	мусковит	кварц
+1,6	1,35	70	5	25	-
1,6-0,80	3,00	80-85	8-10	-	5
0,80-0,63	0,74	85-90	-	5-7	5
0,63-0,315	6,92	90-92	-	5-6	3-5
0,315-0,20	11,03	55	-	40-45	3-5
0,20-0,10	25,54	40-43	-	55-60	3
0,10-0,08	16,02	20-23	-	75-80	-
< 0,08	35,36	5-8	-	90-92	-
Σ	100,00				

Как видно из табл.2, магнитная фракция в основном содержит биотит и ставролит, а немагнитная – мусковит и кварц. При этом содержание Al_2O_3 в магнитной фракции составляло 27,10 мас%, а в немагнитной – 20,54 мас%.

Таблица 2

Минералогический состав и содержание Al_2O_3 в магнитной и немагнитной фракциях

Размер фракции, мм	Фракция	Выход фракции, %	Минеральный состав фракции, мас%				Содержание Al_2O_3 , мас%
			биотит	ставролит	кварц	мусковит	
0,5-0,15	магнитная	32,19	65-70	10-12	5	5-7	27,10
	немагнитная	34,10	20	-	20	65-70	20,54
0,1-0,05 и менее	немагнитная	33,80	5-8	-	5	85-90	37,50

На основе проведенных исследований была разработана технология обогащения мусковит-ставролитовых сланцев месторождения Курговад, принципиальная схема, которой представлена на рис. 1.

Способ включает в себя следующие основные стадии: измельчение, просеивание, магнитную сепарацию и гравитационное обогащение.

В начале мусковит-ставролитовые сланцы поступают на измельчение. Измельчённое сырьё после деления на фракции просеивается. Крупные фракции направляются на магнитную сепарацию. Магнитная фракция и тон-

кая фракция после просеивания является мусковитовым концентратом, и его можно использовать, как исходное сырьё для производства глинозёма.

Немагнитная фракция направляется на гравитационное обогащение для получения кварцевого концентрата. Его можно использовать, как исходное сырьё для производства стекла, фарфора и керамики.

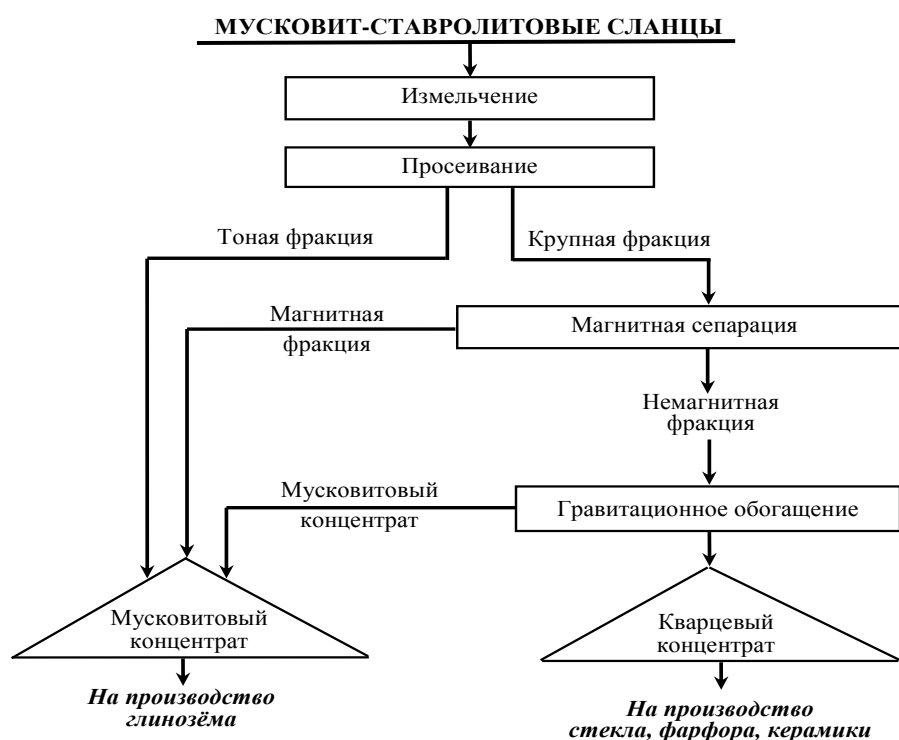


Рисунок 1-Принципиальная технологическая схема обогащения мусковит-ставролитовых сланцев месторождения Курговад

1.2. Физико-химические основы спекательного способа производства глинозёма из мусковитового концентрата

1.2.1. Спекание шихты и выщелачивание спека

С учетом наличия в республике глинозёмсодержащих руд и известняка, была поставлена задача по разработке технологии спекательного способа получения глинозёма. С этой целью в качестве исходных материалов использовались: мусковитовый концентрат месторождения Курговад, кальцинированная сода и известняк месторождения Зидды, химический состав которых представлен в табл. 3.

Традиционная технологическая схема получения глинозёма включает в себя следующие основные технологические операции: спекание шихты; выщелачивание спека и разделение пульпы; обескремнивание и карбонизация алюминатного раствора; отделение, сушка и прокалка глинозёма.

Исходя, из этого были намечены циклы исследований по каждой из стадий вышеуказанной технологической схемы.

С этой целью была исследована зависимость степени извлечения Al_2O_3 от температуры и продолжительности процесса (рис.2) при стехиометрическом рассчитанном соотношении компонентов в составе шихты.

Химический состав используемых материалов, мас. %

Компоненты	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	Na_2CO_3	П.п.п.
Мусковитовый концентрат	56,3	27,5	7,7	1,7	1,64	1,52	4,6	1,45	-	1,35
Известняк	3,6	0,88	0,62	50,5	2,65	-	-	-	-	41,14
Кальцинированная сода	-	-	0,003	-	-	0,05	-	-	98,0	1,5

Как видно из рис. 2, при этом максимальный выход Al_2O_3 (82,5%) достигается при следующих условиях: температура – 1300°C и продолжительность спекания - 90 минут.

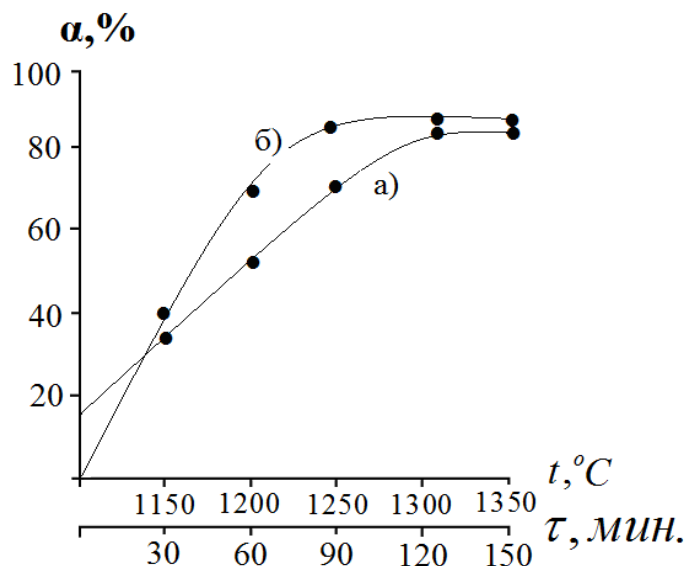


Рисунок 2 -Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от температуры (а) и продолжительности процесса спекания (б) при стехиометрическом соотношении компонентов в шихте

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

Исследование зависимости степени извлечения Al_2O_3 из состава шихты при этих условиях (рис.3) показало, что максимальная степень извлечения (84%) достигается при следующем соотношении исходных материалов в шихте:

$$m_{\text{мус.конц.}} : m_{CaCO_3} : m_{Na_2CO_3} = 0,3 : 0,6 : 0,1.$$

Далее полученный при оптимальных условиях спек, дробился до размера частиц 0,1-0,5 мм и подвергался выщелачиванию раствором $NaOH$ с кон-

центрацией 100 г/л. При выщелачивании спеков возможно протекание следующих реакций по уравнениям:

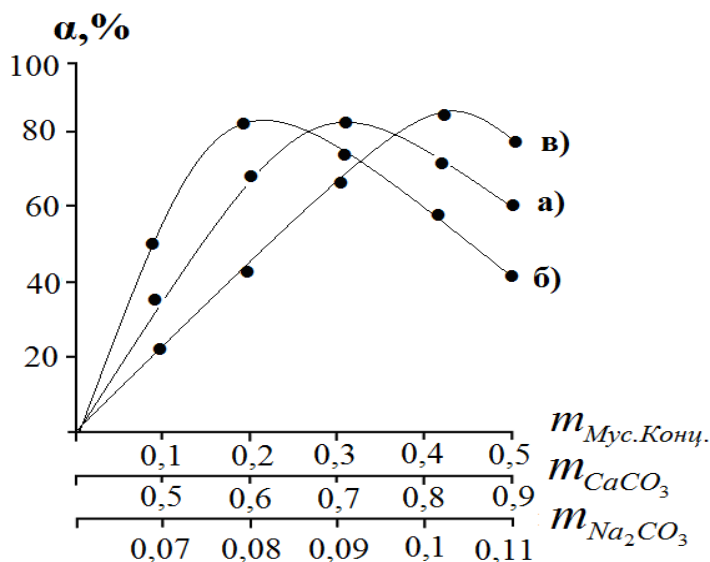
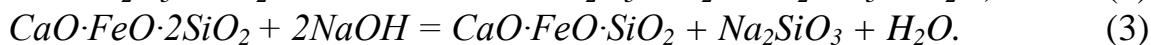
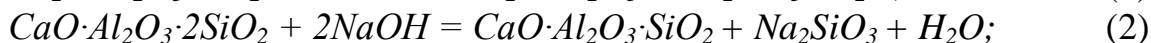
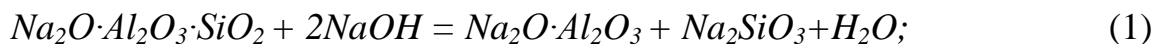


Рисунок 3 -Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от массовой доли мусковитовый концентрат (а), известняка (б) и кальцинированной соды (в) в составе шихты.

При этом степень извлечения глинозёма по реакции (1) зависит от многих факторов: химического состава и свойств спека, режима выщелачивания и аппаратного оформления схемы выщелачивания.

Исследование влияния температуры процесса выщелачивания спека на степень извлечения глинозёма (рис.4а) показало, что при повышении температуры степень извлечения монотонно возрастает и достигает максимального значения (82,5%) при 80°C . Увеличение продолжительности процесса

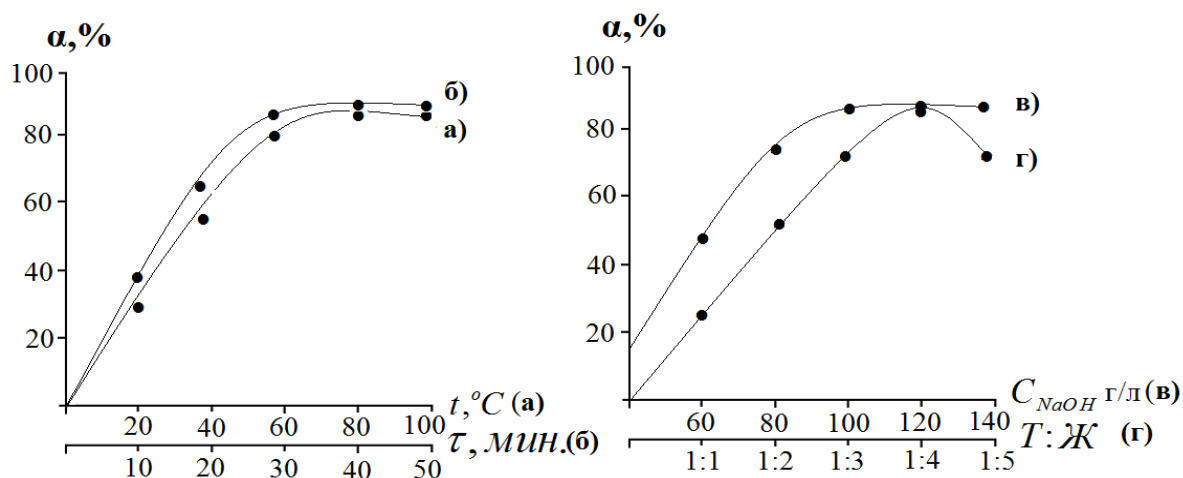


Рисунок 4 -Зависимость степени извлечения Al_2O_3 из спека: от температуры (а), продолжительности процесса выщелачивания (б), концентрации раствора $NaOH$ (в) и от соотношения Т:Ж процесса выщелачивания (г).

(рис.4б) выщелачивания спека при данной температуре до 40 мин приводит к росту степени извлечения глинозёма (83,6%). Дальнейшее повышение температуры и увеличение продолжительности процесса существенно не влияет на величину степени извлечения глинозёма.

Исследование влияния концентрации раствора гидроксида натрия на степень извлечения глинозёма при $t = 80^{\circ}\text{C}$ и $\tau = 40$ мин показало, что с ростом концентрации щелочи степень извлечения глинозёма монотонно возрастает и достигает максимального значения (86,9%) при концентрации NaOH , равной 100 г/л (рис.4в). Исследование влияния Т:Ж на степень извлечения глинозёма при этих же условиях показало, что степень извлечения также монотонно возрастает и достигает максимального значения (87,1%) при Т:Ж=1:4 (рис.4г).

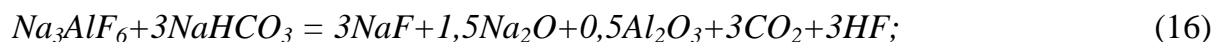
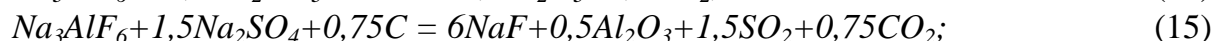
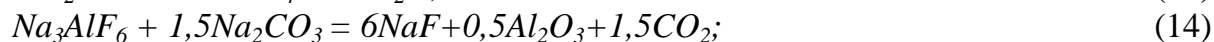
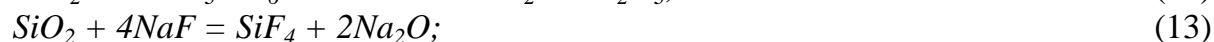
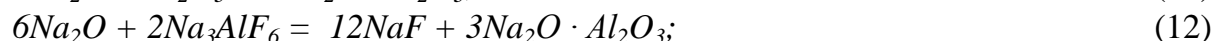
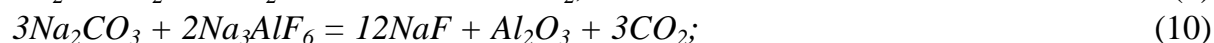
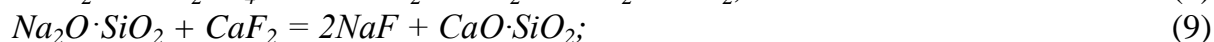
2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КРИОЛИТ-ГЛИНОЗЁМНОЙ СМЕСИ ИЗ МУСКОВИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА И ФТОРУГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

2.1. Термодинамический анализ процесса спекания мусковита с отходами алюминиевого производства

Термодинамический анализ процессов спекания мусковита, с отходами алюминиевого производства прогнозируя возможности протекания процессов, может, служит научно-теоретической базой для проведения исследования в данном направлении.

В качестве исходных материалов для спекания были использованы: мусковит Курговладского месторождения, шлам газоочистки и сульфатсодержащий осадок, образующийся при упаривании и охлаждении растворов шламовых полей ГУП «ТалКо». Составы исходных компонентов представлены в табл. 4.

Известно, что при спекании шихты возможно протекание следующих реакций:



Химический состав исходных материалов, мас%

Компоненты	Мусковитовый концентрат	Шлам газоочистки	Сульфатсодержащий осадок: $Na_2SO_4 \cdot NaF$ (шайрерит) и $2Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$ (буркеит)
SiO_2	56,3	0,8-1,5	
Al_2O_3	27,5	8-12	-
Fe_2O_3	7,7	0,5-1,2	-
CaO	1,68	-	-
K_2O	4,6	-	-
Na_2O	1,52	-	-
MgO	1,64	-	-
C	-	15-24	0,3-0,5
NaF	-	3,1-5,0	10-12
Na_2SO_4	-	5-14	75-84
$NaHCO_3 + Na_2CO_3$	-	4-10	3,0-4,5
Na_3AlF_6	-	15-26	-

С целью выяснения возможности протекания этих реакций в интервале температур 298-1298 К был осуществлен термодинамический анализ изменения свободной энергии Гиббса и расчет констант равновесий реакций.

Также были рассчитаны значения ΔG^0 в интервале при температурах 298, 1048, 1098, 1148, 1198, 1248, 1298 К и определены степени зависимости ΔG^0 от температуры (рис.5).

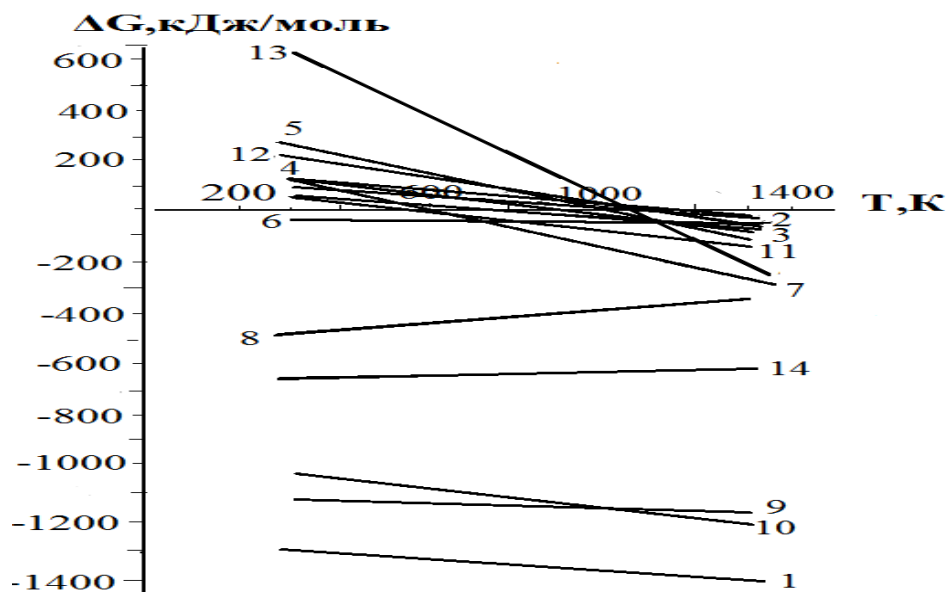


Рисунок 5 -Зависимость свободной энергии Гиббса реакций от температуры.

Анализ проведенных термодинамических расчетов показал, что почти все реакции, протекающие при спекании шихты, могут быть осуществлены со значительным энергетическим эффектом при температурах выше 1048 К.

2.2. Определение оптимального состава и режима спекания шихты

С учётом результатов предшествующих научных исследований и опытно-промышленных разработок, в качестве исходного сырья при спекании шихты были использованы: мусковитовый концентрат Курговладского месторождения, шлам газоочистки и сульфатсодержащий осадок, образующийся при упаривании и охлаждении отработанных растворов газоочистки алюминиевого производства. Составы исходных компонентов представлены в таблице 4.

С целью изучения влияния температуры, продолжительности процесса спекания и массового соотношения компонентов на степень извлечения Al_2O_3 из состава руды, шихта измельчалась до размера частиц 0,5 мм, перемешивалась и спекалась в интервале температур 650-1000°C в течение 45-50 мин. Предварительные опыты показали, что оптимальным соотношением компонентов в шихте является:

$$m_{\text{мус.конц.}} : m_{\text{шлам}} : m_{\text{сульф.ос.}} = 1,0 : 3,4 : 2,0.$$

При этом соотношении компонентов в шихте выход глинозема при температуре 950°C и продолжительности процесса 120 мин (рис.6) составляет 78,7%.

При увеличении температуры спекания шихты до 950°C скорость взаимодействия компонентов возрастает (рис.6а). Однако дальнейшее увеличение температуры не приводит к увеличению степени извлечения оксида алюминия. Экстремальный вид зависимости извлечения глинозема от температуры объясняется снижением выхода глинозема вследствие образования нерастворимых алюмокальциевых силикатов и частичной потерей алюминия вследствие образования и возгонки AlF_3 .

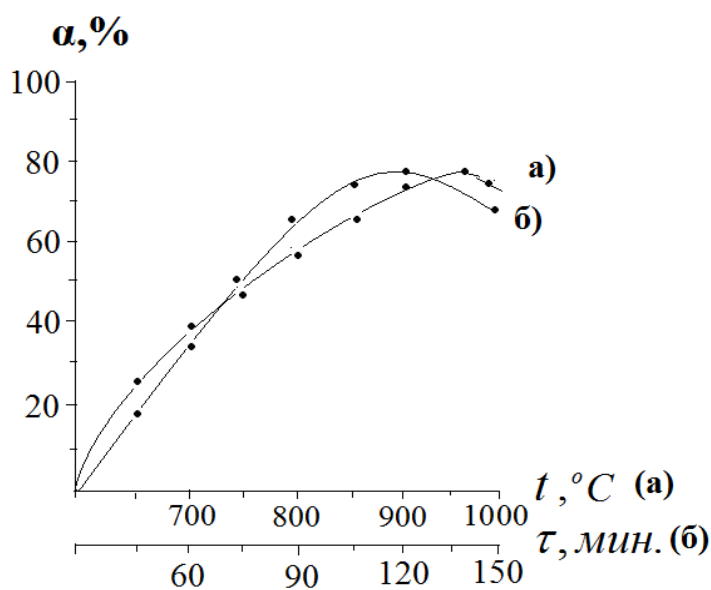


Рисунок 6 - Зависимость степени извлечения Al_2O_3 при оптимальном соотношении компонентов в шихте: а) от температуры, б) от продолжительности процесса спекания

Исследования влияния продолжительности процесса на степень извлечения глинозема, при оптимальных значениях других параметров, показали, что вначале степень извлечения монотонно возрастает и достигает максимального значения (78,7%) при 120 минут, а затем снижается, что связано с образованием трудноизвлекаемых соединений алюминия (рис.6б).

Изучение зависимости степени извлечения Al_2O_3 от состава шихты (рис.7) при этих условиях показало, что максимальная степень извлечения достигается при следующем соотношении масс (m) компонентов:

$$m_{\text{мус.конц.}} : m_{\text{шлам}} : m_{\text{сульф.ос.}} = 1,0 : 3,4 : 2,0.$$

Экстремальные зависимости степени извлечения Al_2O_3 от содержания каждого из компонентов в шихте показывают, что при оптимальном соотношении компонентов в шихте происходит наиболее полное связывание Al_2O_3 с Na_2O .

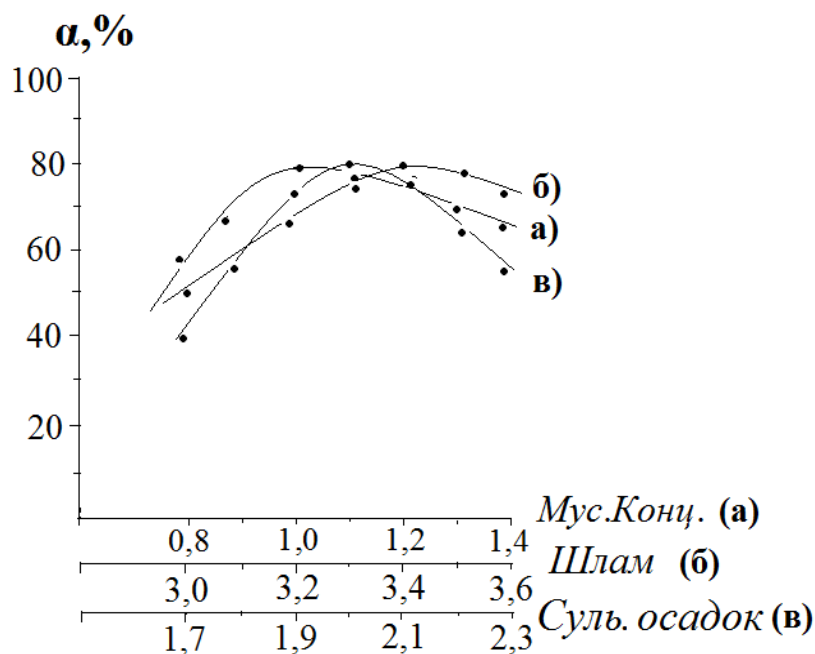


Рисунок 7 -Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от массовой доли: а) мусковита; б) шлама; в) сульфатсодержащего осадка в шихте при $t=950^{\circ}C$ и $\tau=120$ мин.

С целью изучения процессов, протекающих при переработке спека, был проведён рентгенофазовый анализ исходных веществ и продуктов переработки (рис.8).

Как видно из рис. 8а, на штрихрентгенограмме шихты основными фазами являются следующие минералы: кварц, мусковит, биотит, глинозем, криолит, буркеит и шайрерит.

На штрихрентгенограмме спека (рис.8б) появляется новая фаза, которая относится к алюминату натрия и виллиомиту, что свидетельствует о взаимодействии составных частей шихты при спекании.

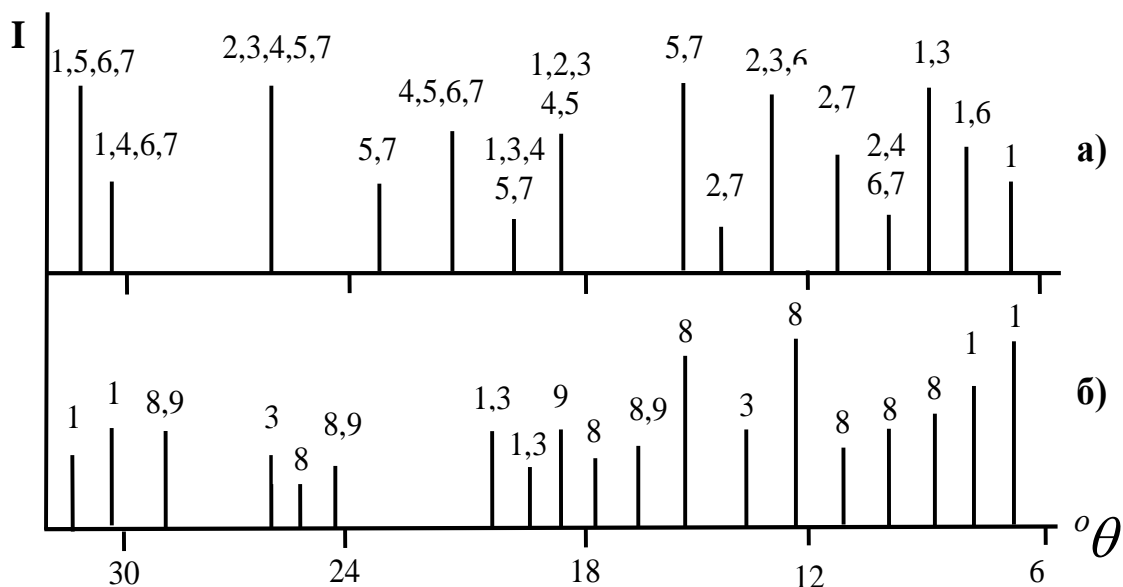


Рисунок 8 -Штрихрентгенограммы: а) шихты; б) спека, полученного при оптимальных условиях; 1 – кварц (SiO_2); 2 – мусковит ($KAl[OH]_2\{AlSi_3O_{10}\}$); 3 – биотит $K(Fe..Mg)_3[OH]_2\{Al,Fe\}Si_3O_{10}$; 4 – глинозем (Al_2O_3); 5 – криолит (Na_3AlF_6); 6 – буркеит ($2Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$); 7 – шайрерит ($Na_2SO_4 \cdot NaF$); 8 – алюминат натрия ($Na_2O \cdot Al_2O_3$); 9– виллиомит (NaF).

2.3. Кинетика спекания мусковитовых руд месторождения Курговад с отходами шламового поля Государственного унитарного предприятия «Таджикская алюминиевая компания»

Изучение кинетики процесса спекания шихты проводилось при оптимальном составе шихты ($m_{\text{мусковит}} : m_{\text{шлам}} : m_{\text{сульф.ос}} = 1,0 : 3,4 : 2,0$) в интервале температур от 700 до 950°C в течение от 45 до 120 мин.

Была изучена зависимость степени извлечения глинозема от продолжительности процесса при различных температурах (рис.9). Как видно из рисунка 9, с повешением температуры и продолжительности спекания степень извлечения глинозема увеличивается.

При этом кинетические кривые до 800°C имеют практически прямолинейный, а при 850-950°C - вначале прямолинейный, затем параболический характер.

Эти кривые хорошо описываются уравнением первого порядка:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \kappa(1 - \alpha) \quad (18)$$

После несложных преобразований это уравнение можно представить в виде:

$$\lg(1 - \alpha) = \frac{k\tau}{2,303}, \quad \text{или} \quad \lg \frac{1}{1 - \alpha} = \frac{k\tau}{2,303} \quad (19)$$

Затем из графика зависимости $\lg \frac{1}{1 - \alpha}$ от τ (рис.10а) были найдены значения констант скоростей процесса.

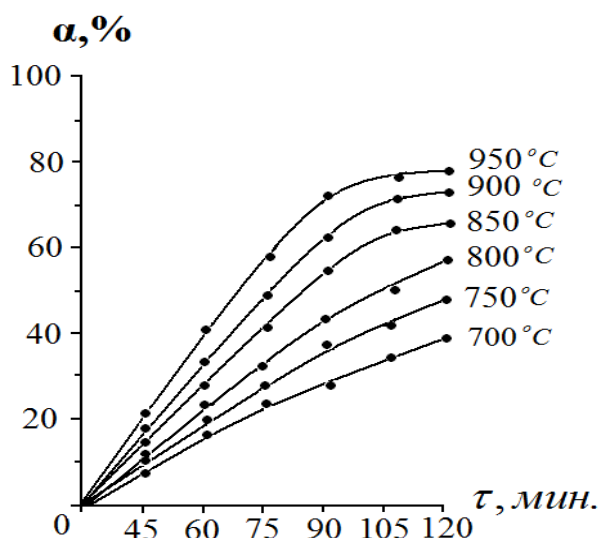


Рисунок 9 -Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от времени при различных температурах.

Зависимость константы скорости реакции от температуры может быть описана уравнением Аррениуса в виде:

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E}{2,303 RT} \quad (20)$$

Как видно из графика зависимости константы скорости от температуры в координатах $\lg k - 1/T$ (рис.10б) все экспериментальные точки хорошо укладываются в прямую линию.

Из тангенса угла наклона прямой по формуле:

$$E = 2.303 R \left| \operatorname{tg} \alpha \right| \xi \quad (21)$$

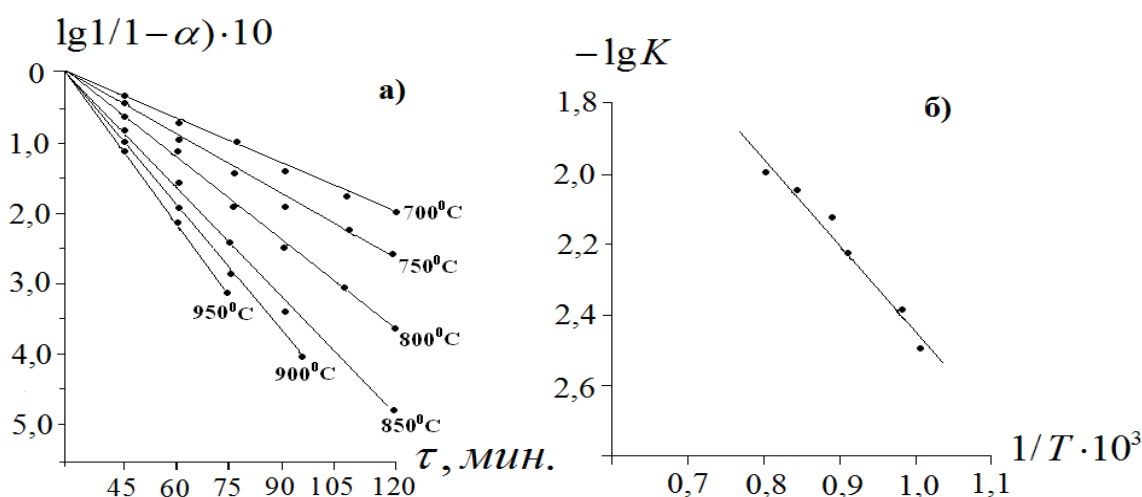


Рисунок -10 Зависимость а) $\lg 1/1-\alpha$ от времени; б) $\lg K$ от обратной абсолютной температуры.

Была определена эмпирическая энергия активации ($E=47,25$ кДж/моль), величина которой свидетельствует о протекании процесса в кинетической области. Независимость скорости реакции от перемешивания и её рост при повышении температуры подтверждают данный вывод.

Исходя из значения энергии активации, по формуле:

$$k_0 = k e^{\frac{E}{RT}} \quad (22)$$

были рассчитаны величины предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса (k_0), которые представлены в табл. 5.

Таблица 5

Значения K и K_0 при различных температурах

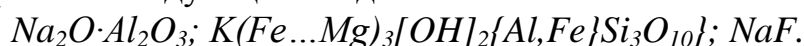
T, К	973	1023	1073	1123	1173	1223
$k \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	0,3205	0,4284	0,5635	0,7677	0,9025	1,0571
$k_0 \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	0,1859	0,5544	8,3613	7,3307	7,6193	6,7384

Проведённые исследования и полученные значения кинетических характеристик дают возможность выбора рационального осуществления режима процесса спекания.

2.4. Определение оптимальных параметров выщелачивания спека

Алюминатный спек имеет сложный химический и фазовый состав.

Рентгенофазовым анализом определен фазовый состав спека, в котором содержатся следующие соединения:



Полученный спек для оптимального выщелачивания шихты измельчался до размера частиц 0,1-0,5 мм и подвергался выщелачиванию раствором гидроксида натрия.

Для выявления оптимальных параметров выщелачивания алюминатно-фторидного спека изучалось влияние различных факторов. Результаты исследований показаны на рис.11.

При изучении влияния температуры выщелачивания спека от 20 до 95°C (рис.11а), установлено, что с увеличением температуры извлечение Al_2O_3 соответственно изменяется от 26,6 до 78,9%.

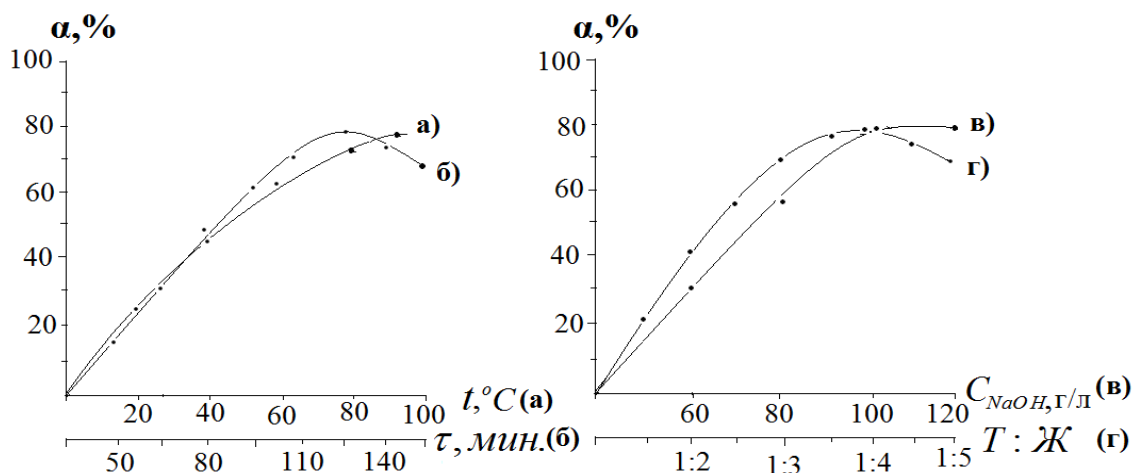


Рисунок 11 -Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от температуры (а), продолжительности процесса выщелачивания (б), концентрации раствора $NaOH$ (в) и соотношения Т:Ж процесса выщелачивания (г)

При исследовании выявлено, что с увеличением продолжительности процесса выщелачивания спека до 120 мин степень извлечения глинозёма возрастает до 78,7% (рис.11б), а затем уменьшается, что связано с взаимодействием силиката натрия с другими компонентами.

На рис. 11в приведено влияние концентрации гидроксида натрия на извлечение глинозема из спека. Как видно из данного рисунка, с ростом концентрации щелочи степень извлечения глинозёма возрастает и достигает максимального значения при концентрации щелочи 95г/л 78,6%. Дальнейшее увеличение концентрации щелочи не является целесообразным, так как при этом степень извлечения глинозёма остается неизменной.

Исследовано также влияние отношения жидкости к твёрдой фазе в пульпе (Т:Ж) на степень извлечения глинозёма в процессе выщелачивания алюминатно-фторидного спека.

Как видно из рис. 11г, с увеличением соотношения Т:Ж, степень извлечения глинозёма из спека возрастает и достигает 78,7% при Т:Ж=1:4. При дальнейшем уменьшения отношения жидкости к твёрдой фазе в пульпе степень извлечения глинозема из состава алюминатно-фторидного спека снижается вследствие уменьшения вязкости пульпы.

По результатам проведенных исследований выщелачивания алюминатно-фторидного спека определены следующие оптимальные технологические режимы: температура 95°C; продолжительность процесса 120 минут; концентрация $NaOH$ 95-100 г/л и отношение Т:Ж=1:4, при этом степень извлечения глинозема составляет 78,7%.

Для выявления изменений в составе алюминатно-фторидного спека при щелочной обработке, был проведен рентгенофазовый анализ спека и твердых осадков при оптимальных условиях выщелачивания, результаты которого представлены на рис. 12

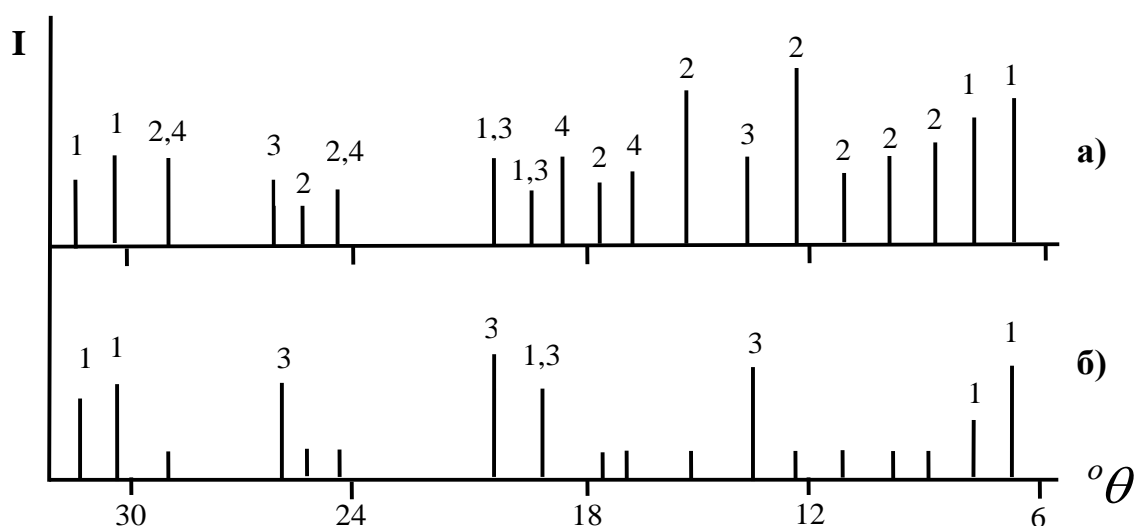


Рисунок 12 -Штрихрентгенограммы: а) спека, полученного при оптимальных условиях; б) твердого осадка после выщелачивания. 1 – кварц (SiO_2); 2 – алюминат натрия ($Na_2O \cdot Al_2O_3$); 3 – биотит ($K(Fe..Mg)_3[OH]_2 \{(Al, Fe) Si_3O_{10}\}$); 4 – виллиомит (NaF)

На штрихрентгенограмме алюминатно-фторидного спека (рис.12а) присутствуют линии алюмината натрия $Na_2O \cdot Al_2O_3$; биотита - $K(Fe...Mg)_3[OH]_2\{Al,Fe\}Si_3O_{10}$ и виллиомита - NaF . Отсутствие фазы алюмината натрия на штрихрентгенограмме нерастворимого осадка в щелочи (рис.12б) свидетельствует о почти полном переходе алюмината натрия в раствор.

Результаты, проведенные по выщелачиванию алюминатно-фторидного спека, полностью подтверждаются результатами рентгенофазового анализа.

2.5. Обескремнивание и карбонизация алюминатно-фторидного раствора

При исследовании спекательного способа получения глинозема согласно технологическому циклу, большое внимание уделяется удалению кремнезёма из алюминатных растворов.

С этой целью было изучено обескремнивание алюминатно-фторидного раствора отстаиванием после выщелачивания.

Проведенные исследования показали, что наиболее благоприятным режимом осуществления процесса является: температура $80^\circ C$ и продолжительность процесса 60 минут. При этом степень обескремнивания достигает 90%.

Процесс карбонизации является одним из основных циклов в производстве глинозёма, который заключается в разложении алюминатных растворов и осуществляется барботированием через раствор смеси газов, содержащих CO_2 , для выделения в осадок гидраргиллита.

Для выявления оптимального режима осаждения криолита и гидраргиллита, было изучено влияние температуры, продолжительности процесса и расхода углекислого газа. Выявлено, что оптимальным режимом является: температура $30^\circ C$; продолжительности процесса 30 минут и расход газа 15 л/мин. При этом степень получения криолит-гидраргиллитовой смеси составляет 93,5%

2.6. Термообработка криолит-глинозёмной смеси

После глубокой карбонизации алюминатно-фторидного раствора образуется белый осадок, содержащий криолит-гидраргиллитовую смесь. Для определения оптимальных режимов термообработки криолит-гидраргиллитовой смеси пробы выдерживали в изотермических условиях при определенной температуре в течение определенного времени протекания процесса, затем по потере массы определялся процент испарившейся влаги.

Исследования показали, что при следующем режиме термообработки $t=600^\circ C$ и $\tau=45$ минут происходит практически полное (99,5%) обоживание криолит-глинозёмной смеси.

Для выяснения состава и свойств белого осадка, содержащего криолит-гидраргиллитовую смесь, был проведен рентгенофазовый анализ. Результаты рентгенофазового анализа показали, что в криолит-гидраргиллитовой

смеси содержится смесь криолита и гидроксида алюминия в виде гидраргиллита (рис.13).

На рис. 13 представлены результаты рентгенофазового анализа криолит-гидраргиллитовой смеси после термообработки. После первоначальной обработки на рентгенограмме проявляются линии гидраргиллита и криолита, после обработки смеси при 250°C в течение 45 мин проявляются линии бемита; при дальнейшей термообработке смеси при 550 и 750°C в течение 45 мин проявляются линии γ - и α - Al_2O_3 , соответственно.

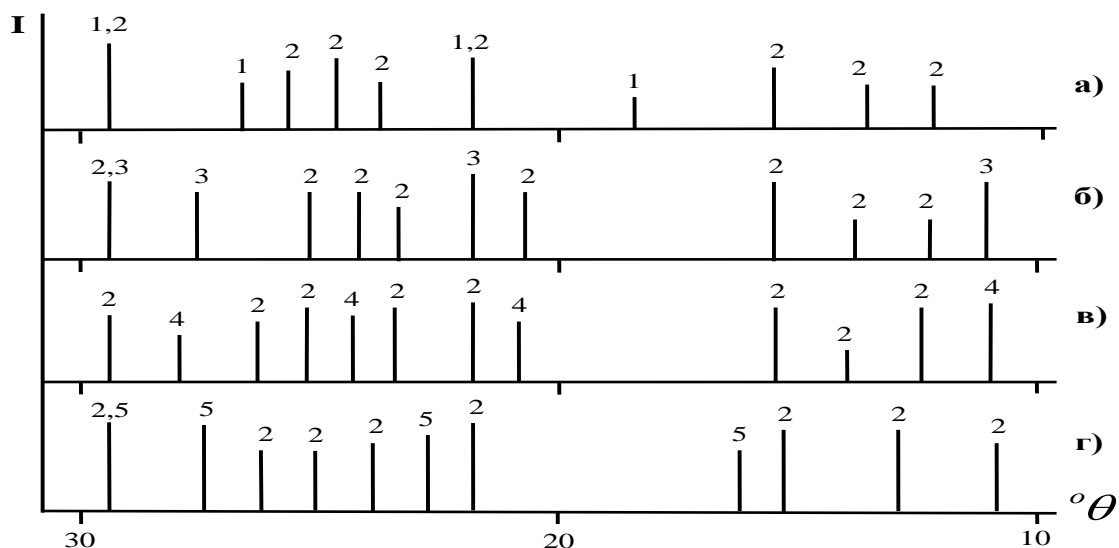


Рисунок 13. Рентгенограммы криолит-гидраргиллитовой смеси после термообработки: а) после фильтрации; б) при 250°C в течение 45 мин; в) при 550°C в течение 45 мин; г) при 750°C в течение 45 мин. 1 – гидраргиллит; 2 – криолит; 3 – бемит; 4 – γ - Al_2O_3 ; 5 - α - Al_2O_3 .

2.7. Принципиальная технологическая схема производства криолит-глинозёмной смеси из мусковитового концентрата и фтор-углеродсодержащих отходов производства алюминия

На основании проведенных исследований была разработана комплексная принципиальная технологическая схема получения глинозёма и криолит-глиноземного концентрата из глинозёмсодержащего сырья-мусковита с отходами шламового поля спекательным способом, представленная на рис. 14.

Шихту, состоящую из мусковитового концентрата Курговладского месторождения, кальцинированной соды и известняка месторождения Зидды (вариант А), после измельчения сырья до размера частиц менее 0,5 мм и смешивания, спекают в печи при температуре 1250-1300°C в течение 90 мин. Полученный спек, содержащий алюминат натрия, направляют на измельчение до размера частиц 1,0 мм и выщелачивание.

Выщелачивание спека в непрерывном процессе ведут маточным оборотным щелочным раствором, для первоначального же цикла употребляют раствор свежего едкого натрия с концентрацией 80-100 г/л. При выщелачивании спека, в раствор переходят алюминат натрия и некоторое количество кремне-

зёма. Оптимальные условия выщелачивания таковы: температура - 80°C, продолжительность - 40 мин, соотношение - Т:Ж=1:4.

При другом варианте (В) шихту, состоящую из мусковитового концентрата Курговладского месторождения, шлам газоочистки и сульфатсодержащий осадок, образующийся при упаривании и охлаждении растворов шламовых полей, после измельчения сырья до размера частиц менее 0,5 мм и смешивания, спекают в печи при температуре 900-950°C в течение 120 мин. Полученный спек, содержащий алюминат натрия, направляют на измельчение до размера частиц 1,0 мм.

Выщелачивание спека в непрерывном процессе также ведут маточным оборотным щелочным раствором, для первоначального же цикла употребляют раствор свежего едкого натрия с концентрацией 90-100 г/л. При выщелачивании спека в раствор переходят алюминат и фторид натрия, а также некоторое количество кремнезёма. Оптимальные условия выщелачивания таковы: температура - 90-96°C, продолжительность - 120 мин, соотношение - Т:Ж=1:4.

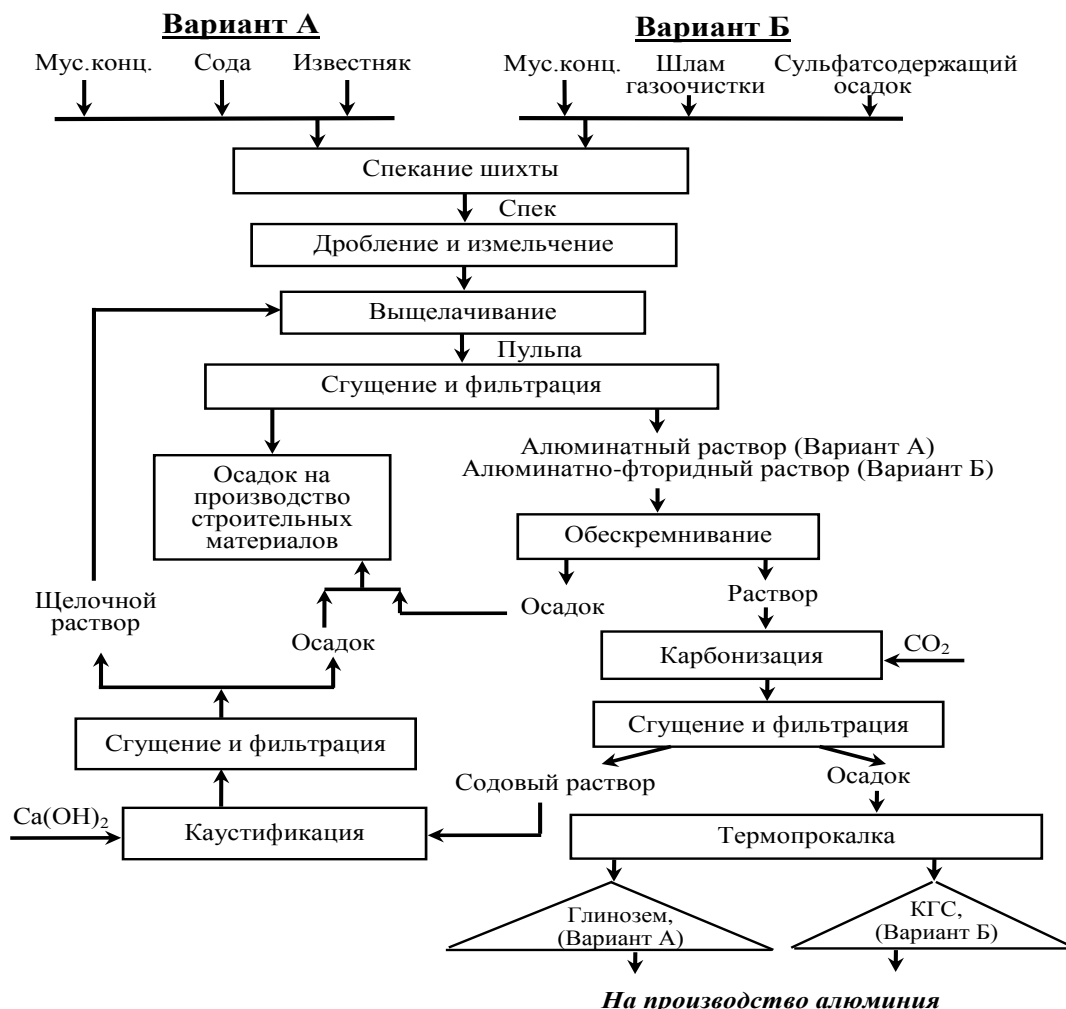


Рисунок 14 -Комплексная принципиальная технологическая схема получения глинозёма и криолит-глиноземного концентрата из мусковитового концентрата и фторуглеродсодержащи отхода шламового поля алюминиевого производства спекательным способом.

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

Карбонизация алюминатных растворов осуществляется барботированием через раствор смеси газов, содержащих CO₂, для выделения в осадок гидроксида алюминия. После сгущения и фильтрации белый осадок поступает на термообработку при температуре 600°C в течение 60 минут. Содовый раствор каустифицируют путем обработки гашёной известью и возвращают на процесс выщелачивания. Полученный криолит-глиноземный концентрат и глинозём могут быть использованы в качестве дополнительного сырья в производстве алюминия электролизом.

ВЫВОДЫ

1. Физико-химическими методами анализа установлены химический и минералогический составы мусковитового концентрата Курговадского месторождения. Выявлено, что основными минералами являются мусковит, ставролит, дистен, гранаты, пироксены, амфиболы и биотит.

2. На основе физико-химических исследований процессов получения глинозема и криолит-глиноземной смеси:

а) установлен режим спекания шихты с использованием мусковитовых концентратов месторождения Курговад и известняка месторождения Зидды. Показано, что максимальная степень извлечения достигается при следующем соотношении исходных материалов в шихте:

$$m_{\text{мус. конц.}} : m_{\text{CaCO}_3} : m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,3 : 0,6 : 0,1$$

При этом максимальный выход Al₂O₃ (84%) достигается при следующих условиях: температура –1300°C и продолжительность спекания - 90 минут.

б) при совместной переработке мусковитового концентрата Курговадского месторождения с отходами шламового поля производства алюминия оптимальным соотношением компонентов в шихте является:

$$m_{\text{мус. конц.}} : m_{\text{шлам}} : m_{\text{сульф.ос.}} = 1,0 : 3,4 : 2,0.$$

При этом соотношении компонентов в шихте максимальный выход Al₂O₃ (78,7%) достигается при температуре 950°C и продолжительности спекания 120 мин.

3. Изучена кинетика процесса спекания мусковитового концентрата Курговадского месторождения с отходами шламового поля производства алюминия. Найдена кажущаяся энергия активации, которая составляет 47,25 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в кинетической области.

4. Установлены оптимальные параметры выщелачивания спеков, полученных по вариантам:

а) температура -80°C, продолжительность - 40 минут, концентрация NaOH -100 г/л, степень извлечения глинозема 86,9%.

б) температура -95°C , продолжительность – 120 минут, концентрация NaOH -95 г/л, степень извлечения глинозема 78,7%.

5. Разработана комплексная принципиальная технологическая схема получения глинозёма, криолит-глинозёмного концентрата из мусковитового концентрата Курговадского месторождения с отходами шламового поля алюминиевого производства спекательным способом.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

1. Салимова, П.Т. Физико-химические исследования глинозёмсодержащего сырья ставролит-мусковитовых руд Курговадского месторождения / П.Т. Салимова, Ю.Я. Валиев, А.Х. Сафиев, Д.Р. Рузиев // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук, Душанбе, 2012, №1/1(77), с.134-138.

2. Салимова, П.Т. Спекательный способ получения криолит-глинозёмного концентрата из местных глинозёмсодержащих руд и отходов производства алюминия / П.Т. Салимова, З.Т. Шукурова, А.Х. Сафиев, Д.Р. Рузиев, Х.Э. Бобоев // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук, Душанбе, 2012, №1/2(81), с.142-146.

3. Салимова, П.Т. Исследование и разработка технологии получения глинозёма из мусковитовых руд месторождения Курговад / П.Т. Салимова, Б.С. Азизов, Дж.Р. Рузиев, Х.Э. Бобоев, Х. Сафиев // Докл. АН Республики Таджикистан, 2013, т.56, №2, с.140-145.

4. Салимова, П.Т. Кинетика спекания мусковитовых руд месторождения Курговад с отходами шламового поля ГУП «ГАлКо» // П.Т. Салимова, Дж.Р. Рузиев, Х.Э. Бобоев, Б.С. Азизов, Х. Сафиев // Докл. АН Республики Таджикистан, 2013, т.56, №3, с.232-235.

Публикации в материалах конференций

1. Тураев, С.С. Технологические основы переработки ставролит-слюдистых сланцев / С.С. Тураев, П.Б. Мирзоев, **П.Т. Салимова**, Б. Мирзоев // Материалы IV Междунар. научно-практич. конф. «Перспективы развития науки и образования», Душанбе, 2010, с. 133-135.

2. Тураев, С.С. Технологические основы совместной переработки ставролита Курговадского месторождения с отходами шламового поля алюминиевого производства / С.С. Тураев, **П.Т. Салимова**, А.Х. Сафиев // Матер. Республ. научной конф. «Химия: исследования, преподавание, технология», посвящ. «Году образования и технических знаний», Душанбе, 2011, с. 111-112.

3. Азизов, Б.С. Утилизация твердых фторсодержащих отходов - фактор снижения экологического риска на ГУП «Таджикская Алюминиевая Компания» / Б.С. Азизов, А.Х. Сафиев, Н.П. Мухамедиев, Ш.Х. Раджабов, **П.Т. Салимова** // Матер. Республ. научно-технич. конф., посвящ. 20-летию Государ-

ственной независимости Республики Таджикистан, 50-летию образования «Механико-технологического факультета» и 20-летию кафедры «Безопасности, жизнедеятельности и экологии», Душанбе, 2011, с. 181-183.

4. Азизов, Б.С. Пути утилизации твердых фторсодержащих отходов производства алюминия / Б.С. Азизов, Х.А. Мирпочаев, А.Х. Сафиев, **П.Т. Салимова** // Республ. научно-практич. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии», Душанбе, 2011, с.20-22.

5. **Салимова, П.Т.** Спекательный способ получения алюминатно-фтористого натрия из местных глинозёмсодержащих руд и отходов производства алюминия / П.Т. Салимова, А.Х. Сафиев, Д.Р. Рузиев, Х.Э. Бобоев // Матер. научно-теорет. конф. профессорско-преподавательского состава и сотрудников Таджикского национального ун-та, посвящ. «Завершению 10-летия грамотности ООН (2003-2012 гг.): образование для всех», Душанбе, 2012, с. 53-54.

6. **Салимова, П.Т.** Физико-химическое исследование и разработка способов переработки глинозёма из мусковит-ставролитовых сланцев месторождения Курговад / П.Т. Салимова, Х. Курбонова, А.Х. Сафиев // Матер. Республ. конф. «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана», Душанбе, 2013, с. 56-57.

7. **Салимова, П.Т.** Физико-химические основы спекательного способа производства глинозёма из мусковитового концентрата / П.Т. Салимова, Дж.А. Раджабова, Х.Э. Бобоев, А.Х. Сафиев, Д.Р. Рузиев // Матер. Республ. научно-практич. конф. «Комплексная переработка местного сырья и промышленных отходов», Душанбе, 2013, с. 22-25.

8. Курбонова, Х. Термодинамический анализ процесса спекания мусковита с отходами алюминиевого производства / Х. Курбонова, **П.Т. Салимова**, А.Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев, Н.П. Мухамедиев, Д.Р. Рузиев // Матер. научной конф. «Современные проблемы естественных и социально-гуманитарных наук», посвящ. 10-летию Научно-исследовательского института ТНУ, Душанбе, 2014, с. 130-131.

9. Курбонова, Х. Совместная переработка глинозёмсодержащего сырья с отходами шламового поля алюминиевого производства / Х. Курбонова, **П.Т. Салимова**, А.Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев, Н.П. Мухамедиев, Д.Р. Рузиев // Матер. научной конф. «Современные проблемы естественных и социально-гуманитарных наук», посвящ. 10-летию Научно-исследовательского института ТНУ, Душанбе, 2014, с. 137-138.

Поступило в печать 22.06.2015г. Подписано в печать 24.06.2015г.

Формат 60x84 1/16. Гарнитура литературная. Объем 1,0 усл. п.л.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 100 экз.

Заказ №08/15

Издательство ООО «Промэкспорт».

734042, Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 13в.

Тел. 227-63-73. E-mail: promexpo_tj@mail.ru