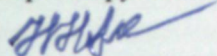


2020 - 19

На правах рукописи



НАИМОВ Носир Абдурахмонович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
СУЛЬФАТИЗАЦИИ ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩИХ
РУД ТАДЖИКИСТАНА**

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 – 2019

Работа выполнена в лаборатории «Минерально-сырьевые ресурсы и экологические проблемы» Научно-исследовательского института Таджикского национального Университета и лаборатории переработки и использования местного глинозем- и углеродсодержащего сырья Государственного учреждения «Научно-исследовательский институт металлургии» Государственного унитарного предприятия «Таджикская алюминиевая компания».

Научный руководитель: **Бобоев Худжаназар Эшимович**
кандидат химических наук

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

Официальные оппоненты: **Кобулиев Зайналобудин Валиевич**
доктор технических наук, профессор,
чл.-корр. АН Республики Таджикистан,
директор Института водных проблем,
гидроэнергетики и экологии Академии наук
Республики Таджикистан

Мирзоев Бодур
кандидат химических наук, старший научный
сотрудник Отдела науки и инноваций
Филиала Московского государственного
университета им. М.В. Ломоносова в г.
Душанбе

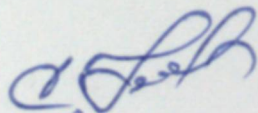
Ведущая организация: Таджикский технический университет
им. акад. М.С. Осими

Защита состоится «23» декабря 2019 года в 9.⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.03 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2, E-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан: www.chemistry.tj; www.ikai.tj

Автореферат разослан «04» мая 2019 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Усманова С.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Глинозём из низкосортного глинозёмсодержащего сырья получают двумя известными методами, такими как кислотный и щелочной. Щелочной метод переработки глинозёмсодержащих руд обуславливает растворение алюминия в виде водорастворимых алюминатов. Однако, переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья щелочными способами нецелесообразна. Поэтому переработка высококремнистого сырья кислотными способами, в частности, сернокислотным методом, обеспечивает максимальную степень извлечения глинозёма в раствор. Кроме того, необходимо учитывать крупнотоннажное производство серной кислоты и её низкую цену соответственно.

Сернокислотная переработка глинозёмсодержащих руд осуществляется двумя способами. По первому методу руду подвергают дегидратации в области температур от 550 до 700°C и длительности нескольких часов. Далее полученную обожжённую руду разлагают кислотой различной концентрации при 100-105°C. После сернокислотного разложения пульпу фильтруют и упаривают до получения кристаллов сульфата алюминия. Согласно 2-го метода, проводят процесс размола сырья, после чего его спекают в области температур от 250 до 320°C с серной кислотой. Полученный спек, который является неочищенным коагулянт, можно использовать для очистки сточных и питьевых вод. Также при водной обработке сульфатизированного спека можно получить сульфатсодержащий раствор, с последующей кристаллизацией сульфата алюминия.

Актуальность получения из высококремнистого глинозёмсодержащего сырья сульфата алюминия, с последующей его переработкой для выделения гидроксида алюминия и глинозёма, обусловлена необходимостью обеспечения указанными видами сырья действующие в республике предприятия по производству алюминия и фтористых солей, а также принимаемая во внимание действующий завод по производству серной кислоты.

С этой целью была поставлена задача исследовать возможность получения гидроксида алюминия и глинозёма из местного глинозёмсодержащего сырья методом сульфатизации.

Цель работы. Изыскание физико-химических основ комплексной переработки каолиновых глин месторождения «Зидды» и ставролит – мусковитовых сланцев Курговладского месторождения методом сульфатизации с целью получения сульфата алюминия, гидроксида алюминия и глинозёма.

Поставленная цель исследований достигается решением *следующих задач:*

- изучение химического и минералогического составов каолиновых глин месторождения «Зидды» и ставролит мусковитовых сланцев Курговладского месторождения;
- определение оптимальных условий спекания местных глинозёмсодержащих руд с серной кислотой в зависимости от различных физико-химических факторов;

- нахождение оптимальных условий водной обработки сульфатизированного спека с целью получения сульфата алюминия в зависимости от температуры, продолжительности процесса и соотношения твердой (Т) и жидкой (Ж) фаз;

- изучение термодинамики, кинетики и механизма процессов, протекающих при получении сульфата алюминия сернокислотным способом из местных глинозёмсодержащих руд;

- установление влияния параметров известково-щелочной переработки сульфатсодержащего раствора на выход тетрагидроксоалюмината натрия с последующим получением гидроксида алюминия и глинозёма;

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

- разработка принципиальной технологической схемы сульфатизации местных глинозёмсодержащих руд.

Научная новизна работы.

1. Установлены основные физико-химические параметры процессов получения сульфата алюминия, гидроксида алюминия и глинозёма из каолиновых глин месторождения «Зидды» сернокислотным способом.

2. Выявлены физико-химические параметры технологии получения сульфата алюминия с последующей переработкой глинозёма из ставролит-мусковитовых сланцев Курговадского месторождения методом сульфатизации.

Практическая значимость работы заключается в том, что предложенные способы переработки местных минеральных ресурсов сернокислотным способом позволяют получить гидроксид алюминия и глинозём, являющихся сырьём для производства алюминия, а также сульфат алюминия, являющегося коагулянтом для очистки питьевых и сточных вод. Кроме того, результаты работы отражены в акте «О проведении испытаний неочищенного коагулянта» от 01.02.2018 г. Исходя из проведённых расчётов, стоимость полученного неочищенного коагулянта без учёта заработной платы и существующих налогов в 3,76 раз дешевле, чем импортного очищенного коагулянта.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты физико-химических исследований состава и свойств местных глинозёмсодержащих руд и продуктов их переработки;

- результаты термодинамического анализа и кинетики процесса спекания местных глинозёмсодержащих руд с серной кислотой;

- результаты переработки глинозёмсодержащих руд Таджикистана с серной кислотой в зависимости от различных физико-химических факторов;

- разработанные принципиальные технологические схемы переработки местных глинозёмсодержащих руд с серной кислотой с целью получения неочищенного коагулянта, гидроксида алюминия и глинозёма.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 12 статей, из них 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 7 статей в материалах

Международных и республиканских научно-практических конференций, получен малый патент Республики Таджикистан на изобретение ТЖ 1013.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы обсуждены и опубликованы в материалах республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённой «20-ой годовщине Дня национального единства» и «Году молодёжи» (Душанбе, 2017); в материалах республиканской научно-практической конференции «Стратегия и аспекты развития горной промышленности Республики Таджикистан» (Душанбе, 2017); XIV Нумановских чтениях, посвящённых «Году молодёжи» Республики Таджикистан (Душанбе, 2017); в материалах республиканской научно-практической конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана» (Душанбе, 2017); в материалах республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённой Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», «Году развития туризма и народных ремесел», «140-ой годовщине со дня рождения Героя Таджикистана Садриддина Айни» и «70-ой годовщине со дня создания Таджикского национального университета» (Душанбе, 2018); в материалах Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистана» -2018. г. Душанбе.

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 объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения, выводов и списка использованной литературы, включающего 131 наименование, изложенной на 138 стр. компьютерного набора, иллюстрирована 24 рисунками, 22 таблицами и двумя 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 исследования по геологическим и физико-химическим характеристикам каолиновых глин и ставролит – мусковитовых сланцев Таджикистана.

В третьей главе изучены физико-химические аспекты процесса получения сульфата алюминия и глинозема из каолиновых глин сернокислотным методом.

В четвертой главе изложены физико-химические аспекты переработки ставролит-мусковитовых сланцев способом сульфатизации.

1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАОЛИНОВЫХ ГЛИН И СТАВРОЛИТ – МУСКОВИТОВЫХ СЛАНЦЕВ ТАДЖИКИСТАНА

1.1. Описание каолинитсодержащего сырья месторождении «Зидды»

По данным геологических исследований запасы угля месторождения «Зидды» составляют 227 млн. тонн, а каолиновых глин более 50 млн. тонн. Поэтому Зиддинское месторождение является источником угля, огнеупорных материалов и глинозёмсодержащего сырья. Каолиновые глины имеют следующий химический состав (мас.%): 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.

1.2. Ставролит – мусковитовые сланцы месторождения Курговад и их геологическая характеристика

Изучена в лабораторных условиях технология получения оксида алюминия из состава ставролит-мусковитовых сланцев Курговадского месторождения Горно-Бадахшанской автономной области (ГБАО), содержащих (мас.%): SiO_2 – 56,0-58,0; Al_2O_3 – 20,0-25,0; Fe_2O_3 – 7,0-9,0; CaO – 1,5-2,0; MgO – 0,8-1,2; Na_2O – 0,8-1,2 и K_2O – 4,0-6,0.

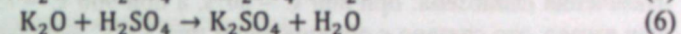
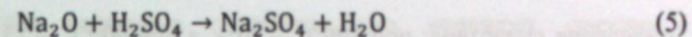
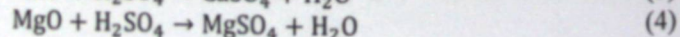
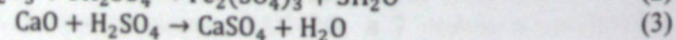
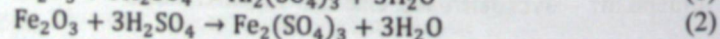
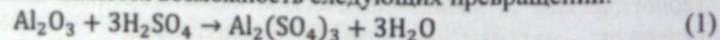
Запасы ставролит-мусковитовых сланцев по предварительным подсчётам геологов составляют более 4 млрд. т, что представляет технологический интерес к сланцам как к алюмосиликатной руде.

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ И ГЛИНОЗЁМА ИЗ КАОЛИНОВЫХ ГЛИН СЕРНОКИСЛОТНЫМ МЕТОДОМ

2.1. 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 появляется возможность следующих превращений:



В области температур 298, 323, 373, 423, 473, 523, 573К были определены зависимости изменения энергии Гиббса (ΔG°) от температуры (рис. 1). Из рисунка 1 видно, что при увеличении температуры сульфатизации значения изменений энергии Гиббса протекающих реакций отрицательны и плавно уменьшаются.

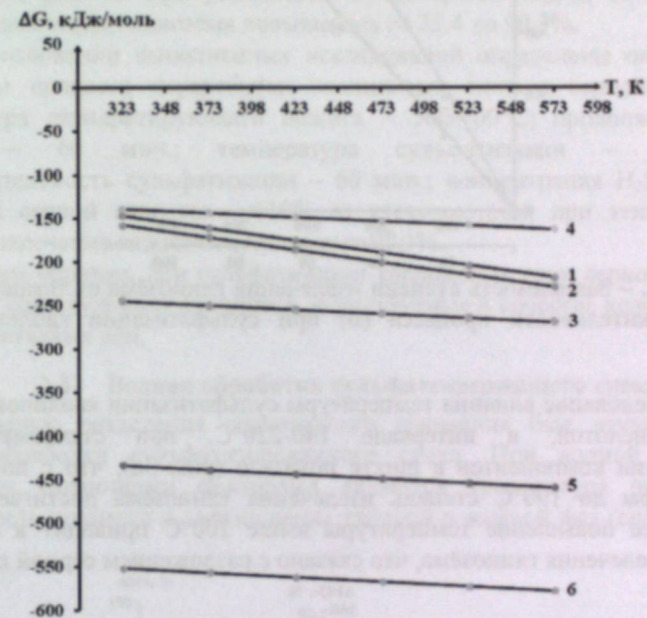


Рисунок 1. – Зависимость изменения свободной энергии Гиббса реакций (1-6) от температуры.

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

2.2. Сернокислотный способ переработки каолиновых глин Таджикистана

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 алюминий или глинозёма в одном промышленном комплексе.

С целью переработки каолиновых глин изучен процесс дегидратирующего обжига, результаты которого представлены на рис. 2.

При повышении температуры наблюдается снижение степени

извлечения глинозёма: при 800°C – 80%, а при 900°C – 73,18% (рис. 2а). На наш взгляд, это связано с образованием при 850°C небольшого количества α - Al_2O_3 и при 900°C – муллита, трудно растворимых в кислоте.

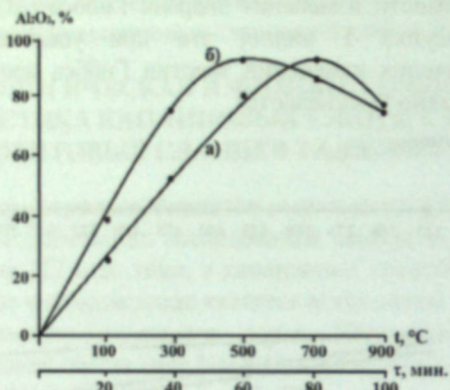


Рисунок 2. – Зависимость степени извлечения глинозёма от температуры (а) и продолжительности процесса (б) при сульфатизации каолина серной кислотой.

Исследование влияния температуры сульфатизации каолиновых глин с серной кислотой, в интервале 140-220°C, при стехиометрическом соотношении компонентов в шихте показало (рис. 3а), что с повышением температуры до 190°C степень извлечения глинозёма достигает 90,12%. Дальнейшее повышение температуры выше 200°C приводит к снижению степени извлечения глинозёма, что связано с разложением серной кислоты.

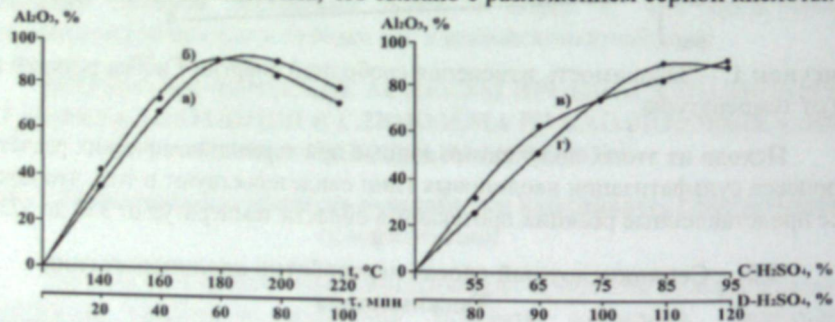


Рисунок 3. – Зависимость степени извлечения глинозёма от температуры (а), продолжительности процесса (б), дозировки (в) и концентрации серной кислоты (г) при сульфатизации каолина.

Изучена зависимость степени извлечения глинозёма от продолжительности процесса, которая представлена на рис. 3б.

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, очевидно, связано с испарением и разложением серной кислоты.

Особую роль на степень извлечения глинозёма при сульфатизации каолиновых глин играет дозировка серной кислоты (рис. 3в). Максимальное извлечение Al_2O_3 (90,2%) наблюдается при дозировке H_2SO_4 в количестве 110% от стехиометрии. Влияние концентрации серной кислоты на извлечение Al_2O_3 , при сульфатизации каолиновых глин серной кислотой, показано на рис. 3г. При увеличении концентрации H_2SO_4 от 55 до 95%, степень извлечения глинозёма повышается от 25,4 до 90,3%.

На основании выполненных исследований определены оптимальные параметры процесса переработки каолиновых глин с серной кислотой: температура дегидратирующего обжига – 500-700°C; продолжительность обжига – 60 мин.; температура сульфатизации – 180-220°C; продолжительность сульфатизации – 60 мин.; концентрация H_2SO_4 – 98%; дозировка серной кислоты – 110% от стехиометрии, при этих условиях степень извлечения глинозёма составляет 90,3%.

Таким образом, при сульфатизации каолиновых глин серной кислотой получают соли сульфата алюминия, используемые в качестве коагулянта для очистки питьевых вод.

2.3. Водная обработка сульфатсодержащего спека

С целью разделения сернокислого алюминия был изучен процесс водной обработки сульфатизированного спека. При водной обработке основными влияющими факторами являются температура растворения, длительность процесса и соотношение твёрдой и жидкой фаз (спека и воды) (рис.4).

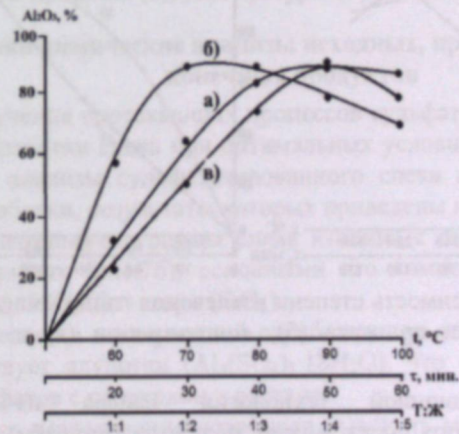


Рисунок 4. – Зависимость степени извлечения глинозёма от температуры (а), продолжительности процесса (б) и соотношения Т:Ж (в).

Как видно из рис. 4а, 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 данном технологическом цикле неизменными параметрами являлись продолжительность процесса и соотношение Т:Ж.

Также изучалось влияние продолжительности процесса, результаты которого представлено на рис. 4б. Из рис. 4б видно, что степень извлечения глинозёма достигается более 90,05% при продолжительности процесса 30 мин.

При нахождение оптимального соотношения твёрдой фаз к жидкой выявлено (рис. 4в), что максимальная степень извлечения глинозёма (90,03%) достигается при Т:Ж – 1:4.

2.4. Сульфатизация каолиновых глин месторождения «Зиддь»

Для проведения исследований по сульфатизации каолиновых глин использовали лабораторную установку, обеспечивающую полноту взаимодействия серной кислоты с пробой при минимальных потерях кислоты. Расход серной кислоты определяли по стехиометрическому расчету.

Установлено, что на степень извлечения глинозёма из состава каолиновой глины влияют следующие параметры: температура, продолжительность процесса, концентрация и дозировка кислоты. Результаты исследований представлены на рис.5.

В результате проведённых исследований (рис. 5) определены оптимальные параметры сульфатизации: температура - 280°C, продолжительность процесса - 90 мин., дозировка кислоты - 110% от стехиометрического количества и концентрация серной кислоты - 95%.

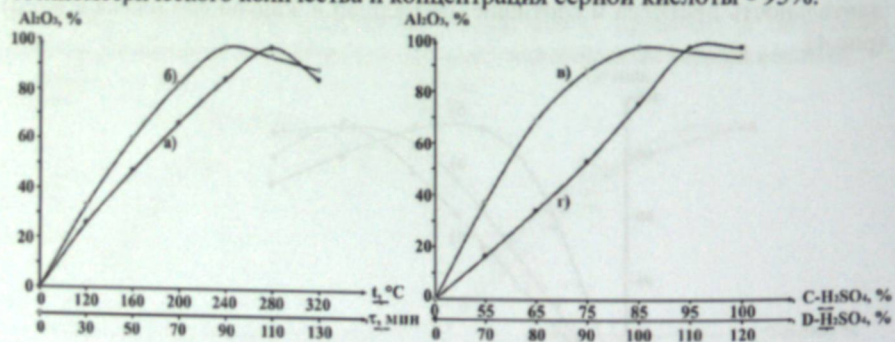


Рисунок 5. – Зависимость степени извлечения глинозёма от температуры (а), продолжительности процесса (б), концентрации (в) и дозировки серной кислоты (г).

По традиционной технологии Байера из образовавшегося сульфатизированного спека можно получить глинозём, при этом степень извлечения глинозёма достигает 97-98%.

2.5. Водная обработка сульфатизированного спека, полученного из каолиновых глин

С целью разделения сернокислого алюминия был изучен процесс водной обработки спека. Параметрами, влияющими на степень извлечения

сульфата алюминия при водной обработке, являются температура, продолжительность процесса и соотношение Т:Ж – твердой и жидкой фаз (спека и воды) (рис.6).

Изучалось влияние температуры процесса (рис. 6а), при повышении температуры с 50°C до 90°C степень извлечения глинозёма изменяется от 25,0% до 97,7%. Как видно из рис. 6б, максимальная степень извлечения сульфата алюминия (в пересчёте на глинозём) достигает 97-98% при продолжительности обработки 30 мин. При этом неизменными параметрами являлись: температура – 90°C, соотношение Т:Ж – 1:4.

Выявлено, что максимальная степень извлечения глинозёма (98%) достигается при соотношении Т:Ж – 1:4 (рис. 6в).

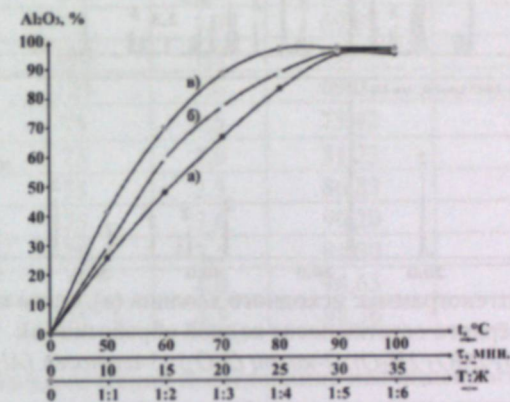


Рисунок 6. – Зависимость степени извлечения глинозёма от продолжительности процесса (а), температуры (б) и соотношения Т:Ж (в)

2.6. Физико-химические анализы исходных, промежуточных и конечных продуктов

С целью изучения протекающих процессов сульфатизации каолиновых глин и водной обработки спека при оптимальных условиях были проведены рентгенофазовые анализы сульфатизированного спека и твёрдого остатка после водной обработки, результаты которых приведены на рис. 7.

Как видно из рентгенограммы спека каолина с серной кислотой при оптимальных условиях (рис.7б), основными его компонентами являются: алуноген (Al₂(SO₄)₃·18H₂O) и кварц (SiO₂).

В твёрдом остатке после водной обработки при оптимальном режиме (рис. 7в) отсутствует алуноген (Al₂(SO₄)₃·18H₂O), что объясняет полноту растворения сульфатов с переходом в раствор.

Проведенные исследования позволили выяснить механизм процессов, протекающих при водной обработке сульфатизированного спека из каолиновых глин.

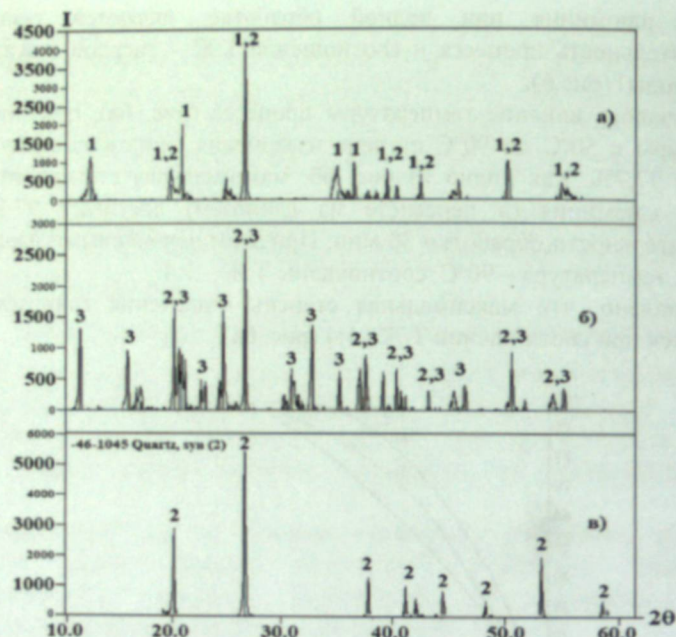


Рисунок 7. – Рентгенограммы: исходного каолина (а), спека каолина с серной кислотой (б) и твёрдого остатка после водной обработки (в):

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

2.7. Известково-щелочная обработка сульфатсодержащего раствора, полученного из сульфатизированной каолиновой глины

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 добавлении оксида кальция в количестве от 0,5 до 4 г, осаждение сульфата (десульфатизация) в виде $CaSO_4$ достигает 90-98%. Кроме того, определено, что максимальная степень извлечения алюмината натрия достигает 98% при концентрации гидроксида натрия 75 г/л. Результаты проведённых исследований приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы 1, оптимальными условиями процесса десульфатизации сульфатсодержащего раствора являются: объём $NaOH$ -25 мл, концентрация $NaOH$ -75 г/л, масса CaO -3,0 г. При этом, степень десульфатизации достигает 90,30%, максимальная степень извлечения алюмината натрия составляет до 98,51%.

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

Таблица 1. – Зависимость степени извлечения алюмината натрия от параметров известково-щелочной обработки сульфатсодержащего раствора

| № | Объём $NaOH$, мл | Концентрация $NaOH$, г/л | Масса CaO , г | Десульфатизация, % | Степень извлечения алюмината натрия, % |
|----|-------------------|---------------------------|-----------------|--------------------|--|
| 1 | 15 | 100 | 1,0 | 69,07 | 85,14 |
| 2 | 20 | 100 | 1,0 | 69,07 | 93,32 |
| 3 | 25 | 100 | 1,0 | 69,07 | 96,15 |
| 4 | 30 | 100 | 1,0 | 69,07 | 88,52 |
| 5 | 25 | 25 | 1,0 | 69,07 | 71,92 |
| 6 | 25 | 50 | 1,0 | 69,07 | 88,01 |
| 7 | 25 | 75 | 1,0 | 69,07 | 98,51 |
| 8 | 25 | 100 | 1,0 | 69,07 | 96,92 |
| 9 | 25 | 125 | 1,0 | 69,07 | 94,74 |
| 10 | 25 | 75 | 1,5 | 75,43 | 98,51 |
| 11 | 25 | 75 | 2,0 | 81,23 | 98,51 |
| 12 | 25 | 75 | 2,5 | 86,83 | 98,51 |
| 13 | 25 | 75 | 3,0 | 90,20 | 98,51 |
| 14 | 25 | 75 | 3,5 | 91,30 | 98,51 |
| 15 | 25 | 75 | 4,0 | 94,63 | 98,51 |
| 16 | 25 | 75 | 4,5 | 98,36 | 98,51 |

2.8. Физико-химическое исследование неочищенного коагулянта, полученного способом сульфатизации из каолиновых глин месторождения «Зиддь»

В лабораторных условиях было выработано более одного килограмма сульфатизированного спека. Испытания проводились в лаборатории Центра контроля качества питьевых вод при ГУП «Душанбеводоканал» по стандартной методике. По результатам испытаний оформлен и утвержден Акт «О проведении испытаний неочищенного коагулянта» от 01.02.2018г., результаты исследований приведены в таблице 2, в сопоставлении с показателями используемых стандартных коагулянтов для очистки воды.

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что основные физико-химические показатели неочищенного коагулянта, полученного из каолиновых глин, соответствуют требованиям ГОСТ 5155-74 для неочищенного сульфата алюминия.

По показателю «доза коагулянта» полученный коагулянт соответствует требованиям ГОСТ 12966-75 и ГОСТ 5155-74 (для сульфата алюминия очищенного и сульфата алюминия неочищенного).

Таким образом, в ходе процесса сульфатизации каолиновых глин можно получить сульфатизированный спек, состоящий, в основном, из кремнезёма, сульфатов алюминия и железа.

Таблица 2. – Сравнительная характеристика физико-химических показателей экспериментального и стандартного коагулянтов

| Определяемый показатель | Вид коагулянта | | | | | |
|--|--|--|-------|-------|-------|----------------------------------|
| | Сульфат алюминия очищенный (ГОСТ 12966-75) | Сульфат алюминия, неочищенный (ГОСТ 5155-74) | | | | Неочищенный каолиновый коагулянт |
| | | Нормативное содержание для сорта, % | | | | |
| | Высший | I | II | A | B | |
| Al ₂ O ₃ , не менее | 16,3 | 15,0 | 14,0 | 9,5 | 9,5 | 12,58 |
| H ₂ SO ₄ свободная, не более | 0,02 | 0,05 | 0,1 | 2,0 | 3,0 | 0,408 |
| Fe (в пересчете на Fe ₂ O ₃), не более | 0,002 | 0,04 | 0,7 | 0,5 | 0,9 | 0,4 |
| As (в пересчете на As ₂ O ₃), не более | 0,001 | 0,5 | 0,7 | 0,003 | 0,003 | 0,002 |
| Нерастворимый в воде остаток по отношению к оксиду алюминия (н. о. /Al ₂ O ₃), не более | - | - | - | 2,2 | 2,7 | 2,15 |
| Доза коагулянта, мг/л | 18,28 | 19,80 | 21,28 | 31,36 | 31,36 | 19,12 |

3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ СТАВРОЛИТ-МУСКОВИТОВЫХ СЛАНЦЕВ СПОСОБОМ СУЛЬФАТИЗАЦИИ

3.1. Переработка ставролит – мусковитовых сланцев методом сульфатизации

Для изучения процесса сульфатизации были использованы ставролит-мусковитовые сланцы Курговладского месторождения. Основными факторами, влияющими на протекание процесса сульфатизации, являются температура, продолжительность процесса, дозировка и концентрация кислоты – результаты исследования этих параметров представлены на рис. 8.

Влияние температуры процесса сульфатизации на степень извлечения сульфата алюминия, в пересчете на глинозём, можно проследить на рис. 8а. Как видно из рисунка 8а, с повышением температуры скорость сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев увеличивается, и степень извлечения Al₂O₃ в интервале температур от 120 до 240°C возрастает от 28,7 до 94,3%. При дальнейшем повышении температуры степень извлечения глинозёма из состава спека уменьшается, что, очевидно, связано с испарением серной кислоты. Варьирование температуры осуществляли при продолжительности процесса – 60 мин., концентрации серной кислоты – 98% и дозировке кислоты – 100% от стехиометрии.

На рис. 8б приведена кривая зависимости степени извлечения сульфата алюминия от продолжительности процесса сульфатизации. За 40 мин.

процесса степень извлечения Al₂O₃ составила 37,3%, с плавным возрастанием до 94,5% при 120 мин. Дальнейшего роста степени извлечения по истечении 120 мин. не наблюдалось, что свидетельствует о полноте протекания процесса сульфатизации.

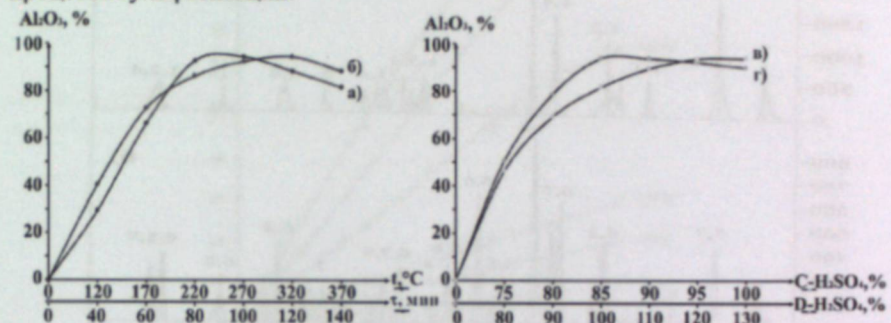


Рисунок 8. – Зависимость степени извлечения глинозёма от температуры (а), продолжительности процесса (б), концентрации (в) и дозировки кислоты (г) при сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев.

Влияние концентрации серной кислоты на степень извлечения глинозёма представлено на рис. 8в. В данной серии опытов неизменными факторами являлись: температура сульфатизации – 220-240°C; продолжительность процесса – 120 мин.; дозировка кислоты – 100-110% от стехиометрического количества. Концентрацию серной кислоты изменяли в пределах 75-95%. Исследования показали, что с увеличением концентрации кислоты степень извлечения глинозёма возрастает, достигая пика в 94,2%, при максимальной концентрации.

Дозировку серной кислоты производили, исходя из расчёта содержания легковскрываемой минералогической формы глинозёма (рис. 8г). Максимальный выход глинозёма 94,1% наблюдался при 100-110% от стехиометрического необходимого количества кислоты. Увеличение содержания кислоты приводило к снижению степени извлечения глинозёма, что, по всей видимости, обусловлено повышением вязкости пульпы, замедляющей процесс сульфатизации.

Определение минералогического состава проводили рентгенофазовым анализом (РФА) на модернизированной установке «Дрон-2» с применением Cu_{Kα}. РФА ставролит-мусковитовых сланцев показал (рис. 9а) наличие линий, характеризующих минералы ставролит, мусковит, кварц и магнетит.

На рентгенограмме сульфатизированного спека (рис. 9б) отмечено появление линий, относящихся к алумогениту, кокимбиту и алюмокалиевым квасцам. Из рис. 9в видно, что после водной обработки сульфатизированного спека остаётся линии кварца.

В ходе проведённых исследований определены оптимальные параметры процесса сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев месторождения «Курговлад», что подтверждено РФА и химическим анализом, а также достигнута высокая степень извлечения глинозёма.

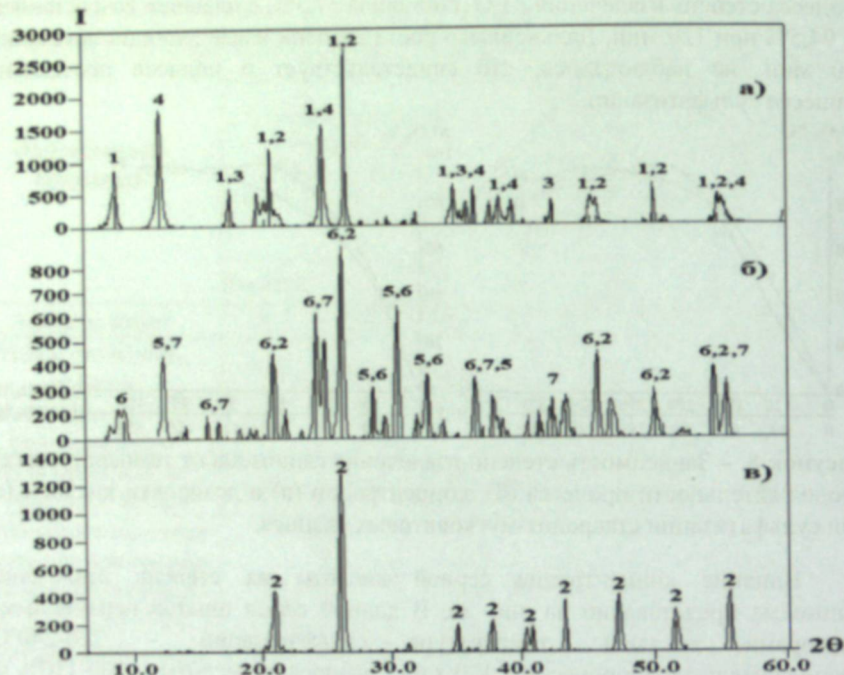


Рисунок 9. — Рентгенограммы: ставролит-мусковитовые сланцы (а), сульфатизированный спек (б) и твёрдый остаток после водной обработки (в): 1-мусковит ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$); 2-кварц (SiO_2); 3-магнетит (Fe_3O_4); 4-ставролит ($Al_4Fe[Si_2O_{10}](OH)_2$); 5-алумогениит ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$); 6-алумокалиевые квасцы ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$); 7-кокимбит ($Fe^{3+}_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$).

3.2. Кинетика процесса сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев

Глинозёмсодержащее сырьё — ставролит-мусковитовые сланцы Курговладского месторождения, имеет большие запасы исходного материала для химической, металлургической, строительной промышленности, а также для производства керамики и огнеупорных материалов.

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

Кинетика сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев исследовалась при следующих технологических режимах: температура сульфатизации от 40 до 240°C, процесс спекания от 20 до 120 мин.

Изучена зависимость выхода оксида алюминия от длительности процесса при различных температурах; результаты исследования графически показаны на рисунке 10, из которого видно, что при увеличении температуры и длительности процесса спекания ставролит-мусковитовых сланцев с серной кислотой степень извлечения глинозёма постепенно увеличивается.

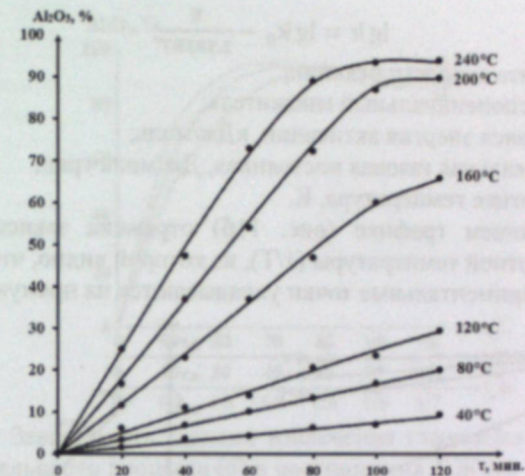


Рисунок 10 — Кинетические кривые зависимости степени извлечения глинозёма от продолжительности процесса и различных температур.

Из рисунка 10 видно, что до температуры 120°C и продолжительности процесса до 120 мин. полученные кинетические кривые расположены прямолинейно, однако, при повышении температуры, начиная от 160°C до 240°C, наблюдаются прямые линии с параболическими отклонениями. Эти кинетические кривые хорошо описываются уравнением первого порядка:

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

где: α - степень извлечения сульфата алюминия (при пересчёте на глинозём);

τ - время, мин.;

k - константа скорости реакции, мин⁻¹.

После несложных математических преобразований уравнение (1) может быть представлено в виде:

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

При сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев и кинетических расчётах данного исследования получаются следующие результаты, которые отражены на рисунке 11.

Из графика зависимости $\lg \frac{1}{(1-\alpha)}$ от времени (рис. 11а) 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.

Зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса:

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

или:

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E}{2.303RT} \quad (3)$$

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

На следующем графике (рис. 11б) отражена зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры ($1/T$), из которой видно, что примерно все найденные экспериментальные точки укладываются на прямую линию.

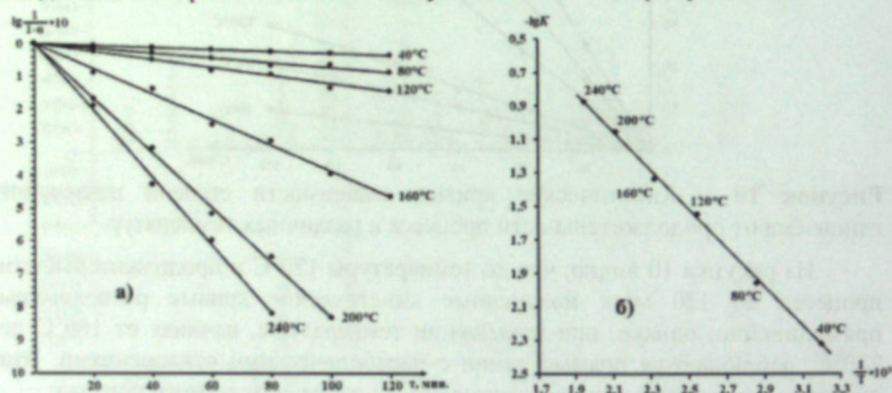


Рисунок 11. – Зависимости $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (а) и $\lg K$ от обратной абсолютной температуры $1/T$ (б).

Исходя из этого, была найдена кажущаяся энергия активации, величина которой составляет 22,99 кДж/моль. Значение рассчитанной энергии активации свидетельствует о том, что процесс сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев протекает в смешанной (диффузионной) области. Этот вывод подтверждается зависимостью скорости реакции от температуры спекания, продолжительности процесса, дозировки и концентрации кислоты. Значения кинетических характеристик раскрывают механизм протекания процесса сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев и дают возможность выбора оптимального режима осуществления данного процесса.

3.3. Водная обработка сульфатизированного спека, полученного из ставролит-мусковитовых сланцев способом сульфатизации

С целью отделения содержащихся в составе сульфатизированного спека алуногена и алюмокалиевых квасцов, спек подвергали водной обработке. Основными факторами, влияющими на процесс водной обработки, являются температура, продолжительность процесса и соотношение твердой и жидкой фаз. Результаты проведенного исследования представлены на рисунке 12.

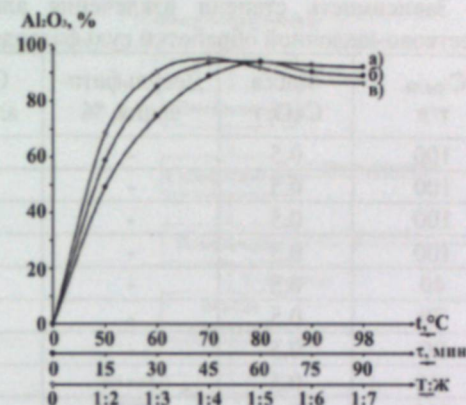


Рисунок 12. – Зависимость степени извлечения глинозёма от температуры (а), продолжительности процесса (б) и соотношения Т:Ж (в)

В ходе проведенных исследований определены оптимальные технологические параметры водной обработки сульфатизированного спека (рис. 12.): температура – 90°C, продолжительность процесса – 60 мин. и соотношение Т:Ж – 1:4. При этом степень извлечения сульфата алюминия в пересчете на глинозём составляет 94,17%.

Проведённые исследования являются основой для разработки технологии получения сульфата алюминия из местного глинозёмсодержащего сырья с последующей переработкой для выделения гидроксида алюминия и глинозёма – сырьевых компонентов для производства фтористых солей и алюминия.

3.4. Известково-щелочная обработка сульфатсодержащего раствора, полученного из сульфатизированных ставролит-мусковитовых сланцев

С целью превращения сульфата алюминия в алюминат натрия из сульфатизированных ставролит-мусковитовых сланцев, изучалась степень десульфатизации сульфатсодержащего раствора в зависимости от объёма и концентрации гидроксида натрия и количества оксида кальция. Результаты проведенных исследований приведены в табл.3.

Как видно из таблицы 3, оптимальными условиями процесса десульфатизации сульфатсодержащего раствора являются: объём NaOH-25 мл, концентрация NaOH-90 г/л, масса CaO-1,0 г. При этом степень десульфатизации составляет 85,70%, максимальная степень извлечения алюмината натрия достигает 95,01%.

Полученный раствор алюмината натрия по известной технологии Байера можно переработать с целью получения глинозёма.

Таблица 3. – Зависимость степени извлечения алюмината натрия от параметров известково-щелочной обработки сульфатсодержащего раствора

| № | V_{NaOH} , мл | C_{NaOH} , г/л | Масса СаО, г | Десульфатизация, % | Степень извлечения алюмината натрия, % |
|----|------------------------|-------------------------|--------------|--------------------|--|
| 1 | 15 | 100 | 0,5 | - | 85,14 |
| 2 | 20 | 100 | 0,5 | - | 93,32 |
| 3 | 25 | 100 | 0,5 | - | 96,15 |
| 4 | 30 | 100 | 0,5 | - | 90,52 |
| 5 | 25 | 40 | 0,5 | - | 71,92 |
| 6 | 25 | 70 | 0,5 | - | 88,01 |
| 7 | 25 | 90 | 0,5 | - | 98,64 |
| 8 | 25 | 110 | 0,5 | - | 96,92 |
| 9 | 25 | 130 | 0,5 | 62,07 | 94,74 |
| 10 | 25 | 90 | 0,2 | 45,48 | 98,53 |
| 11 | 25 | 90 | 0,4 | 55,33 | 97,22 |
| 12 | 25 | 90 | 0,6 | 68,81 | 96,87 |
| 13 | 25 | 90 | 0,8 | 79,20 | 95,94 |
| 14 | 25 | 90 | 1,0 | 85,70 | 95,01 |
| 15 | 25 | 90 | 1,2 | 86,43 | 93,14 |
| 16 | 25 | 90 | 1,4 | 87,26 | 90,12 |

3.5. Принципиальная технологическая схема получения сульфата алюминия и глинозёма из каолиновых глин месторождения «Зидь» и ставролит-мусковитовых сланцев месторождения Курговад методом сульфатизации

На основании проведённых исследований была разработана принципиальная технологическая схема получения сульфата алюминия, гидроксида алюминия и глинозёма из каолиновых глин и ставролит-мусковитовых сланцев методом сульфатизации (рис. 13). Пробы измельчали, просеивали, и фракцию менее 0.1-0,5 мм смешивали с концентрированной серной кислотой (95 мас%).

Наиболее рациональными условиями сульфатизации для каолиновых глин являются: концентрация серной кислоты 95 мас.%, дозировку кислоты 110% производили, исходя из расчёта содержания легкоосыпаемой минералогической формы глинозёма, $t = 260-280^{\circ}\text{C}$, $\tau = 90$ мин. При этом степень извлечения глинозёма составляет 97,7 %. Для ставролит-мусковитовых сланцев наиболее оптимальными параметрами являются: концентрация серной кислоты 95 мас.%; дозировка кислоты 100%; $t = 220 - 240^{\circ}\text{C}$; $\tau = 120$ мин. При этом степень извлечения глинозёма составляет 92-93%.

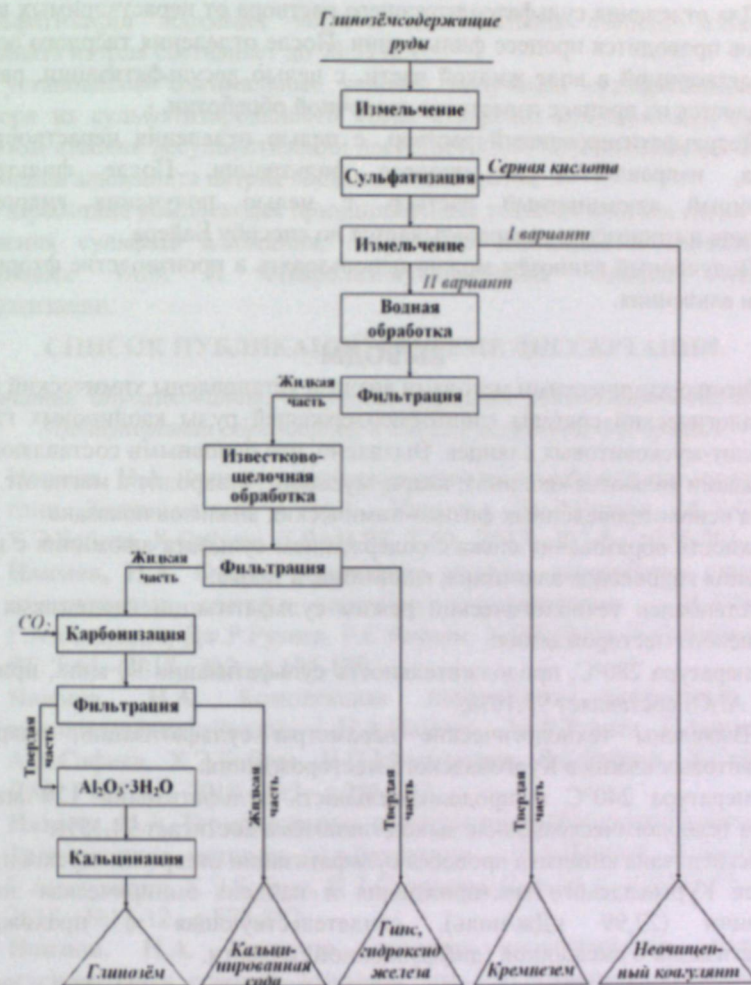


Рисунок 13. – Принципиальная технологическая схема переработки каолиновых глин и ставролит-мусковитовых сланцев методом сульфатизации

Полученный спек, согласно технологической схеме, подвергается измельчению. В процессе измельчения спек измельчался менее 0,1 мм.

В составе измельченного сульфатизированного спека существуют минерал алуноген и алюмокалиевые квасцы, поэтому спек направляется на процесс водной обработки.

Процесс водной обработки проводился в термостатированном реакторе при следующем технологическом режиме: $t = 90-95^{\circ}\text{C}$; $\tau = 30-60$ мин; соотношение Т:Ж = 1:4. При этом степень извлечения глинозёма составляет 93-97%.

Для отделения сульфатсодержащего раствора от нерастворимых в воде остатков проводится процесс фильтрации. После отделения твёрдого остатка от нерастворимой в воде жидкой части, с целью десульфатизации, раствор направляется на процесс известково-щелочной обработки.

Десульфатизированный раствор, с целью отделения нерастворимого остатка, направляется на процесс фильтрации. После фильтрации полученный алюминатный раствор, с целью получения гидроксида алюминия и глинозёма, перерабатывается по способу Байера.

Полученный глинозём можно использовать в производстве фтористых солей и алюминия.

ВЫВОДЫ

1. Физико-химическими методами анализа установлены химический и минералогический составы глинозёмсодержащей руды каолиновых глин и ставролит-мусковитовых сланцев. Выявлено, что основными составляющими минералами являются каолинит, кварц, мусковит, ставролит и магнетит.

2. На основе проведённых физико-химических анализов показана возможность образования спека с содержанием сульфата алюминия с целью получения гидроксида алюминия, глинозёма, а также:

а) установлен технологический режим сульфатизации каолиновых глин Зиддинского месторождения:

Температура 280°C, продолжительность сульфатизации 90 мин., при этом выход Al_2O_3 составляет 97,10%;

б) Выявлены технологические параметры сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев Курговладского месторождения:

Температура 240°C и продолжительность сульфатизации 120 мин., в данном технологическом цикле выход глинозёма достигает 94,15%.

3. Исследована кинетика процесса сульфатизации ставролит-мусковитовых сланцев Курговладского месторождения и найдена эмпирическая энергия активации (22,99 кДж/моль), свидетельствующая о прохождении сульфатизации в смешанной (диффузионной) области.

4. Определены оптимальные технологические параметры водной обработки сульфатизированного спека:

а) полученного на основе каолиновых глин Зиддинского месторождения - температура 90°C, длительность процесса - 30 минут, соотношение Т:Ж = 1:4. При данном технологическом режиме выход глинозёма достигает 97,11%;

б) образовавшегося спека на основе ставролит-мусковитовых сланцев Курговладского месторождения - температура 90°C, продолжительность процесса 60 минут, соотношение Т:Ж = 1:4. При этом выход глинозёма составляет 94,12%.

5. Выявлен оптимальный режим известково-щелочной обработки сульфатсодержащего раствора:

а) установлен технологический режим получения сульфатсодержащего раствора из сульфатизированного спека каолиновых глин. При этом степень

десульфатизации достигает 98,36%, максимальная степень извлечения алюмината натрия составляет до 98,51%.

б) установлены оптимальные условия получения сульфатсодержащего раствора из сульфатизированного спека ставролит-мусковитовых сланцев. При этом степень десульфатизации достигает 85,70%, максимальная степень извлечения алюмината натрия составляет до 95,01%.

6. Разработана комплексная принципиальная технологическая схема получения сульфата алюминия, гидроксида алюминия и глинозёма из каолиновых глин и ставролит-мусковитовых сланцев способом сульфатизации.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

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. // ДАН РТ. 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 // ДАН РТ.- Т.62.- 2019.- №1-2.- с.104-107.

Публикации в материалах конференций и патенты на изобретение

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 глинозёма 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 «Зидды» / Н.А.Наимов, Х.Сафиев, Х.Э.Бобоев, Д.Р.Рузиев // XIV Нумановские чтения «Вклад молодых учёных в развитие химической науки» Республики Таджикистан. Душанбе – 2017 г., с.28-29.
 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 октябрь 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 // 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. 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. Малый патент Республики Таджикистан №ТJ 1013, МПК C01 F7/74. Способ получения неочищенного сульфата алюминия / заявители и патентообладатели: Кабир Шерали, **Наимов Н.А.**, Сафиев Хайдар, Бобоев Х.Э., Рузиев Дж.Р., Сафиев А.Х., Аминджони Гиёсиддин, Мухамедиев Н.П. // №1901288; заявл. 11.03.2019; опубл.11.07.2019, Бюл.150, 2019. -3с.

Сдано в печать 31.10.2019 г. Разрешено в печать 30.10.2019 г.
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Усл. п.л. 3,25
Заказ № 05. Тираж 100 экз.
Отпечатано в копицентре «Симо»
Душанбе, ул. Дехлави 1.

