

На правах рукописи

Лангариева Джамиля Салмоновна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ  
ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕСТНЫХ СЫРЬЕВЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

(02.00.04 – Физическая химия)

***А В Т О Р Е Ф Е Р А Т***

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**ДУШАНБЕ – 2002**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** С целью обеспечения устойчивого развития страны в экологическом и экономическом аспектах, сохранения природного и общественного равновесия связанного с экологическими факторами, Правительством Республики Таджикистан было принято Постановление «О государственной экономической программе Республики Таджикистан» на период с 1998-2008 гг.

В задачи программы входят развитие малоотходных технологий и поэтапное переформирование промышленности на местное сырье, экологически чистое и экономически более выгодное.

Настоящая работа выполнена в рамках данной программы и является частью плановых исследований Института химии АН РТ и отдела «Водные проблемы и экология» АН РТ по теме «Экологические проблемы комплексной переработки минерального сырья и промышленных отходов и разработка материалов для очистки промышленных газов».

Проблема собственной сырьевой базы для промышленных предприятий республики, в том числе для такого индустриального гиганта как Таджикский алюминиевый завод (ТадАЗ), а также утилизация многотоннажных промышленных отходов, загрязняющих окружающую среду, является актуальной. Исследование кинетики процессов, протекающих при утилизации этих отходов, в том числе при совместной переработке с местными минеральными ресурсами, с целью получения сырья для производства алюминия, позволит разработать эффективную технологию которая снизит себестоимость производимого металла и улучшит экологическую обстановку в регионе.

**Цель настоящей работы** заключается в изучении состава и свойств жидких отходов производства алюминия, исследовании кинетики процессов кристаллизации смешанных солей растворов шламовых полей ТадАЗа, и разработке технологических схем переработки этих солей и хвостов флотации с местным алюминий- и фторсодержащим сырьем для производства алюминия.

**Научная новизна работы** Установлен химизм и кинетика процессов кристаллизации смешанных солей из растворов шламовых полей ТадАЗа, конверсия сульфатов этих солей в карбонаты и спекание их с местным алюминий- и фторсодержащим сырьем. Изучена кинетика процессов выщелачивания спека, карбонизация алюминатно-фторидного раствора, термопрокалка полученной криолит-гидрагиллитовой смеси и на основе кинетических параметров разработаны принципиальные технологические схемы получения соды и криолит глиноземного концентрата.

**Практическая значимость работы** заключается в разработке технологических схем позволяющих получать из растворов шламовых полей и местного алюминий-, фторсодержащего сырья содовые растворы для газоочистки и криолит-глиноземные концентраты для производства алюминия.

Работа выполнена в лаборатории «Комплексной переработки минерального сырья и отходов» Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан

**Научные руководители:** академик АН Республики Таджикистан Мирсаидов У.М.  
кандидат химических наук, доцент Азизов Б.С.

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук Пулатов М.С.  
кандидат химических наук Назаров Ш.Б.

**Ведущая организация:** Таджикский Технический Университет

Защита состоится: « 10 » июля 2002г. в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета К 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063 Республика Таджикистан г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: [guli@academy.td.silk.org](mailto:guli@academy.td.silk.org).

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

Автореферат разослан



Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук.

Касымова Г.Ф.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- физико-химическое исследование состава и свойств раствора, шламовых полей, хвостов флотации электролитной пены и отсева склада твердых отходов и местного алюминия и фторсодержащего сырья;
- результаты исследований кинетики процессов кристаллизации смешанных солей из растворов шламовых полей, процессов спекания, выщелачивания, карбонизации и термопрокалки продуктов их переработки;
- принципиальные технологические схемы переработки растворов шламовых полей, получения криолит-глиноземного концентрата из отходов производства алюминия и местного минерального сырья.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 7 научных статей и 6 тезисов докладов.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы доложены на: Международной конференции «Горные регионы Центральной Азии. Проблема устойчивого развития» (Душанбе, 1999г.); конференции молодых ученых «Химия в начале XXI века», посвященной 80-летию академика АН Республики Таджикистан М.С. Осими (Душанбе, 2000г.); научно-практической конференции, посвященной 10-летию независимости Республики Таджикистан (Душанбе, 2001 г.); Международной научно-практической конференции «Производство. Технология. Экология» (Москва, 2001 г.); Республиканском научно-практическом семинаре «Внедрение разработок ученых Таджикистана в промышленность» (Душанбе, 2001 г.); республиканской конференции «Достижения в области химии и химической технологии» (Душанбе, 2001 г.).

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 4-х глав, заключения, выводов и списка использованной литературы, включающего 91 наименование и изложена на 103 страницах машинописного текста, иллюстрирована 23 рисунками и 16 таблицами.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ****1. РЕЖИМ И КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ДЕСУЛЬФАТИЗАЦИИ РАСТВОРОВ ШЛАМОВЫХ ПОЛЕЙ**

Выделяющиеся в процессе электролитического получения алюминия пыль, фтористый водород, сернистый ангидрид и углекислый газ на ТадАЗе очищаются в двухступенчатых газоочистных установках, где на первой ступени на электрофильтрах улавливается пыль, а на второй, в скруберах раствором кальцинированной соды, поглощается фтористый водород и сернистый ангидрид. В оборотном растворе газоочистки идет накопление сульфата натрия, что вызывает зарастание газоочистных устройств, ухудшение качества получаемого регенерационного криолита.

Основной причиной препятствующей дальнейшему использованию растворов, является высокое содержание в них сульфата натрия. Поэтому, при накоплении в оборотном растворе газоочистки более 70г/л сульфата натрия, раствор сбрасывается на шламовое поле.

В связи с этим была поставлена задача удаления сульфата натрия из растворов шламовых полей ТадАЗа за счет естественных природных возможностей региона.

С этой целью в летний период прекращался сброс оборотных растворов на одно из шламовых полей и осуществлялось наблюдение за изменением концентрации солей в растворе. Как видно из табл.1, в мае месяце из-за весенних дождей раствор значительно разбавлен по всем компонентам.

Табл.1

Изменение состава растворов шламового поля в летние и осенние месяцы года (г/л)

Месяцы	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaF	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaHCO <sub>3</sub>
Май	20-30	15-20	20-30
Июнь	30-40	20-25	30-60
Июль	40-50	25-30	60-110
Август	50-65	30-35	110-180
Сентябрь	65-75	35-40	220-240
Октябрь	60-70	30-35	215-230
Ноябрь	60-25	15-30	200-220
Декабрь	15-25	10-15	190-210

В летний период происходило упаривание раствора, и концентрация солей значительно возрастала. При наступлении прохладных ночей (5-10 °С) в осенний период наблюдалось выпадение ледообразного осадка солей и резкое снижение концентрации сульфата натрия в растворе. В дальнейшем рост осадка продолжался и достигал 10-15см почти по всему периметру раствора шламового поля.

Химический анализ образцов ледообразного осадка, взятых в различных точках шламового поля показал, что осадок содержит, % масс: 78-84 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 12-15 NaF; 4-8 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Рентгенофазовый анализ осадка показал, что он состоит из смешанных солей типа Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> \* NaF и 2Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> \* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, а также NaF в различных процентных соотношениях (Рис.1).

Кинетика процесса кристаллизации ледообразного осадка из растворов шламовых полей, изучалась в политермических и изотермических условиях в искусственно приготовленных растворах, с различной исходной концентрацией сульфата натрия и других солей, при скорости вращения мешалки 80 об/мин. При политермическом охлаждении растворов и кристаллизации в изотермическом режиме, температура кристаллизации

осадка, как видно из табл.2 зависит не только от концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , но и других солей в растворе, и связана с ионной силой раствора.

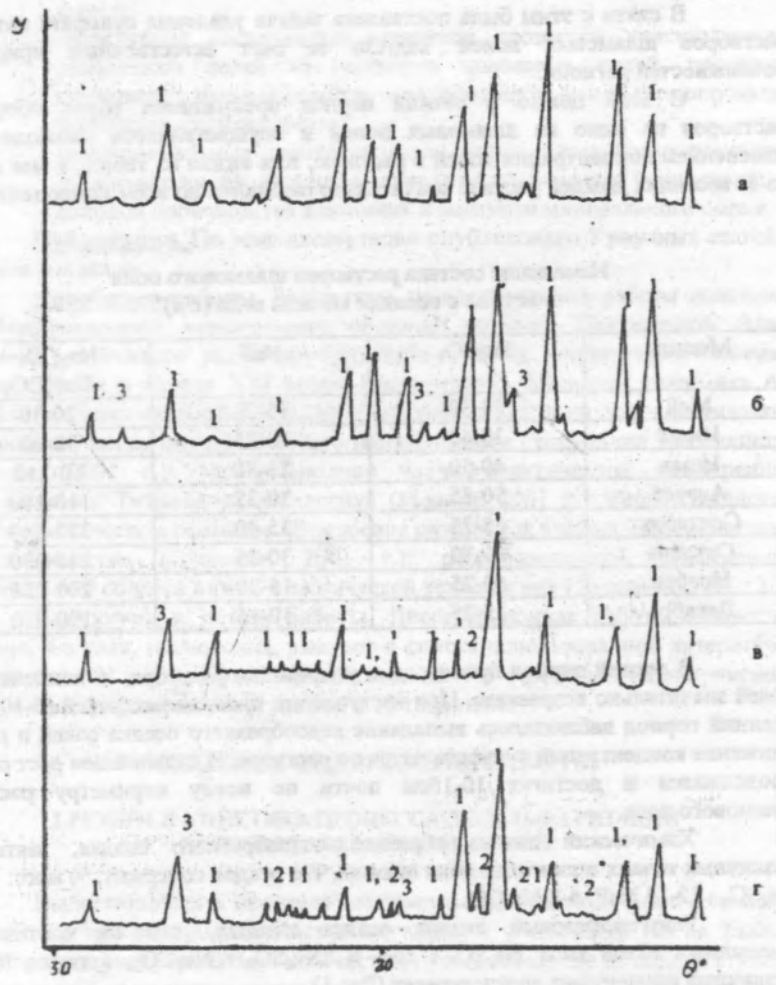


Рис. 1. Рентгенограммы осадков, полученных из растворов шламовых полей; а) состав № 2 табл.2.; б) состав № 7 табл.2.; в, г) литературные данные; 1)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}$  (шайрерит); 2)  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$  (буркеит); 3)  $\text{NaF}$  (виллиомит)

Табл. 2

Температура кристаллизации ледообразного осадка

№	Химический состав раствора, г/л				Ионная сила раствора	Температура кристаллизации, °C	Химический состав фильтрата, г/л			Химический состав осадка, %		
	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{NaF}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaHCO}_3$			$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{NaF}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{NaF}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
1	90,8	14,0	21,5	15,9	2,07	-2,0	29,6	8,9	142,0	84,0	12,6	3,4
2	70,2	21,4	25,8	20,4	2,9	0	38,5	18,0	151,8	82,5	14,4	3,1
3	35,5	39,1	170,0	85,0	4,90	5,2	15,3	28,0	245,4	77,6	15,0	7,4
4	40,6	39,1	170,0	85,0	5,00	6,4	15,6	31,9	250,0	78,7	14,8	6,5
5	61,0	39,1	170,0	85,0	5,45	9,8	18,7	31,0	260,9	79,9	14,1	6,0
6	71,0	39,1	170,0	85,0	5,65	11,4	19,0	30,2	282,0	79,3	14,9	5,8
7	76,0	39,1	170,0	85,0	5,85	12,5	20,9	29,5	285,0	80,0	14,8	5,2

На рис.2 представлены кинетические кривые кристаллизации, снятые в изотермических условиях при различных температурах. Степень кристаллизации  $a$  в данном случае определяется как отношение массы осадка, кристаллизовавшегося в течение заданного времени, к массе осадка кристаллизовавшегося при приближении скорости кристаллизации к нулю (обычно 10-12 часов).

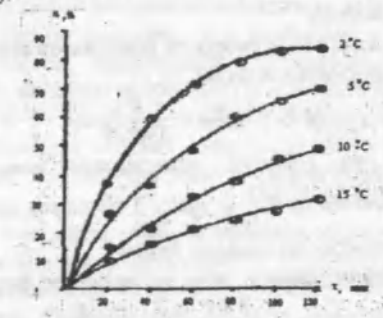


Рис. 2. Кинетические кривые кристаллизации ледообразного осадка при различных температурах раствора

Кинетические кривые до 15°C имеют практически прямолинейный характер, а при 10-20°C вначале - прямолинейный, затем - параболический. Эти кривые хорошо описываются уравнением первого порядка:

$$\frac{da}{dt} = K(1-a) \quad (1)$$

После несложных преобразований это уравнение можно представить в виде:

$$\lg(1-a) = \frac{K\tau}{2.303} \quad (2)$$

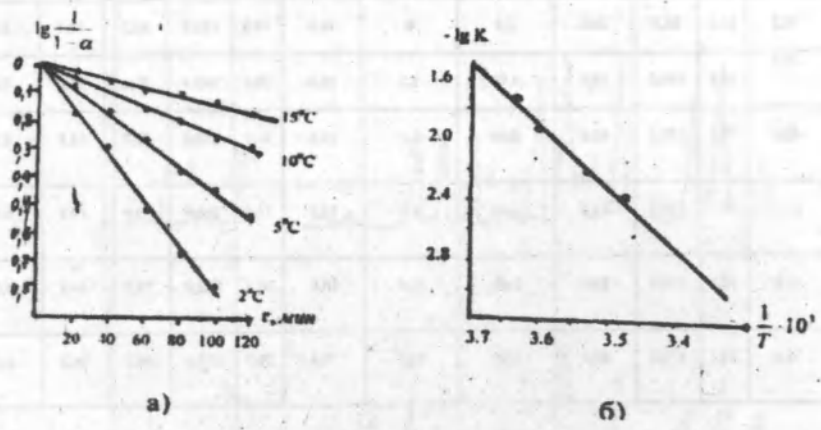


Рис.3. Зависимость а)  $\lg \frac{1}{1-a}$  от времени; б)  $\lg K$  от обратной абсолютной температуры.

Из графика зависимости  $\lg \frac{1}{1-a}$  от времени (рис.3а) были найдены значения констант скоростей.

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

$$\lg K = \lg K_0 - \frac{E}{2.303RT} \quad (3)$$

Как видно из графика зависимости константы скорости от температуры в координатах  $\lg K - \frac{1}{T}$  (рис. 3 б) почти все экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую линию.

Величины энергии активации, определенные по формуле

$$E = \frac{2.3 RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_2}{K_1} \quad (4)$$

и по тангенсу угла наклона прямой в аррениусовых координатах отличаются незначительно (80,2 и 78,5 кДж/моль соответственно) и свидетельствуют о протекании процесса кристаллизации ледообразного осадка при изотермических условиях в кинетической области. Это подтверждается также тем, что изменение интенсивности перемешивания в два раза почти не оказывает влияние на ход кинетических кривых.

С целью утилизации осадка смешанных солей, полученного из раствора шламовых полей, предложено конвертировать сульфаты из его состава в карбонаты по способу Леблана с использованием в качестве восстановителя хвостов флотации электролитной пены, содержащих до 70-80 % масс. углерода.

Для этого были проведены исследования по влиянию состава шихты, температуры и продолжительности процесса на полноту протекания конверсии сульфатов в карбонаты. Установлено, что оптимальными условиями осуществления процесса являются: соотношение компонентов шихты - ледообразный осадок: хвосты: известняк = 1,0 : 0,2 : 1,7; температура 800°C и продолжительность процесса 120 минут. При этом степень конверсии достигает 90,7 %

### 2. УСТАНОВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА ШИХТЫ И РЕЖИМА СПЕКАНИЯ

Перспективным путем утилизации ледообразного осадка и хвостов флотации является их переработка с местным алюминий- и фторсодержащим сырьем: каолиновыми сиаллитами Зиддинского месторождения, содержащими до 30,5%  $Al_2O_3$ , нефелиновыми сиенитами Турпинского месторождения, содержащими до 22,5%  $Al_2O_3$  и флюоритом Такобского горнообогатительного комбината, содержащим 92% масс.  $CaF_2$ .

Технологическая схема совместного получения криолита и глинозема, включает в себя следующие основные технологические переделы: спекание шихты, выщелачивание спека, обескремнивание, карбонизация алюминатно-фторидного раствора и термопрокалка криолит-глиноземной смеси.

Исследования зависимости степени извлечения  $Al_2O_3$  от температуры и продолжительности процесса спекания, проведенные при различных соотношениях массовых долей компонентов шихты, а затем и при выявленном оптимальном составе шихты показали, что наибольшая степень извлечения  $Al_2O_3$  (90,01%) для шихты, содержащей каолиновые сиаллиты (табл. 3) достигается в интервале температур 950-1000°C и продолжительности процесса спекания в пределах 30-60 минут, а для шихты содержащей, нефелиновые сиениты (табл. 4) наибольшая степень извлечения  $Al_2O_3$  (89,5%) достигается при следующем режиме: температура 900-950°C, длительность процесса 30-45 минут.

Содержащий во флюорите  $CaF_2$  в процессе спекания играет двойную роль: служит для связывания содержащегося в сиаллите и сиените  $SiO_2$  в нерастворимый двухкальциевый силикат и является источником фтора для образования фтор солей. Поэтому избыток или дефицит  $CaF_2$  приводит к снижению степени извлечения  $Al_2O_3$  и полноты образования фторсолей.

Табл. 3

Величины степени извлечения  $Al_2O_3$  при различных составах шихты, содержащей сиаллит ( $T=980^\circ C$ ,  $\tau=30$  мин)

№	Соотношение масс				Степень извлечения $\alpha$ , %
	m хвост	m лед. осадок	m сиаллит	m флюорит	
1	0,15	1,5	1,0	1,2	39,4
2	0,18	1,5	1,0	1,2	80,4
3	0,20	1,5	1,0	1,2	90,01
4	0,22	1,5	1,0	1,2	78,5
5	0,25	1,5	1,0	1,2	53,8
6	0,20	1,5	1,0	1,2	39,5
7	0,20	1,0	1,0	1,2	45,6
8	0,20	2,0	1,0	1,2	72,5
9	0,20	2,5	1,0	1,2	58,9
10	0,20	1,5	0,5	1,2	51,6
11	0,20	1,5	0,8	1,2	78,6
12	0,20	1,5	1,2	1,2	77,4
13	0,20	1,5	1,5	1,2	66,5
14	0,20	1,5	1,0	0,5	9,8
15	0,20	1,5	1,0	1,0	34,6
16	0,20	1,5	1,0	1,5	72,6
17	0,20	1,5	1,0	2,0	41,7

Экстремальная зависимость степени извлечения  $Al_2O_3$  от продолжительности спекания объясняется тем, что при увеличении времени спекания алюминий содержащая часть шихты превращается в трудно извлекаемую щелочную форму.

При недостатке восстановителя (углерода), в спеке остается избыток сульфата натрия, а при избытке углерода  $Na_2SO_4$  восстанавливается до  $Na_2S$ , который загрязняет алюминатный раствор и препятствует связыванию  $Al_2O_3$  в алюминат.

При недостатке ледаобразного осадка в сиаллите и сиените создается дефицит по  $Na_2O$  и происходит неполное связывание  $Al_2O_3$  в алюминат, а при его избытке часть  $Na_2SO_4$  не разлагается из-за недостатка восстановителя.

С целью установления сущности протекающих при спекании каолиновой и нефелиновой шихт процессов, были проведены рентгенофазовый и дериватографический анализы исходных веществ и конечных продуктов.

Табл. 4

Величины степени извлечения  $Al_2O_3$  при различных температурах, продолжительности процессах и составах сиенитовой шихты при спекании

№	Температура, $^\circ C$	Продолжительность, мин.	Соотношение масс				Степень извлечения $\alpha$ , %
			m хвосты	m лед. осадок	m сиенит	m флюорит	
1	700	30	0,20	1,0	1,0	1,5	38,4
2	750	30	0,20	1,0	1,0	1,5	51,2
3	800	30	0,20	1,0	1,0	1,5	60,1
4	850	30	0,20	1,0	1,0	1,5	79,8
5	900	30	0,20	1,0	1,0	1,5	89,5
6	950	30	0,20	1,0	1,0	1,5	89,1
7	900	15	0,20	1,0	1,0	1,5	56,5
8	900	45	0,20	1,0	1,0	1,5	78,1
9	900	60	0,20	1,0	1,0	1,5	74,5
10	900	30	0,15	1,0	1,0	1,5	63,8
11	900	30	0,3	1,0	1,0	1,5	82,3
12	900	30	0,4	1,0	1,0	1,5	64,7
13	900	30	0,20	0,75	1,0	1,5	82,6
14	900	30	0,20	0,5	1,0	1,5	60,8
15	900	30	0,20	1,5	1,0	1,5	74,7
16	900	30	0,20	1,0	0,75	1,5	81,9
17	900	30	0,20	1,0	0,5	1,5	59,8
18	900	30	0,20	1,0	1,25	1,5	66,6
19	900	30	0,20	1,0	1,0	1,25	79,8
20	900	30	0,20	1,0	1,0	1,0	42,7
21	900	30	0,20	1,0	1,0	1,75	80,1

На рис. 4 представлены рентгенограммы каолиновой шихты до спекания (а), и спека полученного при оптимальных условиях (б). На рентгенограмме шихты четко проявляются линии смешанной соли  $NaF \cdot Na_2SO_4$  и  $Na_2CO_3 + 2Na_2SO_4$ , сиаллита, флюорита и графита. При спекании в результате взаимодействия составных частей шихты образуются  $Na_2O \cdot Al_2O_3$ ;  $NaF$ ;  $CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$ ,  $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ , линии которых четко проявляются на рентгенограмме.

На рентгенограмме шихты нефелинового сиенита до спекания (в), и спека полученного при оптимальных условиях (г), четко проявляются линии смешанной соли, нефелина, микроклина, альбита, биотита, ортоклаза, флюорита и графита. В результате взаимодействия также образуются  $Na_2O \cdot Al_2O_3$ ;  $NaF$ ;  $CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$ ,  $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ .

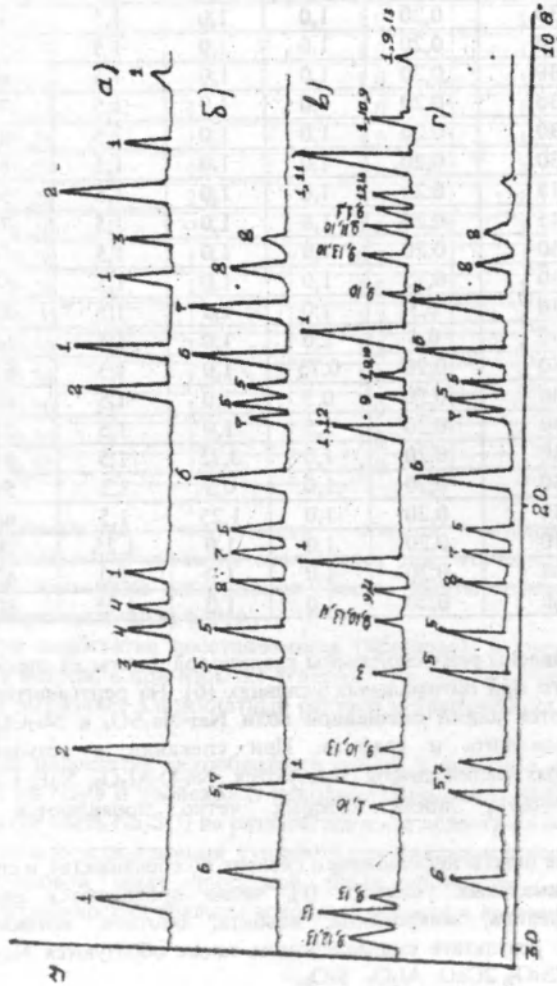


Рис. 4. Рентгенограммы: каолиновой шихты до спекания (а), спек полученного при оптимальных условиях (б), 1-ледобразный осадок, 2-каолинит; 3-СаF; 4-С; 5-NaF; 6-NaF; 7-2 СаО · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub>; 8-СаО · FeO · 2 SiO<sub>2</sub>, нефелиновой шихты до спекания (в), и спек полученного при оптимальных условиях (г) 9-нефелин; 10-микрочкин; 11-альбит; 12-биотит; 13-ортотлаз.

### 3. КИНЕТИКА ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ

Ввиду сходности процессов протекающих при спекании, выщелачивании, карбонизации и термпрокалки кинетика процессов исследовалась в основном для шихты, содержащей каолин и продуктов её переработки.

Кинетика процесса спекания при оптимальном составе шихты в интервале температур 700-980°C исследовалась в изотермических условиях выдержки шихты в муфельной печи в течение 5-45 мин.

Как видно из рис. 5 с увеличением температуры и времени спекания степень извлечения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> возрастает. Кинетические кривые до 850°C имеют практически прямолинейный характер, а при 900-980°C вначале - прямолинейный, затем - параболический. (рис. 5.)

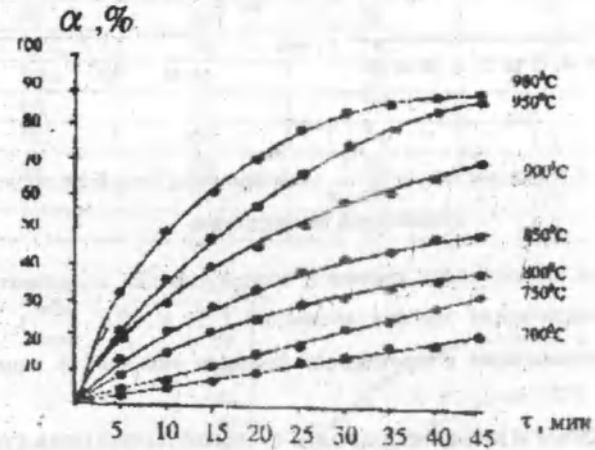


Рис. 5. Зависимость степени извлечения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от времени при различных температурах спекания

Из графика зависимости  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от  $\tau$  (рис. 6.а) были найдены значения констант скоростей.

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

$$\lg K = \lg K_0 - \frac{E}{2,303RT} \quad (5.)$$

Как видно из графика зависимости константы скорости от температуры в координатах  $\lg K - \frac{1}{T}$  (рис. 6.б) почти все экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую линию.

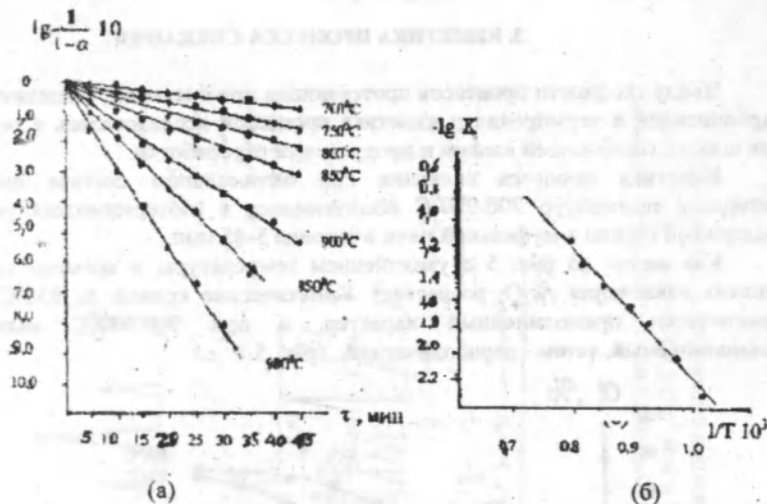


Рис.6. Зависимость а)  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени; б)  $\lg K$  от обратной абсолютной температуры.

Обработкой кинетических кривых в аррениусовских координатах была определена эмпирическая энергия активации ( $E = 97,8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ ), величина которой свидетельствует о протекании процесса спекания в кинетической области.

#### 4. РЕЖИМ И КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СПЕКА

Как следует из результатов исследований влияния режима выщелачивания на степень извлечения глинозема наиболее благоприятным условием осуществления процесса является: концентрация раствора 70г/л NaOH, температура 80°C, Т: Ж=1:5, время выщелачивания 60 мин. При этом степень извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  достигает 91,0%:

Исходя из этого, кинетика процесса выщелачивания изучалась в изотермических условиях в интервале температур 20-80°C в течении 10-60 мин.

Кинетические кривые, представленные на рис. 7 до 60°C, имеют практически прямолинейный характер, а при 60°C и 80°C вначале прямолинейный, а затем параболический характер.

Табл. 5

#### Значение степени извлечения $\text{Al}_2\text{O}_3$ при различных режимах выщелачивания

№	t, °C	τ, мин.	C <sub>NaOH</sub> , г/л	Т:Ж	α, %
1.	20	60	70	1:5	18,5
2.	40	60	70	1:5	36,0
3.	60	60	70	1:5	64,8
4.	80	60	70	1:5	90,9
5.	80	60	60	1:5	84,2
6.	80	60	50	1:5	72,0
7.	80	60	40	1:5	53,9
8.	80	60	30	1:5	72,5
9.	80	70	70	1:5	83,9
10.	80	50	70	1:5	88,9
11.	80	40	70	1:5	83,0
12.	80	60	70	1:4	80,6
13.	80	60	70	1:3	61
14.	80	60	70	1:6	91,0
15.	80	60	70	1:7	90,9

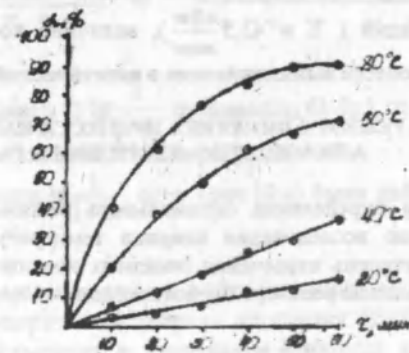


Рис.7. Зависимость степени извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от времени при различных температурах выщелачивания

Это уравнение можно представить в виде:

$$\lg(1-\alpha) = \frac{K \tau}{2.303} \quad (6.)$$

Из графика зависимости  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от  $\tau$  (рис.8.а) были найдены значения констант скоростей.



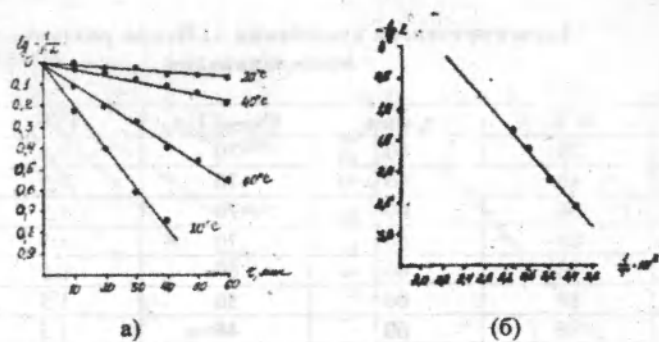


Рис.8 Зависимость а)  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени; б)  $\lg K$  от обратной абсолютной температуры.

Как видно из графика зависимости константы скорости от температуры в координатах  $\lg K - \frac{1}{T}$  (рис. 8. б) почти все экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую линию.

Из тангенса угла наклона этой прямой была определена эмпирическая энергия активации ( $E = 43,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ ), величина которой свидетельствует о протекании процесса выщелачивания в кинетической области.

#### 5. РЕЖИМ И КИНЕТИКА ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ АЛЮМИНАТНО-ФТОРИДНОГО РАСТВОРА

С целью определения оптимального режима процесса карбонизации, было проведено исследование влияния температуры и продолжительности процесса на степень извлечения полезных компонентов. Процесс изучался в термостатированном реакторе барботированием через раствор  $CO_2$  при расходе 15 л/мин.

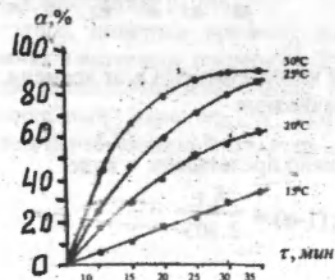


Рис. 9. Зависимость степени извлечения от времени при различных температурах

Как видно из рис.9 зависимость степени карбонизации от времени при  $15^\circ C$  имеет прямолинейный, а при  $20^\circ C$ ,  $25^\circ C$  и  $30^\circ C$  вначале прямолинейный, затем параболический характер и описывается уравнением:

$$\frac{da}{dt} = K(1-a) \quad (7)$$

После преобразования это уравнение можно представить в виде:

$$\lg(1-\alpha) = \frac{Kt}{2.303} \quad (8)$$

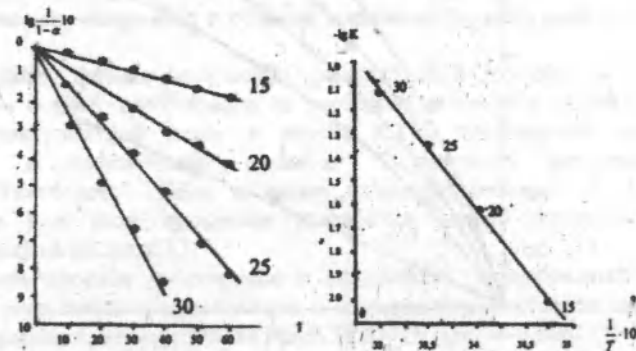


Рис. 10. Зависимость а)  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени; б)  $\lg k$  от обратной абсолютной температуры.

Из графика зависимости  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от  $\tau$  (рис.10.а) были найдены значения констант скоростей.

Обработкой кинетических кривых в аррениусовских координатах (рис. 10.б) была определена эмпирическая энергия активации ( $E=88,3 \text{ кДж/моль}$ ), величина которой свидетельствует о протекании процесса карбонизации в кинетической области.

#### 6. КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ТЕРМОПРОКАЛКИ

Исходя из результатов дериватографического анализа, кинетика процесса термопрокалки исследовалась в изотермических условиях в интервале температур  $200-600^\circ C$  в течение 10-60 мин (рис.11).

Как видно, из рис. 11 с увеличением температуры и времени степень обезвоживания криолит-гидраргиллитовой смеси возрастает и достигает практически 100% при  $600^\circ C$  в течении 50 минут. Кинетические

кривые до 300°C имеют практически прямолинейный характер, а при 300-600°C вначале - прямолинейный, затем - параболический.

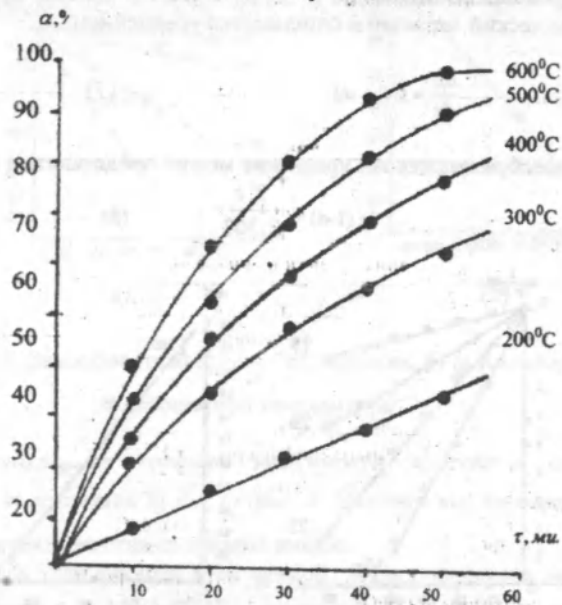


Рис. 11 Зависимость степени обезвоживания криолит-гидрагиллитовой смеси от времени при различных температурах

Из графика зависимости  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от  $\tau$  (рис. 12а) были найдены значения констант скоростей.

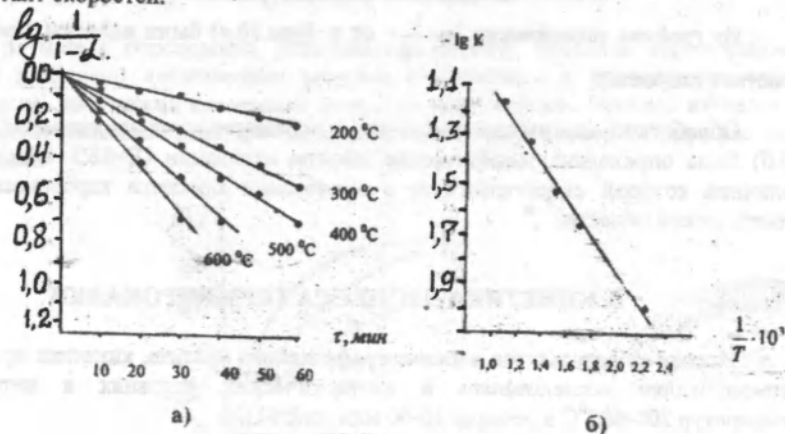


Рис. 12 Зависимость а)  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени; б)  $\lg K$  от обратной абсолютной температуры.

Обработкой кинетических кривых (рис. 12.б) была определена эмпирическая энергия активации ( $E = 14,63 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ ), величина которой свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области.

## 7. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА С МЕСТНЫМ МИНЕРАЛЬНЫМ СЫРЬЕМ

На основе проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема получения криолит-глиноземного концентрата (КГК) из местных сырьевых материалов и отходов производства алюминия по способу спекания.

На основе физико-химических исследований состава и свойств ледообразного осадка, получаемого из растворов шламовых полей, хвостов флотации электролитной пены и отсева СТО, каолиновых сиаалитов Зиддинского и нефелиновых сиеенитов Турпинского месторождений, флюоритов Такобского ГОКа, а также изучения кинетики и химизма, протекающих при этом процессов разработан способ получения КГК, представленный на рисунке 13.

Сущность способа заключается в следующем: ледообразный осадок, полученный естественным упариванием и охлаждением растворов шламовых полей и содержащий, % масс.: 78-84  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 10-15  $\text{NaF}$ ; 4-6  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$  измельчают, смешивают с хвостами флотации, содержащими, % масс.: 70-80  $\text{Si}$ , 7-10  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 5-8  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , измельченными флюоритом, содержащим до 90-92 % масс.  $\text{CaF}_2$ , сиаалитом, содержащим до 30,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или нефелином, содержащим до 22 % масс.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при соотношении масс:

$$m_{\text{ос}} : m_{\text{хв}} : m_{\text{фл}} : m_{\text{сиаалит}} = 1,5 : 0,2 : 1,2 : 1,0$$

$$m_{\text{ос}} : m_{\text{хв}} : m_{\text{фл}} : m_{\text{нефелин}} = 1,0 : 0,2 : 1,5 : 1,0$$

шихту спекают при 900 - 1000°C в течение 30 - 40 мин. спек, измельчают и выщелачивают раствором  $\text{NaOH}$  50-70 г/л, при 70 - 80°C, соотношении Т : Ж = 1 : 5 в течение 2 - 3 часов. Пульпу фильтруют, осадок содержащий в основном силикат кальция направляют на производство строительных материалов, а раствор выдерживают при 70 - 80°C до выпадения осадка гидрараломосиликата (2-3 часа).

Выпавший осадок силикатов отделяют, направляют на производство строительных материалов, а раствор карбонизируют при 20-30°C барботированием через него  $\text{CO}_2$ .

Пульпу сгущают и фильтруют, содовый раствор каустифицируют измельченным  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и возвращают на выщелачивание спека. Осадок обезвоживают термообработкой при 550 - 600°C в течение 1 - 2 часа. Полученный КГК, содержащий 20 - 25 % масс.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 70 - 75% масс.  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , используют в производстве алюминия.

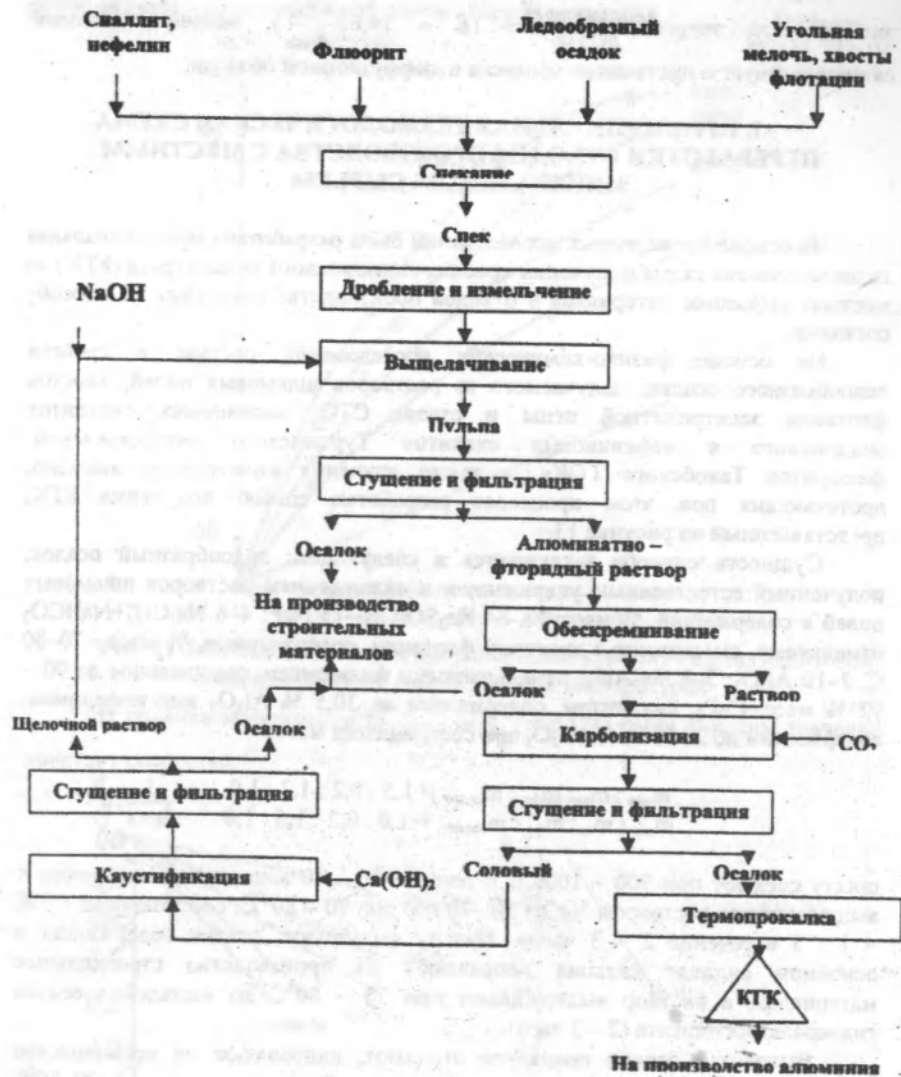


Рис. 13. Принципиальная технологическая схема получения КТК из отходов производства алюминия и местных сырьевых материалов.

## ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс десульфатизации растворов шламовых полей ТадАЗа за счет естественных климатических условий региона. Выделен ледообразный осадок, химический состав которого содержит 78-84 масс. %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 12-15 масс. %  $\text{NaF}$ ; и 4-8 масс. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Рентгенофазовый анализ осадка показывает, что он состоит из смешанных солей типа  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}$  и  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ , а также  $\text{NaF}$ .
2. Изучены условия и кинетика кристаллизации ледообразного осадка смешанных солей из растворов шламового поля. Установлена эмпирическая энергия активации процесса ( $80,2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ ), что свидетельствует о протекании процесса в кинетической области.
3. Исследованы физико-химические основы переработки ледообразного осадка, хвостов флотации с местными сырьевыми материалами (сиаллитами, нефелиновыми сиенитами, флюоритами). Технологическая схема совместного получения криолита и глинозема включает следующие процессы: спекание шихты, выщелачивание, обескремнивание, карбонизация аллюминатно-фторидного раствора и термопрокалка криолит-глиноземной смеси.
4. Изучены режимы и кинетики процессов спекания ледообразного осадка, хвостов флотации, каолинового сиаллита, нефелинового сиенита и флюорита, выщелачивания спека, карбонизации аллюминатно-фторидного раствора и термопрокалки криолит-гидраргиллитовой смеси, определены эмпирические энергии активации и лимитирующие стадии этих процессов.
5. Разработана принципиальная технологическая схема получения криолит-глиноземного концентрата из отходов ТадАЗа и местного минерального сырья (нефелиновых сиенитов, сиаллитов и флюорита), которая успешно апробирована на научно-производственном предприятии «Падида».

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Азизов Б., Лангариева Д., Мирсаидов У., Рузиев Д., Сафиев Х.С. Утилизация техногенных минеральных ресурсов отдельных промышленных предприятий Таджикистана. // Международная конференция «Горные регионы Центральной Азии. Проблемы устойчивого развития», тезисы докладов. Душанбе 1999. С. 201-202.
2. Мирсаидов У., Азизов Б.С., Абдуллоев М.М., Рузиев Д.Р., Лангариева Д.С. Кинетика процесса получения кальцинированной соды. // Доклады АН Республики Таджикистан. 2000. т. XLIII №1-2 С.35-38
3. Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Абдуллоев М.М., Рузиев Д.Р., Лангариева Д.С. Конверсия сульфатов растворов шламовых полей производства алюминия. Доклады АН РТ, 2000, т. XLIII №1-2 С.31-34.
4. Абдуллоев М.М., Рузиев Д.Р., Лангариева Д.С., Каюмов А. Комплексная переработка отходов алюминиевого производства. // Конференция молодых

ученых «Химия в начале XXI века», посвященная 80-летию академика АН Республики Таджикистан М.С. Осими (тезисы докладов) Душанбе, 2000 С.16.

5. Абдуллоев М.М., Рузиев Д.Р., Лангариева Д.С., Каюмов А. Физико-химические и технологические основы получения криолитоглиноземного концентрата из местных сырьевых материалов и отходов алюминиевого производства. // Конференция молодых ученых «Химия в начале XXI века» посвященная 80-летию академика АН Республики Таджикистан М.С. Осими (тезисы докладов) Душанбе-2000, С.17.

6. Мирсаидов У.М., Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Лангариева Д.С. Физико-химическое исследование термопрокалки криолит-гидрагиллитовой смеси // Материалы научно-практической конференции, посвященной 10-летию независимости Республики Таджикистан. ТУТ Душанбе-2001, С.6-7.

7. Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Лангариева Д.С. Использование сульфатосодержащих отходов в производстве криолит глиноземсодержащей смеси. // Материалы научно-практической конференции, посвященной 10-летию независимости Республики Таджикистан. ТУТ Душанбе-2001, С.12-13.

8. Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Лангариева Д.С., Каюмов А. // Десульфатизация растворов шламовых полей алюминиевого производства. // Сборник трудов Института предпринимательства и сервиса, «Паём», Душанбе, 2001, С.133.

9. Мирсаидов У.М., Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Лангариева Д.С. Технологические основы получения криолит-глиноземного концентрата из местных сырьевых материалов и отходов производства алюминия. // Сборник трудов Международной научно-практической конференции том 3, ПРОТЭК 2001, Москва 2001, С.760-763.

10. Мирсаидов У.М., Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Лангариева Д.С. Кинетика процесса спекания производства криолит-глиноземной смеси из отходов ТадАЗа и местного минерального сырья. // Сборник трудов Международной научно-практической конференции том 3, ПРОТЭК 2001, Москва 2001, С.764-766.

11. Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Лангариева Д.С. Получение криолит-глиноземной смеси из отходов производства алюминия и местного минерального сырья. // Сборник трудов научно – практического семинара «Внедрение разработок ученых Таджикистана в промышленность», Душанбе, 28 – 29 мая 2001. - С. 91.

12. Мирсаидов У.М., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Лангариева Д.С. Утилизация алюминий и фторсодержащих отходов Таджикского алюминиевого завода. // Материалы научно – практической конференции. Институт химии, Душанбе, 2001г.

13. Мирсаидов У.М., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Лангариева Д.С. Кинетика выщелачивания спека // Материалы научно – практической конференции. Институт химии, Душанбе, 2001г.



Подписано к печати 7.06.2002. объем 1,25 т.л. Заказ №894. Тираж 100 штук. Отпечатано в АО «Матбуот» при Министерстве культуры РТ. г. Душанбе, пр.Рудаки, 17.