

На правах рукописи

Азизов Бозорали

**ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛО-
ГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОМПЛЕКСНОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ
ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА
АЛЮМИНИЯ**

(02.00.04 – физическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Душанбе 2003

Работа выполнена в лаборатории комплексной переработки сырья и отходов Института химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Научные консультанты: академик АН Республики Таджикистан
Мирсанов Ульмас Мирсанович,
член-корр. АН Республики Таджикистан,
Сафиев Хайдар Сафиевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Запольский Анатолий Кирилович,
доктор химических наук,
профессор **Солиев Лутфулло Солиевич**,
доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Курбонбеков Амонбек Курбонбекович

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

Защита диссертации состоится « 9 » апреля 2003 г. в 10⁰⁰ часов
на заседании диссертационного совета ДР 047.003.19 при Институте
химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063,
г. Душанбе – 63, ул. Айни, 299/2.

Е – mail: guli@academy.td.silk.org

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

Автореферат разослан « 24 » февраля 2003 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук


Абулхаев В.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В связи с бурным техническим прогрессом масштабы воздействия человека на природу стали соизмеримы с масштабами глобальных природных процессов. Свалки, отвалы твердых отходов и шламовые поля промышленных предприятий занимают огромные полезные площади, загрязняют окружающую среду. Ежегодно промышленные предприятия выбрасывают в атмосферу более 250 млн. тонн пыли, 220 млн. тонн золы, 200 млн. тонн диоксида серы, 20 млрд. тонн углекислого газа и т.п. Последствия антропогенного воздействия на окружающую среду делают необходимым разработку новых технологических процессов, которые, являясь не менее эффективными в экономическом смысле, во много раз превосходили бы существующие по степени экологической чистоты.

Наряду с этим, промышленные отходы содержат много ценных компонентов, которые при их эффективном извлечении могут быть использованы в качестве возвратного сырья или исходного материала для производства другой, необходимой продукции.

Учитывая это, Правительством Республики Таджикистан принято постановление «О государственной экологической программе Республики Таджикистан на период 1998-2008 гг.» от 4.08.1997 № 344, которое должно обеспечивать устойчивое развитие страны в экологическом и экономическом отношении. В задачи программы входят развитие экологически более чистых малоотходных технологий и поэтапная переориентация промышленности на экономически выгодное местное сырье.

Этот вопрос является особенно актуальным для Таджикского алюминиевого завода (ТадАЗа), одного из крупнейших в мире алюминиевых заводов, дальнейшее наращивание мощностей которого осложнено ростом цен на привозное сырье и проблемой утилизации сотен тысяч тонн жидких и твердых отходов, хранящихся под открытым небом на территории завода. Эти отходы наряду с другими компонентами содержат углерод, глинозем, криолит, фторид, сульфат и карбонат натрия, которые при их извлечении и переработке могут быть использованы в качестве сырья для производства алюминия, жидкого стекла, коагулянтов и т.п.

Поэтому исследования, направленные на разработку научных основ и технологии комплексной переработки этих отходов, в том числе с использова-

нием местного минерального сырья, представляют не только значительный экологический, но и большой экономический интерес.

Целью настоящей работы является разработка научных основ и способов комплексной переработки жидких и твердых отходов производства алюминия. Поставленная цель достигается исследованием кинетики и режимов протекания процессов десульфатизации растворов шламовых полей, конверсии полученных сульфатов в карбонаты, получения криолит-глиноземного концентрата (КГК) и щелочного коагулянта из отходов производства алюминия, в том числе при их совместной переработке с местными алюминий- и фторсодержащими рудами, физико-химическим анализом исходных материалов и образующихся продуктов, разработкой технологических схем переработки жидких и твердых отходов производства алюминия, а также проведением опытно-промышленных испытаний и внедрением разработанных технологий.

Научная новизна работы заключается в установлении кинетических параметров и оптимальных режимов протекания процессов кристаллизации смешанных солей из растворов шламовых полей алюминиевого производства, конверсии сульфатов из их состава в карбонаты, сушки криолит-глиноземного концентрата, выжиги углерода из состава твердых углерод-, фторсодержащих отходов, спекания отходов с местным минеральным сырьем, выщелачивания спека, карбонизации алюминий - фторидного раствора, термопрокалки криолит – гидраргиллитовой смеси, а также разработке способов переработки жидких и твердых отходов производства алюминия, в том числе с местным минеральным сырьем.

Практическая значимость работы заключается в разработке новых способов переработки растворов шламовых полей, шлама газоочистки, отсева склада твердых отходов (СТО) и электролитной пены, в том числе с местным минеральным сырьем с получением соды и содового раствора для газоочистки, криолит – глиноземного концентрата для производства алюминия и щелочного коагулянта для очистки сточных и питьевых вод, которые позволяют утилизировать огромные накопления жидких и твердых отходов производства алюминия, снизить себестоимость производимого металла и улучшить состояние окружающей среды.

Основные положения, выносимые на защиту:

- химический и минералогический состав жидких и твердых отходов производства алюминия и продуктов их переработки;

- кинетические параметры и оптимальные условия осаждения сульфатов из растворов шламовых полей, конверсия сульфатов в карбонаты с использованием местного минерального сырья и отходов производства алюминия;

- оптимальный технологический режим флотации шлама газоочистки и отсева СТО, кинетические параметры и режим процесса сушки КГК ;

- результаты исследований по кинетике и режиму процесса выжиги углерода из электролитной пены, отсева СТО и отмытого шлама;

- технологический режим получения КГК и щелочного коагулянта из шлама газоочистки методом спекания;

- результаты исследований по совместной переработке отходов производства алюминия с местным алюминий-, фторсодержащим сырьем, по кинетике и режиму основных переделов: спекания, выщелачивания, карбонизации и термопрокалки, а также физико-химические свойства продуктов, получаемых в ходе осуществления этих процессов;

- разработанные способы переработки растворов шламовых полей, шламов газоочистки, отсева СТО и электролитной пены, в том числе с использованием местного минерального сырья и результаты их опытно – промышленных испытаний.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международных научно–практических конференциях «Производство–технология –экология», «ПРОТЭК – 2000», «ПРОТЭК – 2001» (Москва, 2000 г., 2001 г.), Международной научно – практической конференции «Градоформирующие технологии XXI века» (Москва, 2001 г.), Международной конференции «Горные регионы Центральной Азии. Проблемы устойчивого развития» (Душанбе, 1999 г.), Международной конференции «Водные ресурсы Центральной Азии и их рациональное использование» (Душанбе, 2001г.), Международной научно–практической конференции, посвященной 10-летию Технологического университета Таджикистана (Душанбе, 2000г.), Международной научно–технической конференции, посвященной 80–летию А.С. Сулейманова (Душанбе, 1998 г.), Республиканском научно–практическом семинаре «Внедрение разработок ученых Таджикистана в промышленности» (Душанбе, 2001г.), Республиканской конференции «Достижения в области химии и химической технологии» (Душанбе, 2001 г.), Республиканском семинаре-совещании «Наука производству» (Душанбе, 2002 г.).

Результаты исследований апробированы, внедрены на ТадАЗе и Научно-производственном предприятии «Падида» и вошли в цикл работ «Разработка и внедрение технологий комплексной переработки и использования отходов производства алюминия и местного минерального сырья», удостоенного Государственной премии Республики Таджикистан имени Абуали ибн Сино в области науки и техники за 2001 год.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 39 научных статей, 8 тезисов докладов и монография.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5-и глав, заключения, выводов и списка использованной литературы, включающего 216 наименований, изложена на 240 страницах машинописного текста, включая 44 рисунка, 42 таблицы и 30 страниц приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложены предпосылки и основные проблемы исследования, обоснована актуальность работы, раскрыта структура диссертации.

В первой главе диссертации приведен анализ литературных данных о путях переработки и использования жидких и твердых отходов производства алюминия, а также использования сульфата натрия вместо соды в производстве глинозема и криолита. Показано, что вопросами исследования состава и свойств отходов производства алюминия и разработке технологий их переработки и возврата в производство во всем мире уделяется большое внимание. Большая часть работ посвящена утилизации твердых отходов: отработанной угольной и теплоизоляционной футеровке электролизеров, угольной пене, анодным огаркам. Гораздо меньше внимания уделено переработке и использованию жидких отходов, образующихся при обеззараживании отходящих газов производства алюминия.

Большинство авторов предлагают десульфатизировать растворы шламовых полей путем охлаждения или упаривания оборотных растворов газоочистки. Принимая во внимание необходимость утилизации осадка сульфатов, образующегося при десульфатизации растворов шламовых полей, был проведен анализ литературы по возможности замены соды сульфатом натрия при производстве глинозема и криолита. По мнению большинства исследователей, из-за сложности процессов, протекающих при спекании алюминиевых руд с сульфатом, этот способ не может считаться надежным.

Переработка твердых отходов осуществляется в трех направлениях: регенерация фтора, регенерация углерода и комплексное извлечение ценных компонентов. Основными промышленными способами переработки твердых отходов алюминиевого производства являются: выщелачивание, флотация, обжиг, спекание и вакуум-термический пиролиз.

Выщелачивание и флотация имеют достаточно высокие показатели извлечения ценных компонентов, но связаны с высоким выходом шламов, хвостов флотации, характеризуются громоздкостью технологической схемы, большой трудоемкостью операций и часто экономически малоэффективны.

Обжиг является более простым способом и заключается в выжигании углерода при постоянном доступе воздуха. Этот процесс осуществляется либо во вращающихся печах, либо в печах кипящего слоя. Основными недостатками способа являются сложность регулирования температуры процесса и возможность взаимодействия составных частей отходов, в том числе сульфатов или карбонатов с криолитом, что приводит к потере ценного и дефицитного сырья.

Существующие литературные данные свидетельствуют о разноплановости направлений исследований и точек зрения по переработке отходов алюминиевого производства, не охватывая их утилизацию в комплексе. Недостаточно изучены теоретические основы переработки отходов, их фазовый состав и свойства, кинетика и механизм процессов, протекающих при их переработке. Отсутствуют литературные данные по использованию сульфатсодержащего осадка, полученного из растворов шламовых полей, совместной переработке отходов в том числе с фтор-, глиноземсодержащим сырьем.

На основе проведенного анализа литературы были намечены следующие задачи:

- 1) исследование состава и свойств жидких и твердых отходов производства алюминия, накопленных на территории ТадАЗа;
- 2) изучение кинетики и механизма процессов, протекающих при переработке твердых отходов флотацией, обжигом и совместным спеканием с местным минеральным сырьем;
- 3) установление оптимальных условий осуществления отдельных стадий этих процессов, состава и свойств промежуточных и конечных продуктов;
- 4) разработка и опытно – промышленные испытания способов переработки жидких и твердых отходов производства алюминия, в том числе, с местным минеральным сырьем, с целью получения технологического сырья и решения проблем по охране окружающей среды.

ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОД- СТВА АЛЮМИНИЯ

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 электрофилтрах улавливается пыль, а на второй, в скрубберах раствором кальцинированной соды, поглощается фтористый водород и сернистый ангидрид.

В результате реакции:



в оборотном растворе газоочистки идет накопление сульфата натрия, что вызывает зарастание газоочистных устройств, ухудшение качества получаемого регенерационного криолита.

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

С целью десульфатизации растворов шламовых полей, в летний период прекращался сброс оборотных растворов на одно из шламовых полей, и осуществлялось наблюдение за изменением концентрации солей в составе раствора. В результате упаривания раствора за счет солнечного тепла концентрация солей в растворе значительно возросла. При наступлении прохладных ночей (5–10°C) в осенний период наблюдалось выпадение кристаллического (ледообразного) осадка солей и резкое снижение концентрации сульфата натрия в растворе. В дальнейшем рост осадка продолжался и достигал 10–15 см почти по всему шламовому полю.

Химический анализ образцов ледообразного осадка, взятых из различных точек шламового поля показал, что осадок содержит, % масс.: 75,0–84,0 Na₂SO₄; 10,0–15,0 NaF и 4,0–8,0 Na₂CO₃.

Для изучения состава и свойств растворов шламового поля, а также выяснения химизма процессов, протекающих при переработке этих

растворов, был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) на установке “Дрон – 2,0” с применением CuK_α-излучения и дифференциально-термический анализ (ДТА) исследуемых продуктов на дериватографе Q – 1000 системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдей со скоростью 10 град/мин. Химический и рентгенофазовый анализы ледообразного осадка (рис.1) показали, что осадок содержит смешанные соли NaF·Na₂SO₄ и Na₂CO₃·2Na₂SO₄, а также NaF в различных процентных соотношениях. Как показали дальнейшие исследования, проведенные в синтетических растворах, имитирующих состав раствора шламового поля, состав ледообразного осадка зависит от содержания Na₂SO₄, NaF, Na₂CO₃ и NaHCO₃ в исходном растворе (табл.1). Было установлено, что при понижении концентрации Na₂SO₄ и повышении концентрации Na₂CO₃ в растворе доля Na₂CO₃·2Na₂SO₄ в осадке повышается, а при дальнейшем понижении концентрации Na₂SO₄ возможно осаждение NaF. Наличие на дериватограмме

Таблица 1.

Температуры кристаллизации ледообразного осадка

№ раствора	Химический состав раствора, г/л				Ионная сила раствора	Температура кристаллизации, °С	Химический состав фильтрата, г/л			Химический состав осадка, %		
	Na ₂ SO ₄	NaF	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃			Na ₂ SO ₄	NaF	Na ₂ CO ₃ +NaHCO ₃	Na ₂ SO ₄	NaF	Na ₂ CO ₃
1	50,8	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	2,90	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	15,5	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

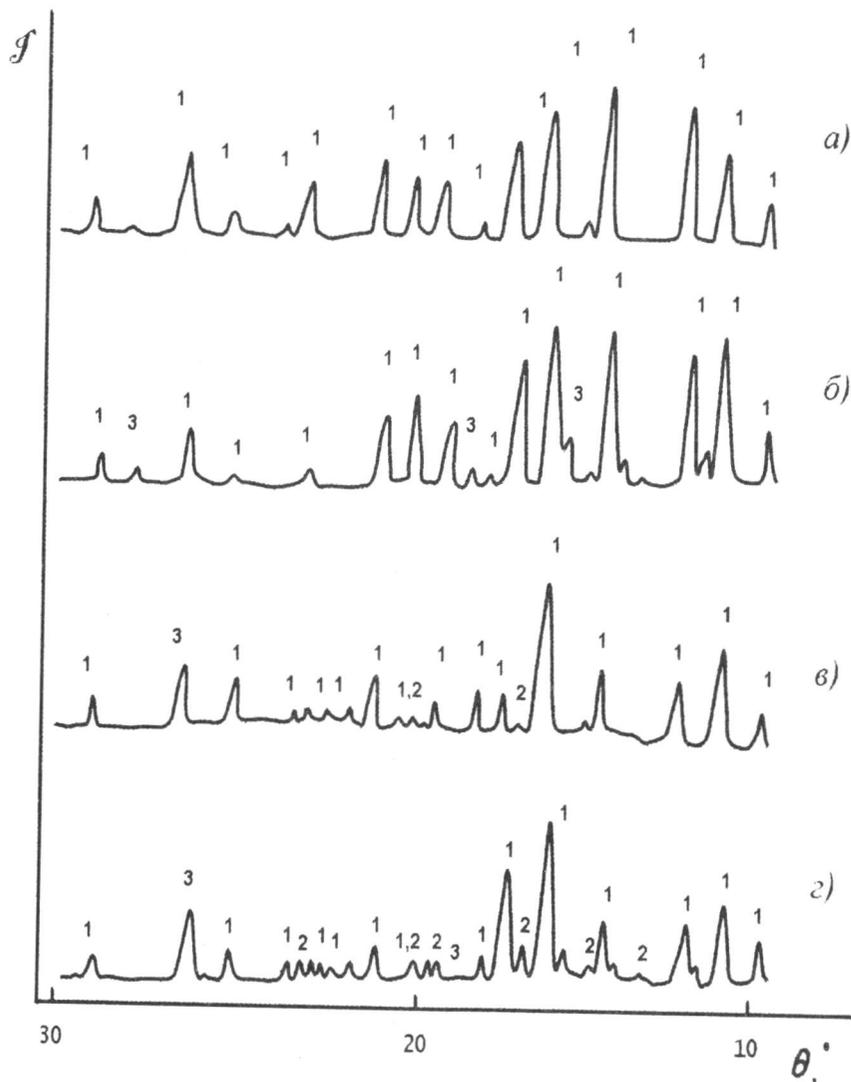


Рис. 1. Рентгенограммы осадков, полученных из растворов шламовых полей: а) состав № 2 табл. 1.; б) состав № 7 табл. 1.; в, г) литературные данные
 1) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}$ (шайрерит); 2) $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ (буркеит);
 3) NaF (виллиомит).

ледообразного осадка двух эндотермических эффектов связано с плавлением: при 780°C смешанных солей и при 980°C - NaF .

Для установления механизма выпадения ледообразного осадка из растворов шламовых полей, процесс изучался 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 таблицы 1, зависит не только от концентрации Na_2SO_4 , но и других солей в растворе, т.е. связана с ионной силой раствора. Следует отметить, что при этих температурах скорость кристаллизации невысока и достигает 0,02-0,04 г/л·мин. Только при переохлаждении раствора на $3-5^\circ\text{C}$ скорость кристаллизации резко возрастает и достигает 0,7 - 0,9 г/л·мин.

На рис. 2 представлены кинетические кривые кристаллизации, снятые в изотермических условиях при различных температурах. Степень кристаллизации (α) в данном случае определяется как отношение массы осадка, кристаллизовавшегося в течение заданного времени, к массе осадка кристаллизовавшегося при приближении скорости кристаллизации к нулю (10-12 часов). Кинетические кривые до 15°C имеют практически прямолинейный характер, а при $10 - 2^\circ\text{C}$ вначале - прямолинейный, затем - параболический. Эти кривые хорошо описываются уравнением первого порядка:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(1 - \alpha) \quad (2)$$

Из графика зависимости $\lg(1/(1-\alpha))$ от τ (рис.3 а) были найдены значения констант скоростей. Как видно из графика зависимости константы скорости от температуры в координатах $\lg k - 1/T$ (рис.3б) почти все экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую линию, т.е. эта зависимость может быть описана уравнением Аррениуса. Величины энергии активации, определенные по тангенсу угла наклона прямой и по формуле:

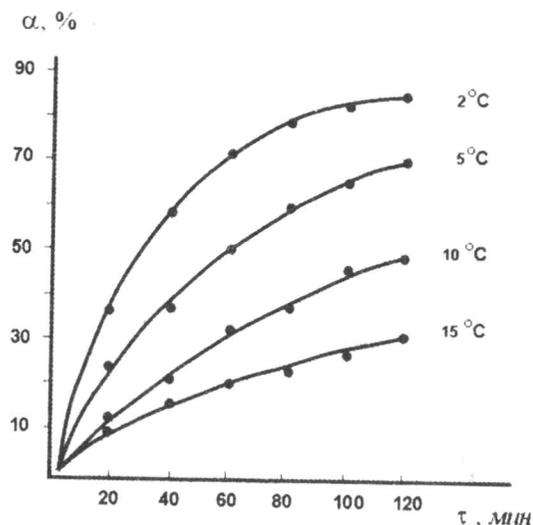


Рис. 2. Кинетические кривые кристаллизации ледообразного осадка при различных температурах.

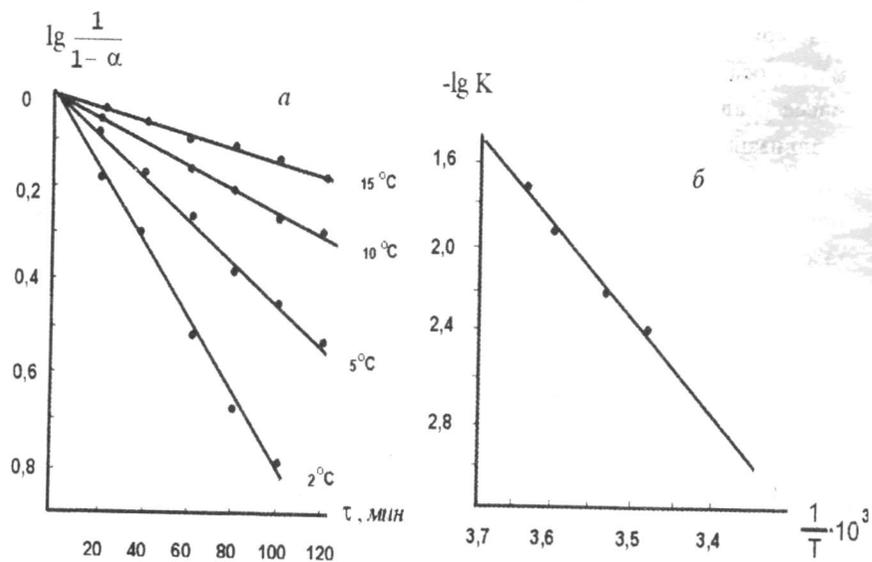


Рис.3. Зависимость а) $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени; б) $\lg k$ от обратной абсолютной температуры процесса кристаллизации.

$$E = \frac{2,3 RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1} \quad (3)$$

отличаются незначительно (78,5 и 80,2 кДж/моль соответственно) и свидетельствуют о протекании процесса кристаллизации ледообразного осадка в кинетической области. Это подтверждается также тем, что изменение интенсивности перемешивания в два раза почти не влияет на ход кинетических кривых.

С целью утилизации полученного из растворов шламовых полей ледообразного осадка, была поставлена задача конверсии сульфатов его состава в карбонаты по способу Леблана:



В качестве исходных материалов были использованы ледообразный осадок, хвосты флотации электролитной пены, содержащие до 80% углерода и известняк Каратагского месторождения, содержащий до 96% CaCO_3 . Исследование влияния состава шихты, температуры и продолжительности процесса на полноту протекания конверсии сульфатов в карбонаты позволило установить оптимальные условия осуществления процесса: соотношение компонентов шихты – ледообразный осадок: хвосты флотации: известняк = 1,0 : 0,25 : 1,7; температура 800°C и продолжительность процесса 120 минут. При этом степень конверсии достигает 90,7%. Обработкой кинетических кривых была получена величина энергии активации (45,5 кДж/моль), которая свидетельствует о протекании процесса конверсии в кинетической области.

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

Флотационный способ переработки твердых отходов

Основными твердыми углерод-, фторсодержащими отходами производства алюминия являются: пыль и шлам газоочистных устройств,

электролитная пена, катодная футеровка и электролитная корка электролизеров. В настоящее время на ТадАЗе накоплено около 1 млн. этих отходов, которые складываясь на шламовых полях и складах твердых отходов, занимают значительные производственные площади и загрязняют окружающую среду.

В табл. 2 представлен химический и минералогический состав компонентов шламового поля. Непосредственному использованию шлама в «качестве сырья» в производстве алюминия препятствует наличие в нем углерода, сульфатов и карбонатов. С целью удаления из состава шлама растворимых солей были изучены условия отмывки солей из состава шлама. Было выявлено, что соли легко отмываются водой: при длительности процесса 10 мин., отношении Т : Ж = 1 : 1 и температуре 15 – 20⁰С из состава шлама удаляются почти все растворимые соли. Как видно из табл. 2, химический состав водорастворимой части шлама существенно не различается от жидкой фазы шламового поля, поэтому ее можно возвращать на шламовое поле и использовать для получения ледообразного осадка.

Из рентгенограммы исходного шлама (рис. 4а) следует, что его основными фазами являются: криолит, глинозем, графит, а также сульфат, карбонат и гидрокарбонат натрия. В меньших количествах в нем содержатся фазы гётита, кварца и смешанных солей.

Рентгенограмма сухого остатка водорастворимой части (рис. 4б) отличается от рентгенограмм твердого шлама отсутствием фаз графита, глинозема, криолита, гётита. Его основными фазами являются: Na₂SO₄ · NaF, 2Na₂SO₄ · Na₂CO₃, NaHCO₃ и Na₂CO₃.

Рентгенограмма отмытого шлама (рис. 4 в) характеризуется резким снижением интенсивности линий водорастворимых солей Na₂SO₄ · NaF, 2Na₂SO₄ · Na₂CO₃, NaHCO₃, Na₂CO₃ и некоторым увеличением интенсивности линий криолита и глинозема, что свидетельствует о почти полном переходе водорастворимых солей в жидкую фазу.

На ТадАЗе и других алюминиевых заводах флотационным способом перерабатывается только электролитная пена. Лабораторные исследования процесса флотации шлама с использованием стандартных флотационных реагентов (керосина и соснового масла) проводились по схеме, представленной на рис. 5. Расход керосина изменялся в преде-

Таблица 2

Химический и минералогический составы шламового поля ТадАЗа

Компонент	Химический состав, % масс.										
	Na ⁺	Al ³⁺	F ⁻	C	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Fe ₂ O ₃	CaF ₂	SiO ₂	NaF
Твердая фаза (исходный шлам)	13-17	4-10	15-20	15-28	3,4-4,8	0,5-1	6-8	1,5-1,2	0,6-0,8	0,8-1,3	0,8-1,5
Водорастворимая часть (отмытый шлам)	15-21	7,1-12	18-23	18-35	0,1-0,5	-	-	0,7-1,4	1,2-2,0	1,2-2,0	0,1-0,2
Водорастворимая часть (экстракт)	14-18	-	-	-	35-38	5-11	20-30	-	-	-	4-6
Жидкая фаза (раствор)	13-15	-	-	-	27-30	5-10	23-35	-	-	-	4-8

Компонент	Минералогический состав, % масс.										
	Na ₃ AlF ₆	Al ₂ O ₃	C	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaF ₂	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃ +Na ₂ CO ₃	NaF		
Исходный шлам	15-25	5-10	15-30	0,5-1,2	0,8-1,5	0,6-0,8	5-7	4-6	0,8-1,5		
Отмытый шлам	18-27	8-12	18-25	0,7-1,4	1,2-2,0	1,2-1,8	0,2-0,5	0,1-0,2	0,1-0,2		
Экстракт	-	-	-	-	-	-	45-55	40-50	4-6		
раствор	-	-	-	-	-	-	40-45	35-48	4-8		

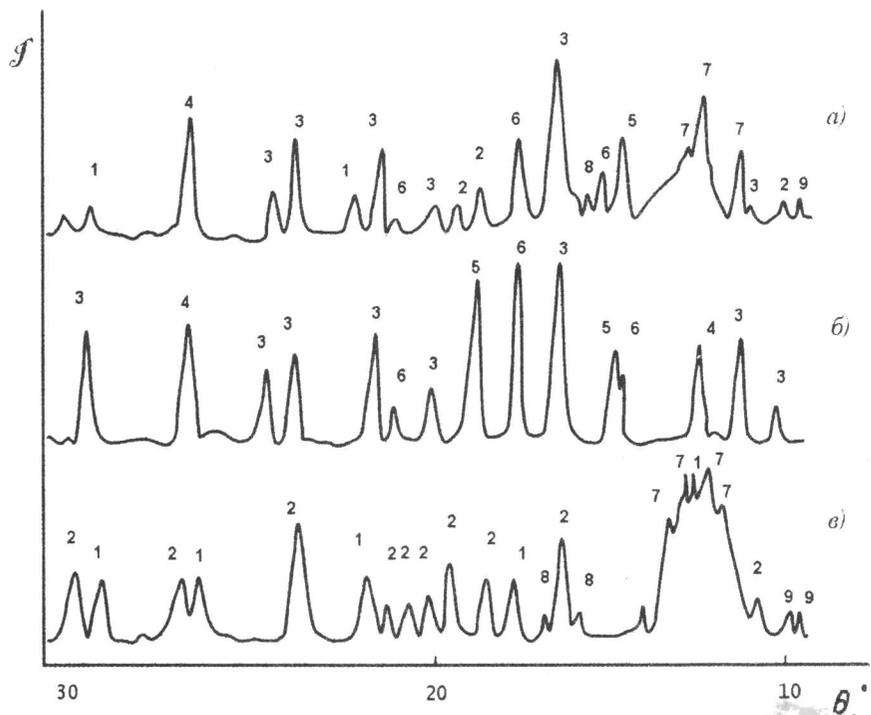


Рис. 4. Рентгенограммы: а) исходного шлама, б) сухого остатка водорастворимой части, в) отмытого шлама
 1) Al_2O_3 ; 2) Na_3AlF_6 ; 3) $Na_2SO_4 \cdot NaF$; 4) $2Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$; 5) $NaHCO_3$; 6) Na_2CO_3 ; 7) C; 8) $FeOOH$ (гётит); 9) SiO_2 (кварц).

лах 1500-3000 г/т, соснового масла 480-960 г/т. При времени флотации 40 мин содержание углерода в концентрате составило 2,3%, фтора – 31,4%. Для достижения более высоких показателей флотации шламов, необходимо в первую очередь увеличение времени флотации. Введение предварительной операции отмывки позволяет без увеличения времени флотации получить концентрат, содержащий 1,23% масс. углерода.

Химический анализ компонентов СТО (табл. 3) показал, что наиболее богатым по содержанию фтора является отсев – мелкая фракция СТО. Поэтому в дальнейшем исследования технологии переработки отходов СТО проводились на отсеве по схеме, которая в целом аналогична представленной на рис. 5. Учитывая фракционную неоднород-

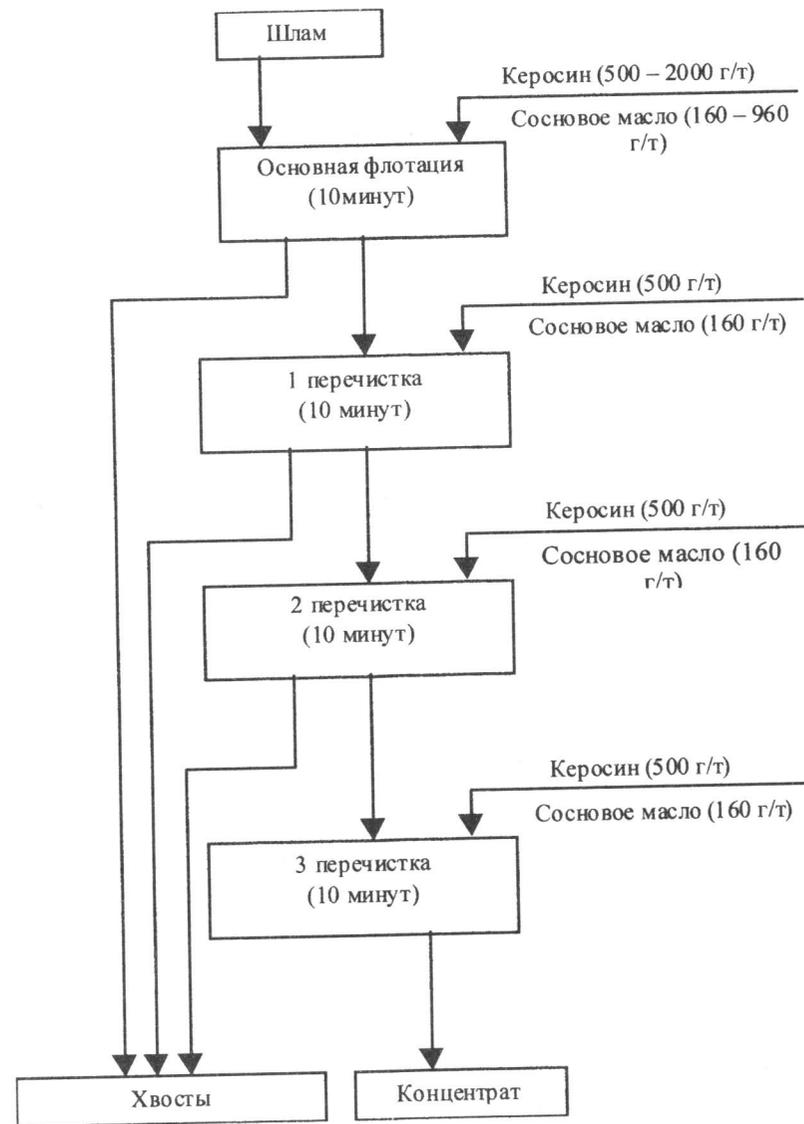


Рис. 5. Схема проведения лабораторных опытов по флотации шлама.

Таблица 3

Химический состав компонентов свалки твердых отходов ТадАЗа

Компоненты	Химический состав, % масс								
	F ⁻	Al ³⁺	Na ⁺	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₄ ⁻²	CaF ₂	MgF ₂	C
Пыль и шлам из газоочистных аппаратов ЦЭА	12-16	9-12	9-11	0,3-0,6	1,0-1,5	2-5	0,7-1	0,6-0,9	16-30
Пена электролитная	9-32	12-3,5	15-17	0,1-0,4	0,3-0,5	-	0,8-1	1,5-1,6	20-25
Катодная футеровка (КФ): угольные блоки	11-14	8-11	8,5-10,5	1,7-2,0	2,0-2,5	0,3-0,5	1,5-1,8	1,0-1,2	48-55
КФ: подовая набивка и серо-белый слой	2-15	9-11	9-11	2,5-3	2-3	-	1,7-1,9	0-0,1	50-55
КФ: первый слой шаотного кирпича	8-20	20-22	14-16	28-32	1,5-1,8	-	2,8-3,2	0-0,1	3-4
Мелкая фракция свалки	4-27	13-15	17-8,5	0,3-0,5	0,7-0,8	0,3-0,4	-	-	20-25
Криолит-глиноземная корка электролизеров	0-24	27-30	20-24	0,5-0,7	1-0,7	-	-	-	1,0-1,4

ность отсева СТО, пробы предварительно измельчались до размера частиц менее 1 мм. Результаты ситового анализа показали, что основную долю в пробе составляют классы – 0,063, - 0,63 + 0,315 и – 0,315+0,125 мм, при этом распределение элементов по классам отличается незначительно.

Лабораторные исследования показали, что при тех же условиях отсев СТО флотируются лучше чем шлам. Так, при продолжительности основной флотации 10 мин и расходах керосина 600 г/т, соснового масла - 160 г/т содержание углерода в концентрате составило 0,56% масс., а выход - 57,3%.

Опыты по замене традиционных флотореагентов – керосина и соснового масла на различные масла и отходы производства показали, что трансформаторное масло может успешно заменить как керосин, так и сосновое масло. При использовании его в качестве собирателя (570 г/т) можно получить качественный концентрат с содержанием в нем углерода

0,98%. Качественный концентрат (C = 1,07 %) можно также получить и при использовании сочетания трансформаторного масла (600 г/т) и соснового масла (285 г/т). При замене керосина дизельным маслом, маслом ИС-20 и компрессорным маслом получены концентраты, в которых содержание углерода составляет 0,93; 0,97 и 1,03%, соответственно.

Использование в качестве флотореагента отхода переработки хлопкового масла – соапстока в сочетании с керосином не дает желаемых результатов. Его сочетание с сосновым маслом, и использование в качестве пептизатора жидкого стекла (300 г/т), позволяет снизить содержание углерода в концентрате до 1,79%. Однако при этом выход концентрата достигает всего 34,2 %.

Сушка криолит-глиноземного концентрата

Содержание воды в концентрате после фильтрования криолит-глиноземной пульпы составляет более 18% масс. Содержание воды в продукте выше 1,5 % масс., согласно технологическому регламенту производства алюминия недопустимо, в связи с термогидролизом фторсолей.

Исходя из этого, был изучен процесс сушки криолит-глиноземного концентрата в изотермических и политермических условиях с исследованием кинетики и механизма процесса. В качестве исходного продукта в экспериментах использовали концентрат (размер частиц мене 1,0 мм) следующего состава, % масс.: 50-65 Na₃AlF₆; 25-35 Al₂O₃; 0,5-1,2 Fe₂O₃; 0,6 – 1,0 SiO₂; 18 – 20 H₂O; 1,0 – 2,0 C; 0,1 – 0,2 NaF.

Кинетические исследования, проведенные в изотермических условиях, показали, что с увеличением температуры сушки скорость обезвоживания резко возрастает (рис. 6а). При длительности сушки 10 минут, в интервале температур 40–220⁰С, степень обезвоживания увеличивается от 2 до 93%. Кинетические кривые процесса сушки при 40 и 80⁰С имеют прямолинейный характер, а выше 120⁰С в начале имеют прямолинейный, а затем параболический характер. Практический интерес представляет область температур выше 200⁰С, при которой почти полное обезвоживание наступает за короткий промежуток времени.

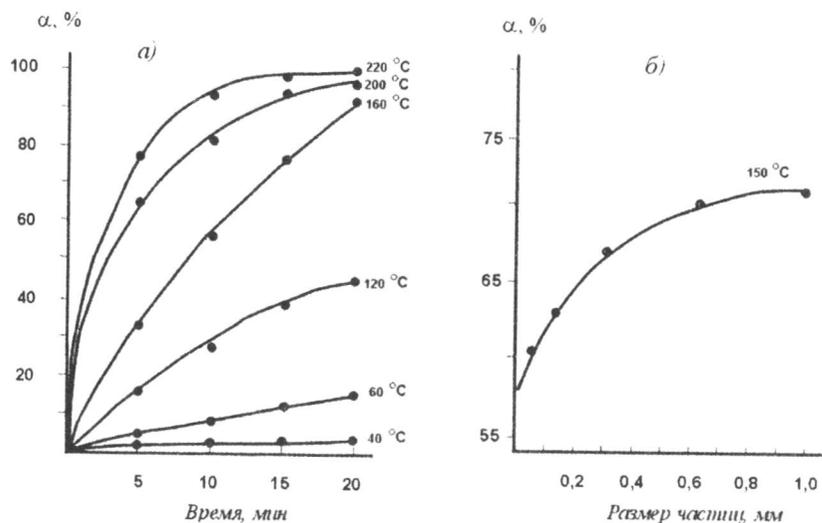


Рис. 6. Зависимость степени обезвоживания криолит-глиноземного концентрата от времени (а) и размера частиц (б).

Численное значение кажущейся энергии активации (35,5 кДж/моль), определенное графическим способом с использованием уравнения Аррениуса, а также и зависимость скорости сушки от размера частиц концентрата (рис. 6б) свидетельствуют о протекании процесса в смешанной (близкой к диффузной) области.

Наличие на дериватограмме влажного криолит – глиноземного концентрата только одного эндотермического эффекта и резкая потеря массы на линии ТГ в интервале температур 35 -140°С свидетельствуют об одностадийном, непрерывном процессе удаления адсорбированной влаги из концентрата и отсутствии кристаллизационной воды в его составе.

Высокотемпературные способы переработки твердых отходов

Перспективным способом удаления углерода из шлама и отсева СТО является его сжигание. В опытах с неотмытым шламом наблюдались нежелательные высокотемпературные взаимодействия карбонатов

и сульфатов с криолитом, которые приводят к разложению криолита и расплавлению реакционной массы при высоких температурах, т.е. к потере ценного компонента и нарушению работы печи. Исходя из этого, в схему процесса была введена обязательная стадия удаления (отмывки) водорастворимой части шлама.

Углерод, содержащийся в отмытом шламе и отсева СТО, автотермично сжигался в потоке горячего воздуха в интервале температур 600 – 800°С в течение 20 – 30 минут. В интервале температур 700 – 800°С была получена качественная криолит-глиноземная смесь, содержащая (% , масс): 55,0-65,0 Na_3AlF_6 ; 25,0-35,0 Al_2O_3 ; 1,5-2,5 Fe_2O_3 ; 1,0-1,5 SiO_2 ; 0,6 – 1,0 С .

Исследования кинетики процесса сгорания углерода показали, что кинетические кривые процесса от 600 – 650°С имеют прямолинейный характер, а свыше 700°С – параболический (рис. 7). Эти кинетические кривые хорошо описываются уравнением первого порядка (2).

Обработкой кривых в координатах $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (рис. 8а) и $\lg k$ от обратной абсолютной температуры (рис. 8б) были получены значения константы скорости и кажущейся энергии активации. Значение кажущейся энергии активации в интервале температур 600 – 700°С — участок ВС (177,3 кДж/моль) свидетельствует о прохождении процесса в кинетической области. Снижение величины кажущейся энергии активации до 38,8 кДж/моль в интервале температур 700 – 800°С (участок АВ) свидетельствует о том, что при температурах свыше 700°С наряду с кинетическими начинают действовать диффузионные факторы.

Учитывая острейшую необходимость Республики Таджикистан в коагулянтах для очистки питьевой воды, была поставлена задача получения щелочного коагулянта из шлама газоочистки ТадАЗа. С этой целью неотмытый шлам спекался при температуре 800-850°С в течение 30-35 мин в продуваемой воздухом трубчатой печи. Спек, содержащий, % масс.: 3,5-4,5 Na_3AlF_6 ; 30,0-35,0 NaAlO_2 ; 1,5-2,0 Na_2SiO_3 ; 1,5-2,0 Fe_2O_3 ; 1,0-1,5 С дробился до размера частиц 0,1- 0,5 мм и выщелачивался горя-

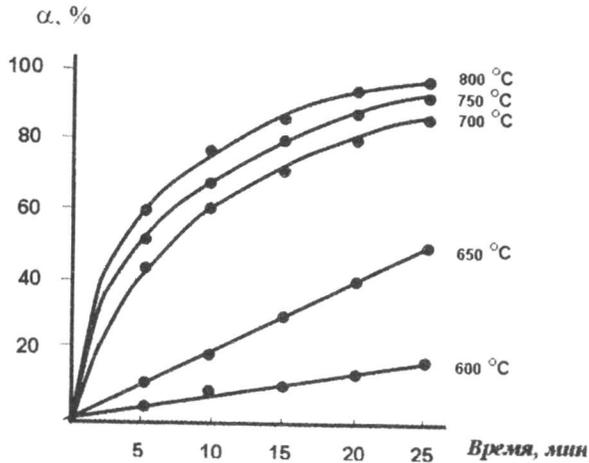


Рис. 7. Зависимость степени обезуглероживания от продолжительности процесса.

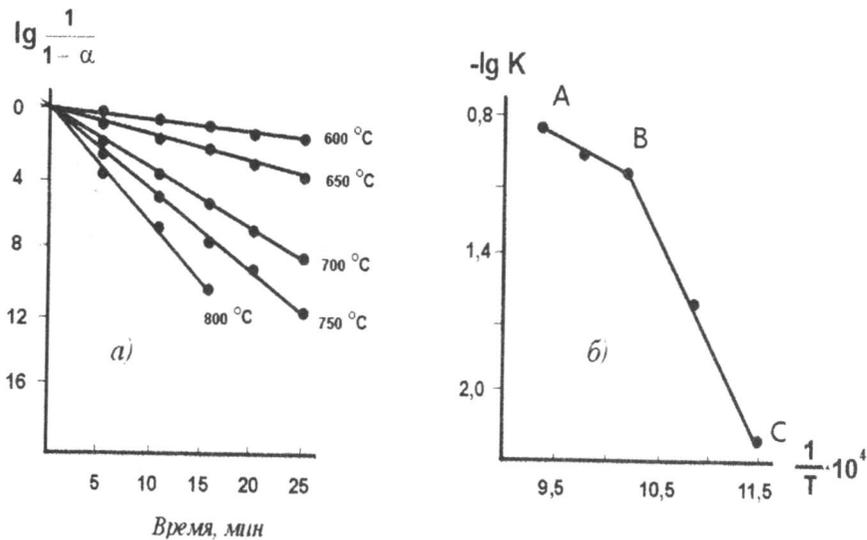


Рис. 8. Зависимость $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (а) и $\lg k$ от обратной абсолютной температуры (б).

чей водой (80-90°C) в течение 1,5-2,0 часов, при непрерывном перемешивании. При этом степень извлечения алюмината натрия в раствор достигал 90%. Полученный после фильтрации пульпы осадок, содержащий (после сушки) до 60% масс. Na_3AlF_6 и 25% масс. Al_2O_3 может быть использован в качестве сырья для производства алюминия, а раствор, содержащий более 30,0 г/л NaAlO_2 и 1,0-1,5 г/л Na_2SiO_3 — в качестве щелочного коагулянта для очистки сточных и питьевых вод.

Физико-химические свойства твердых отходов и продуктов их переработки

С целью изучения фазового состава твердых отходов и продуктов их переработки, а также механизма протекания процессов флотации и выжигания угля были использованы методы РФА и ДТА.

Как видно из рентгенограммы отмытого шлама (рис. 9а), основными его фазами являются: криолит, глинозём и графит. В меньших количествах в нем содержатся фазы гетита и кварца. Рентгенограмма концентрата, полученного из отмытого шлама (рис. 9б), подобна рентгенограмме огарка (рис. 9в), получаемого при сжигании угля, но характеризуется усилением интенсивности основных линий глинозёма, что, очевидно, связано с частичным разложением криолита.

Рентгенограммы отсева СТО и продуктов его переработки в целом подобны рентгенограммам отмытого шлама, хотя интенсивность линий глинозёма в этом случае заметно выше, что свидетельствует о его большем содержании в отсеве СТО в сравнении с отмытым шламом.

Дериватограммы отмытого шлама и отсева СТО идентичны и на них можно выделить 4 интервала температур, характеризующих происходящие в них изменения (рис. 10 а). На линиях ТГ в начальном интервале температур не наблюдается существенных изменений массы. Далее, в интервале температур от 120°C до 200°C наблюдается потеря массы (0,5 – 0,7%) и незначительный эндотермический эффект на линии ДТА, которые обусловлены испарением адсорбционной влаги.

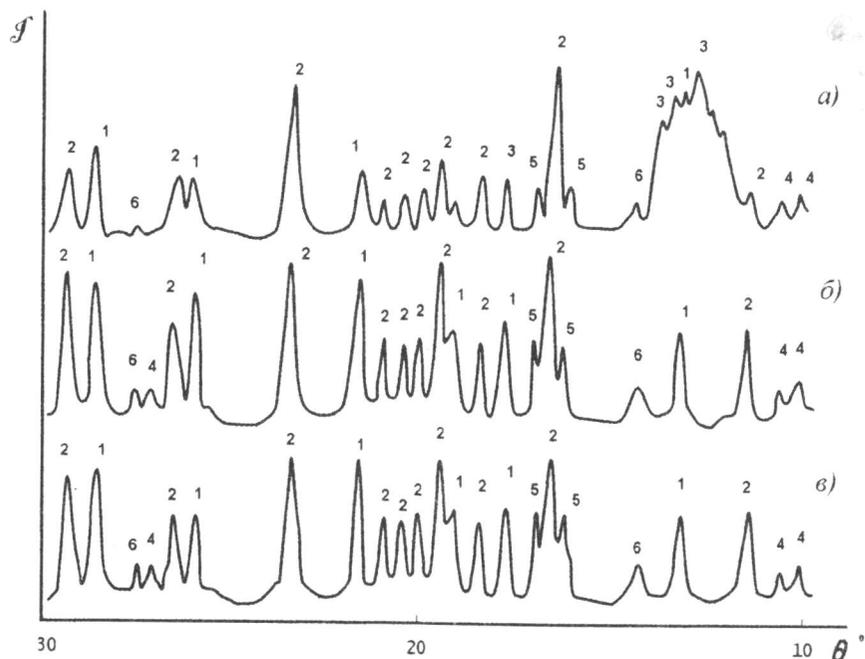
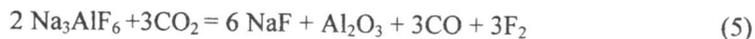


Рис. 9. Рентгенограммы: а) отмытого шлама; б) флотационного концентрата; в) огарка отжига шлама
1) Al_2O_3 ; 2) Na_3AlF_6 ; 3) C; 4) SiO_2 ; 5) $FeOOH$; 6) CaF_2 .

Подобные изменения не наблюдаются на линиях ТГ и ДТА огарка (рис.10б), что обусловлено отсутствием влаги в образце вследствие ее удаления в процессе сжигания углерода. Резкий рост потери массы и экзотермический эффект, в третьем интервале температур связан с началом процесса окисления углерода. Рост потери массы и эндотермический эффект в интервале температур $850 - 860^{\circ}C$, очевидно, связан с взаимодействием CO_2 с криолитом по реакции:



Эндотермический эффект, наблюдаемый на линиях ДТА, при температурах свыше $900^{\circ}C$ связан с расплавлением криолита.

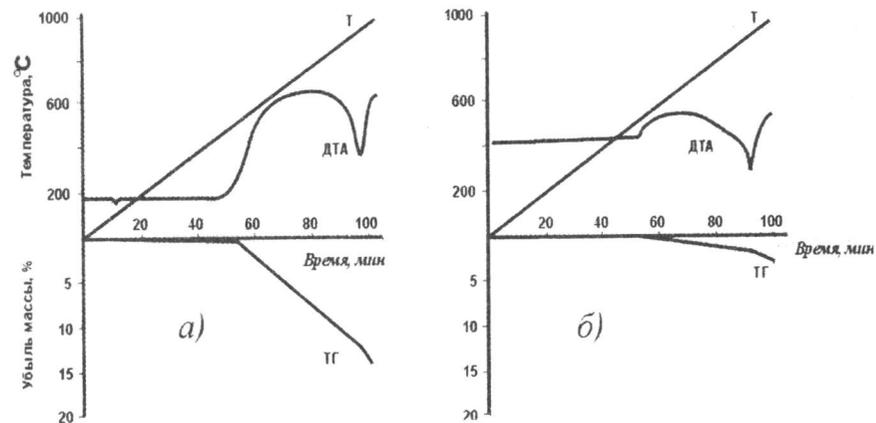


Рис. 10 Девиватограммы: а) отмытого шлама; б) огарка.

Обезжелезивание шлама, отсева СТО и продуктов их переработки

В производстве алюминия электролизом предъявляются высокие требования к чистоте исходных сырьевых компонентов, особенно по содержанию железа. Отсев СТО, шлам и продукты их переработки содержат ряд примесей, в том числе железо и его соединения, которые при попадании в электролит влияют на процесс электролиза и качество получаемого алюминия. С этой целью нами был исследован ряд способов обезжелезивания исходных материалов (отсева СТО, шлама) и продуктов их переработки (огарка, концентрата).

Солянокислотный метод обезжелезивания не дает возможности селективно извлечь железо и его соединения из углерод-, фторсодержащих материалов, так как при этом, наряду с Fe_2O_3 (44 %) происходит извлечение и потеря ценного компонента – Al_2O_3 , (39 %).

Исследования по магнитной сепарации показали, что более целесообразным является магнитное обезжелезивание шлама и отсева СТО, а не продуктов их переработки, поскольку в процессе обжига железо, связываясь с другими компонентами отсева, теряет свои магнитные свойства и почти не сепарируется (степень обезжелезивания менее 2,5%), а после

флотации растут потери ценных компонентов. Наиболее благоприятным является наличие трех ступеней магнитной сепарации, так как при этом достигается оптимальная степень обезжелезивания шлама и отсева СТО (30,3 %). Более значимые результаты были получены при мокром электромагнитном обезжелезивании, т.е. при оптимальных условиях степень обезжелезивания может достичь 79,9 %. Следовательно, более предпочтительным является электромагнитное обезжелезивание исходных продуктов.

Г Л А В А 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА С МЕСТНЫМ МИНЕРАЛЬНЫМ СЫРЬЕМ

Исходя из наличия углерод, сульфат- и фторидсодержащих промышленных отходов на ТадАЗе, а также глинозем- и фторсодержащего минерального сырья в республике, была поставлена задача разработки технологий получения на их основе криолит-глиноземного концентрата, используемого в производстве алюминия электролизом.

В качестве исходных материалов для получения криолит-глиноземного концентрата использовались ледообразный осадок, каолиновый сиаллит Зиддинского месторождения, нефелиновый сиенит Турпинского месторождения, флюорит Такобского горно-обогатительного комбината, угольная мелочь коксопрокалочного производства ТадАЗа, или «хвосты» флотации угольной пены, составы которых отражены в таблице 4.

Технологическая схема совместного получения криолита и глинозема, включает следующие основные технологические переделы:

- Спекание шихты;
- Выщелачивание спека и разделение пульпы;
- Обескремнивание и карбонизация алюминат-фторидного раствора;
- Отделение, сушка и прокатка криолит-глиноземной смеси.

Исследования зависимости степени извлечения Al_2O_3 от температуры, продолжительности процесса спекания и состава шихты показали, что наибольшая степень извлечения Al_2O_3 для шихты, содержащей каолиновый сиаллит (90,4 %), достигается при температуре $980^\circ C$ и

Таблица 4

Химический состав исходных материалов, % масс

Компоненты	Каолиновый сиаллит	Нефелиновый сиенит	CaF ₂ (флюорит)	Ледообразный осадок	С («хвосты» флотации)
SiO ₂	39,8	53,0 – 54,0	0,7-0,8	-	0,8-1,9
TiO ₂	1,17	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	30,5	21,5-22,5	-	-	8-10
Fe ₂ O ₃	13,9	4,5-6,5	-	-	0,9-2,0
FeO	0,29	-	-	-	-
CaO	0,6	2,5-3,5	0,8-1,2	-	-
K ₂ O	0,4	6,6-7,7	0,5	-	-
Na ₂ O	-	5,5-6,6	-	-	-
MgO	0,2	-	0,3	-	-
H ₂ O	1,0	-	-	-	-
п.п.п*	12,9	-	-	-	-
CaF ₂	-	-	92	-	-
NaF	-	-	-	12-15	5-10
C	-	-	-	0,3	60-80
Na ₂ SO ₄	-	-	-	75-84	-
Na ₂ CO ₃	-	-	-	3,0-5,5	-
NaHCO ₃	-	-	-	1,0-2,5	-

* - потери при прокаливании

продолжительности процесса 30 мин, а для шихты, содержащей нефелиновый сиенит - 89,5 %, достигается при температуре $900^\circ C$ и длительности 30 мин при следующих массовых соотношениях компонентов шихты:

$$m_{\text{хв. фл}} : m_{\text{лед.осадок}} : m_{\text{сиаллит}} : m_{\text{флюорит}} = 0,2:1,5 : 1,0 : 1,2;$$

$$m_{\text{хв. фл}} : m_{\text{лед.осадок}} : m_{\text{сиенит}} : m_{\text{флюорит}} = 0,2:1,0 : 1,0 : 1,5.$$

Было установлено, что изменения, протекающие при переработке каолинового сиаллита и нефелинового сиенита, имеют идентичный характер, поэтому в работе приведены только результаты исследований, проведенных на шихте, содержащей каолиновый сиаллит.

На основе рентгенофазового и химического анализов было установлено, что при спекании шихты, в результате взаимодействия ее составных частей, 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 (рис. 11), а также аморфный $Na_2O \cdot SiO_2$.

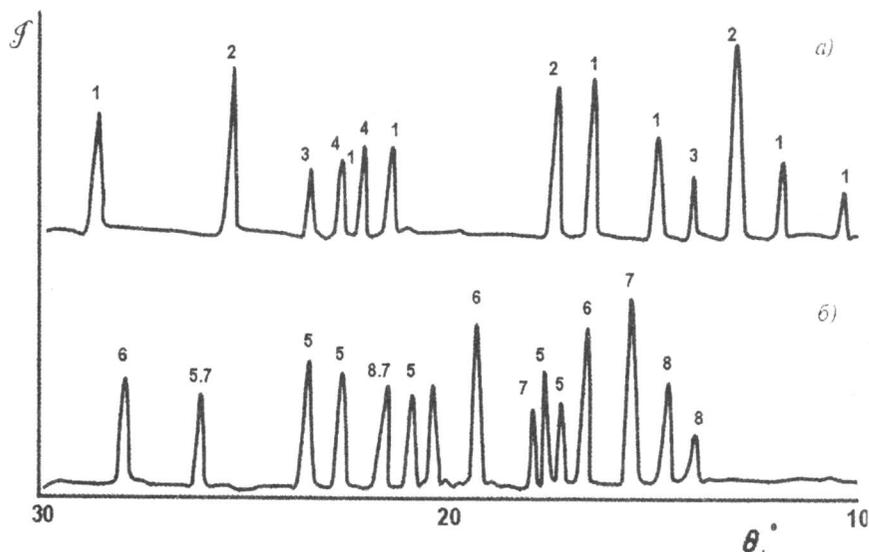


Рис. 11. Рентгеннограммы: а) шихты, содержащей каолиновый сиа-лит и б) спека, полученного при оптимальных условиях
1 – ледообразный осадок, 2 – каолинит; 3–CaF₂; 4–C; 5–Na₂O·Al₂O₃; 6–NaF; 7–2 CaO·Al₂O₃ · SiO₂; 8–CaO·FeO·2SiO₂.

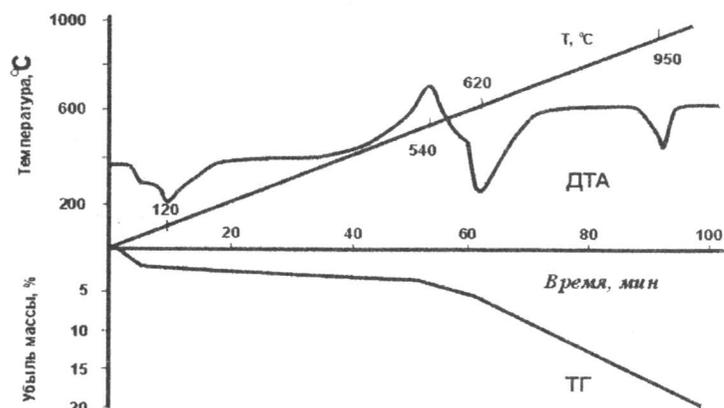


Рис. 12. Дериватограмма шихты оптимального состава, содержащей каолиновый сиа-лит.

Как видно из рис. 12, при политермическом нагревании шихты до температуры 120°C происходит удаление гигроскопической влаги, что проявляется убылью массы на линии ТГ и эндотермическим эффектом на линии ДТА. Далее, при температуре 540°C начинается процесс взаимодействия углерода с сульфатом натрия:



Это проявляется экзотермическим эффектом с максимум при 540°C на линии ДТА и резкой убылью массы на линии ТГ. В интервале 600-700°C имеет место разложение каолинита с удалением двух молекул воды:



На линии ДТА это проявляется эндотермическим эффектом с минимумом при 620°C и убылью массы на линии ТГ. Эндотермический эффект с минимумом при 950°C связан с частичным расплавлением спека, за счет содержащихся в нем фторсолей (NaF и CaF₂)

На рис. 13 представлены кинетические кривые, полученные при оптимальном составе шихты в интервале температур 700-980°C.

Обработкой кинетических кривых в полулогарифмических координатах были определены константы скорости, а затем, по тангенсу угла наклона прямой - эмпирическая энергия активации ($E = 97,8$ кДж/моль), величина которой свидетельствует о протекании процесса спекания в кинетической области.

Спек, полученный при оптимальных условиях из шихты, содержащей каолиновый сиа-лит, дробился до размера частиц 0,1 - 0,5 мм и подвергался выщелачиванию раствором NaOH.

Исследование влияния режима выщелачивания на степень извлечения глинозема (рис.14) показало, что с повышением температуры от 20°C до 90°C степень извлечения глинозема монотонно возрастает, достигая 90,2 % при 90°C. С увеличением продолжительности выщелачивания спека до 60 минут степень извлечения глинозема возрастает до 90,9 %, а затем снижается вследствие взаимодейст-

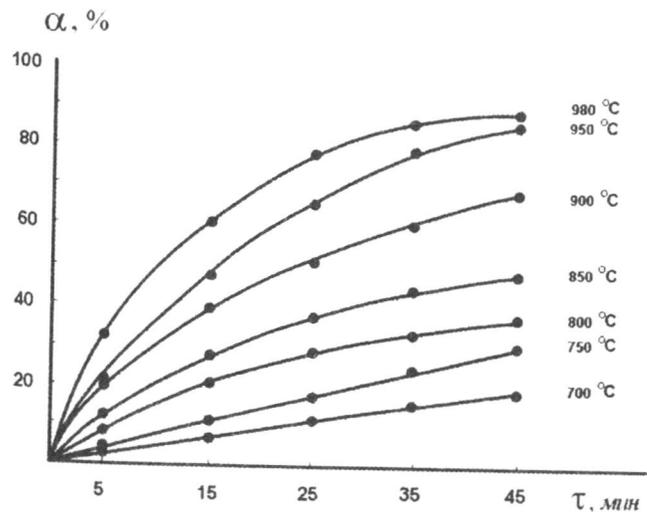


Рис.13. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от времени при различных температурах спекания.

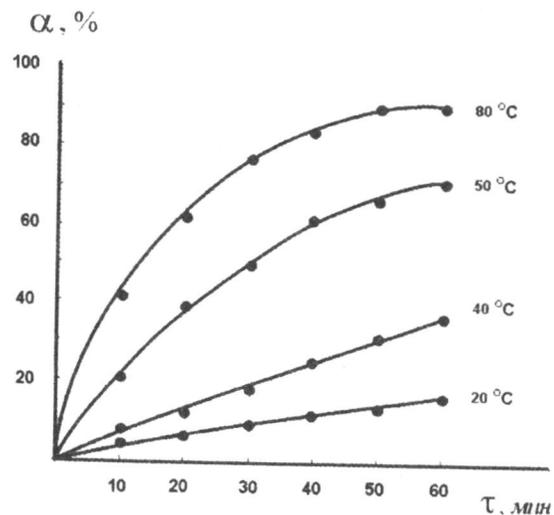


Рис.14. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от времени при различных температурах выщелачивания.

вия силиката натрия с алюминатом натрия с образованием нерастворимого гидроалюмосиликата натрия. Было установлено, что наиболее благоприятным режимом осуществления процесса является: концентрация раствора 70г/л NaOH, температура 80°C, отношение Т: Ж=1:5, время выщелачивания 60 мин. При этом степень извлечения Al_2O_3 достигает 90,2 %.

На основе обработки кинетических кривых была определена эмпирическая энергии активации, величина которой ($E = 43,5$ кДж/моль) свидетельствует о протекании процесса выщелачивания в кинетической области.

Алюминат-фторидный раствор после выщелачивания значительно загрязнен кремнеземом. С целью обескремнивания раствор нагревался до температуры 70-80°C и выдерживался в течение 2-3-часов. В результате выпадения в осадок гидроалюмосиликата натрия содержание кремнезема в растворе снижалось до 0,2 г/л.

Карбонизация алюминат-фторидного раствора осуществлялась барботированием через раствор углекислого газа со скоростью 15 л/мин. При этом в растворе протекает следующая реакция:



Химическим и рентгенофазовым анализами было установлено, что выпавший осадок содержит криолит и гидроксид алюминия в виде гидраргиллита. Было установлено, что наиболее благоприятными условиями проведения процесса являются температура 25°C и длительность 30 минут. Степень извлечения полезных компонентов при этом достигает 91,2 %. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению степени извлечения вследствие уменьшения растворимости CO_2 и повышения растворимости $Al(OH)_3$.

Величина кажущейся энергии активации процесса карбонизации, определенная по тангенсу угла наклона прямой в аррениусовских координатах (88,3 кДж/моль), свидетельствует о лимитировании процесса кинетическими факторами.

Содержание воды в криолит-гидрагиллитовой смеси, полученной после фильтрации пульпы, составляет 35 – 45 %. Как было указано выше, содержание воды в основных сырьевых материалах более 1,5 % масс недопустимо в связи с протеканием термогидролиза фторсолей в процессе электролиза. Учитывая это, были проведены исследования по выявлению оптимальных условий термопрокалки криолит-гидрагиллитовой смеси в изотермических условиях. Кинетические кривые процесса термопрокалки (рис. 15) показывают, что при температуре 600 °С в течение 50 мин достигается почти полное обезвоживание смеси (99,3%).

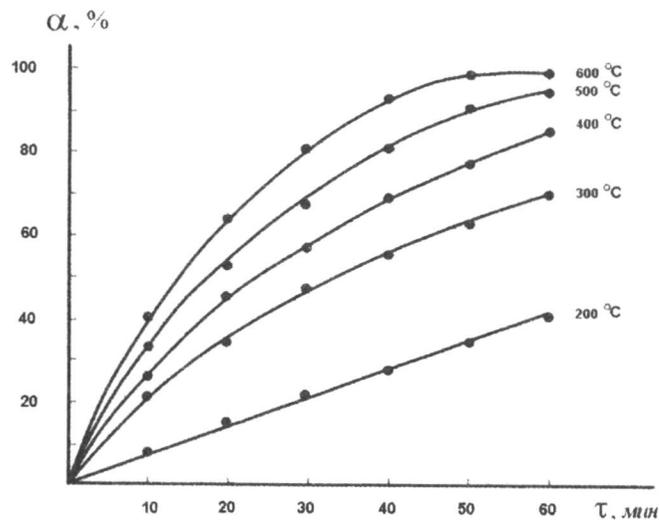


Рис. 15. Кинетические кривые процесса термопрокалки.

Полученная при обработке кинетических кривых величина кажущейся энергии активации (4,6 кДж/моль) свидетельствует о протекании процесса обезвоживания криолит – гидрагиллитовой смеси в диффузионной области. Это подтверждается зависимостью скорости процесса обезвоживания от перемешивания (скорости вращения трубчатой печи).

Для изучения процесса термопрокалки полученной криолит-гидрагиллитовой смеси в политермических условиях был проведен дериватографический анализ смеси после фильтрации (рис. 16). На линии ДТА четко выделяются 5 эндозффектов: при 110°, 240°, 510°, 750°, 930 °С и один экзоэффект при 570°С.

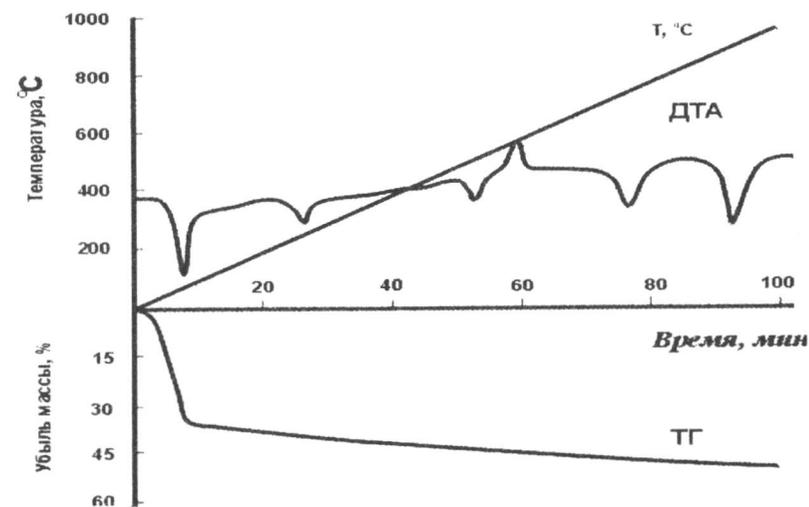


Рис. 16. Дериватограмма криолит-гидрагиллитовой смеси после фильтрации.

Эндотермический эффект с минимумом при 110°С обусловлен удалением гигроскопической влаги, этим же обусловлено резкое уменьшение массы на линии ТГ. Эндотермические эффекты с минимумами при 240°С и 510°С связаны с удалением из состава гидрагиллита вначале двух молекул воды с образованием бемита, а затем третьей молекулы воды и превращением бемита в γ - Al_2O_3 .

Наличие линии криолита и гидрагиллита на рентгенограмме криолит-гидрагиллитовой смеси, высушенной при 110°С в течение 2 часов (рис.17а) и бемита на рентгенограмме смеси, прокаленной при 300°С в течение одного часа (рис.17б), а также линий γ - Al_2O_3 на рент-

генограмме этой смеси, прокаленной при 600°C в течение 1 часа (рис.17в), подтверждают предположение о протекании вышеуказанных процессов.

Известно, что фтор и его соединения ускоряют и снижают температуру фазовых превращений гидроксида алюминия. Учитывая большое содержание фтора в криолит-гидраргиллитовой смеси, следовало ожидать превращения γ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 в интервале температур 650 - 750°C .

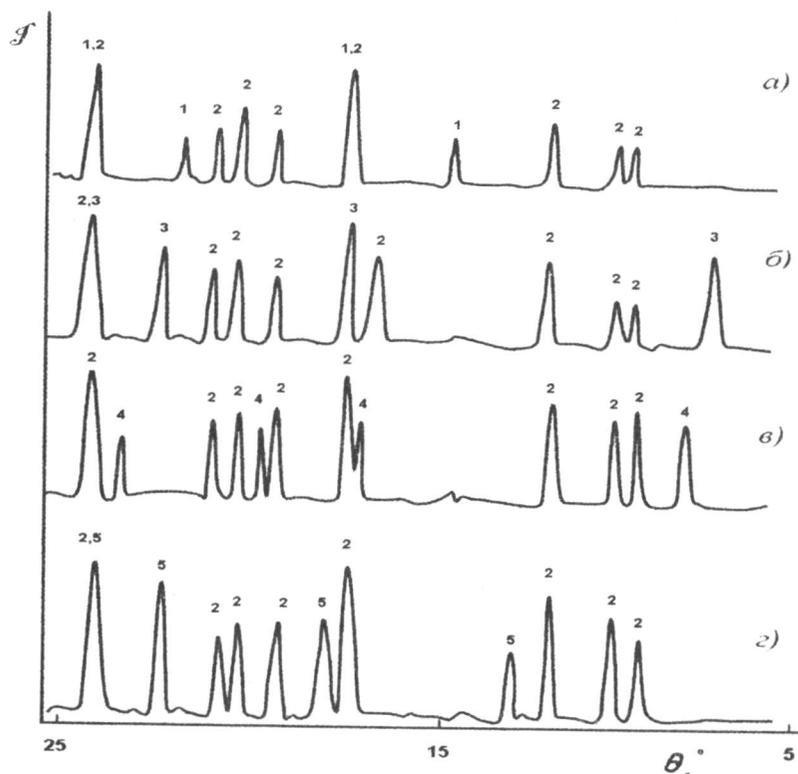


Рис. 17. Рентгенограммы криолит-гидраргиллитовой смеси после термопрокалки: а) при 110°C в течение 2 часов ; б) при 300°C в течение 1 часа в) при 600°C в течение 1 часа; г) при 750°C в течение 1 часа
1- гидраргиллит; 2- криолит; 3- бемит; 4- γ - Al_2O_3 ; 5- α - Al_2O_3 .

Наличие линий α - Al_2O_3 на рентгенограмме КГК, прокаленного при 750°C в течение одного часа (рис. 17 г) и эндотермического эффекта при этой температуре на дериватограмме (рис.16) подтверждают данное предположение. Эндотермический эффект при 930°C связан с расплавлением криолит-глиноземного концентрата.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ И ИХ ОПЫТНО ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Переработка растворов шламовых полей

На основе проведенных исследований был разработан способ переработки растворов шламовых полей с получением содового раствора для газоочистки, принципиальная технологическая схема которого представлена на рис.18.

С этой целью в начале лета прекращается сброс отработанных растворов газоочистки на шламовое поле. За счет солнечной энергии происходит упаривание и концентрирование раствора. В холодный осенний период из раствора выпадает ледообразный осадок, содержащий до 84% масс. Na_2SO_4 . Раствор шламового поля, содержащий, г/л: 190– 210 Na_2CO_3 + NaHCO_3 ; 25 –30 NaF и 15 – 25 Na_2SO_4 – перекачивается на газоочистку. Осадок направляется на конверсию в карбонаты, либо на получение жидкого стекла, глазури, либо на переработку с местным алюминий-, фторсодержащим сырьем. Конверсия осуществляется спеканием измельченных частиц до размеров менее 0,5 мм ледообразного осадка, известняка и хвостов флотации или угольной мелочи коксопрокалочного производства в массовом соотношении 1,0 : 1,5 : 0,2 при температуре 800°C в течение 120 мин. Спек дробится до частиц размеров менее 0,5 мм и выщелачивается водой при $T : Ж = 1 : 3$, температуре 70 – 80°C в течение 50 – 60 мин. Пульпа сгущается и фильтруется, осадок, содержащий CaS , направляется на кожевенное производство, а раствор, содержащий 30 – 35 г/л Na_2CO_3 - на подготовку раствора газоочистки.

Способ десульфатизации растворов шламовых полей апробирован и внедрен на ТадАЗе.

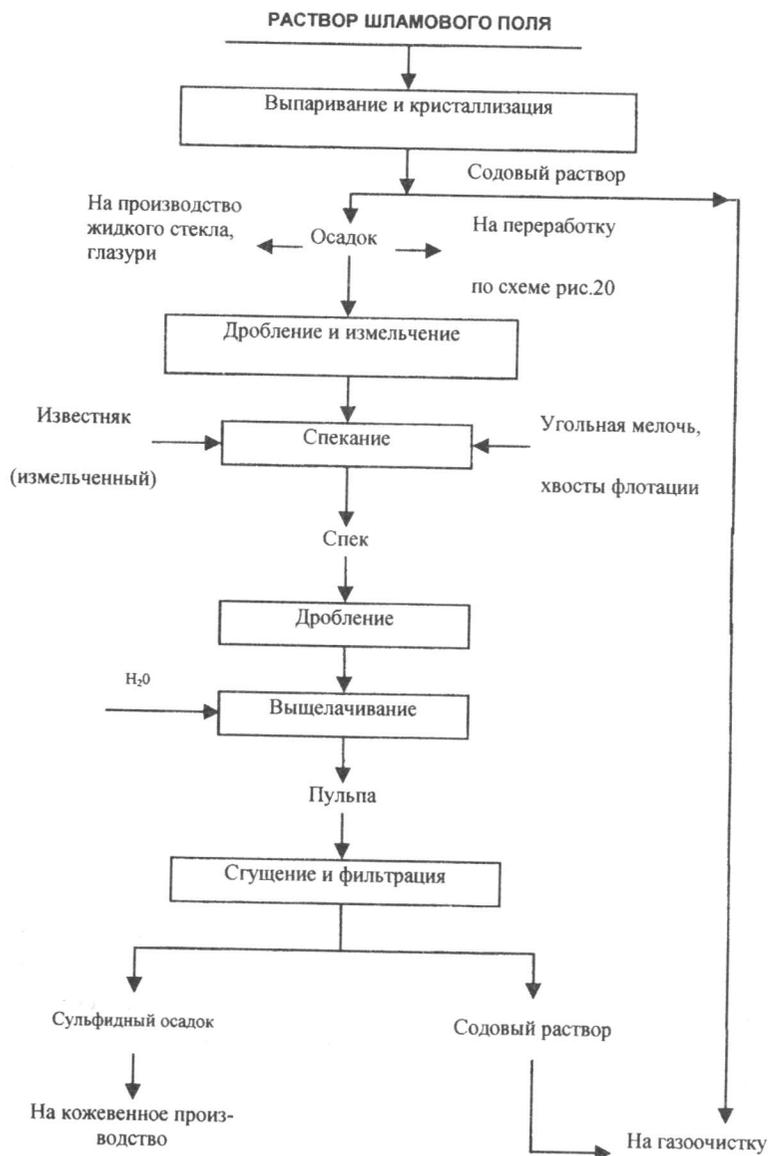


Рис. 18. Принципиальная технологическая схема переработки растворов шламовых полей.

Комплексная переработка твердых углерод-, фторсодержащих отходов

Технологическая схема комплексной переработки твердых углерод-, фторсодержащих отходов производства алюминия объединяет их переработку тремя способами (рис.19). По первому - неотмытый шлам спекается при постоянном доступе воздуха, температуре $800 - 850^{\circ}\text{C}$ в течение 30 - 35 мин. Спек дробится и выщелачивается водой при $T : Ж = 1 : 4$, температуре $80 - 85^{\circ}\text{C}$ в течение 60 мин. Пульпа сгущается и фильтруется. Раствор, содержащий г/л: $25,0 - 30,0 \text{ Al}_2\text{O}_3$; $15,0 - 20,0 \text{ Na}_2\text{O}$; $8,0 - 12,0 \text{ Na}_2\text{SO}_4$; $3,0 - 5,0 \text{ NaF}$; $0,5 - 1,0 \text{ Fe}_2\text{O}_3$; $3,0 - 5,0 \text{ SiO}_2$ используется в качестве щелочного коагулянта. Осадок сушится при температуре 200°C в течение 30 мин. Полученный продукт содержит % масс: $55,0 - 65,0 \text{ Na}_3\text{AlF}_6$; $18,0 - 24,0 \text{ Al}_2\text{O}_3$; $1,0 - 2,0 \text{ C}$; $6,0 - 9,0 \text{ NaF}$; $1,0 - 1,4 \text{ Fe}_2\text{O}_3$; $0,5 - 0,8 \text{ SiO}_2$.

Согласно вышеуказанной схеме шламы, отсева СТО и электролитная пена перерабатываются способами флотации и выжига. Из-за различия состава и размера фракций этих отходов, процессам их выжига и флотации предшествуют различные предварительные стадии. Шлам отмывается водой, осадок сгущается и направляется либо на флотацию, либо на сушку при температуре 220°C в течение 40 мин, а затем на выжиг. Отсев СТО и электролитная пена дробятся до размера частиц менее 1мм, обезжелезиваются и затем направляются на выжиг или флотацию.

Выжиг осуществляется во вращающейся печи при коэффициенте избытка воздуха 1,5-1,8 и температуре $720 - 780^{\circ}\text{C}$ в течение 20-30 минут.

Флотация осуществляется в двухкамерных флотомашинах с применением в качестве флотореагентов керосина ($600 - 800 \text{ г/т}$) и соснового масла ($250 - 300 \text{ г/т}$).

В обоих случаях получается криолит-глиноземный концентрат, содержащий более 60% масс. криолита, 25% масс. глинозема и менее 2% масс. углерода.

Способы флотации и выжига испытаны и внедрены на ТадАЗе.

Переработка отходов производства алюминия с местным минеральным сырьем

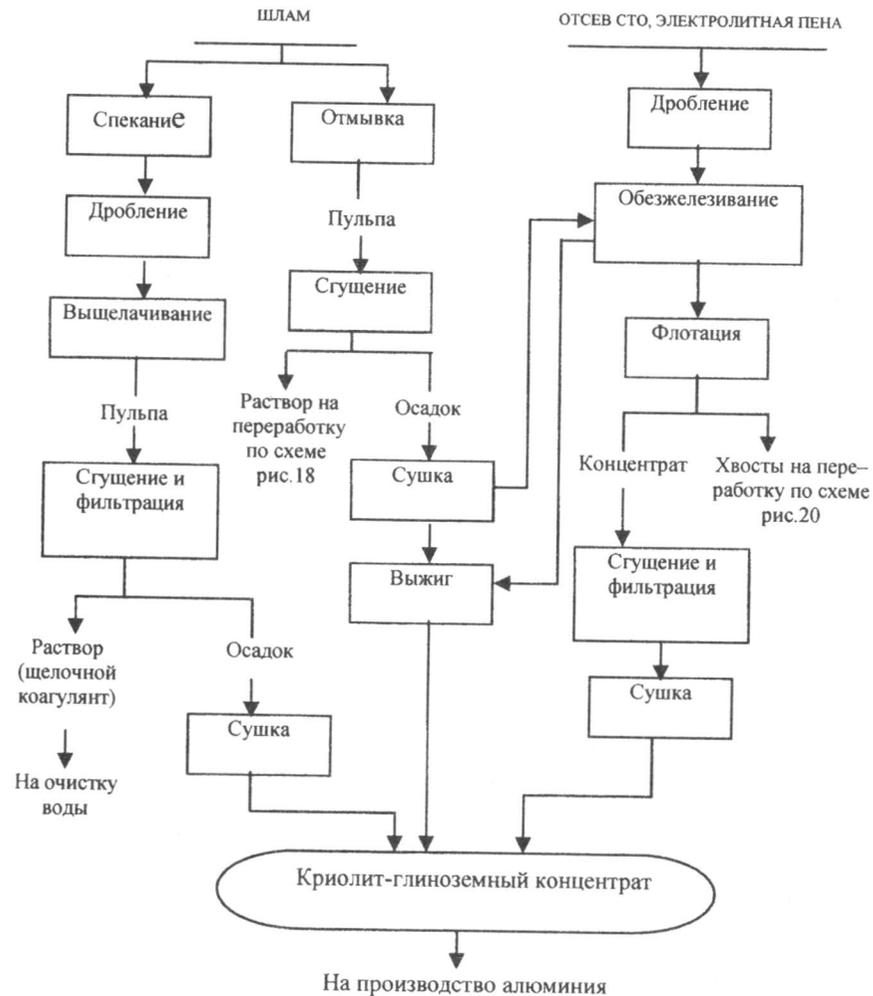


Рис. 19. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки твердых отходов производства алюминия.

С целью утилизации ледообразного осадка и хвостов флотации, а также использования местного алюминий- и фторсодержащего сырья был разработан способ получения КГК, принципиальная технологическая схема, которого представлена на рис. 20. Сущность способа заключается в следующем: измельченный ледообразный осадок, хвосты флотации смешивают с каолиновым сиаллитом Зиддинского месторождения или нефелиновым сиенитом Турпинского месторождения и флюоритом Такобского ГОКа при соотношении масс:

$$m_{\text{хв. фл.}} : m_{\text{лед.осадок}} : m_{\text{сиаллит}} : m_{\text{флюорит}} = 0,2:1,5 : 1,0 : 1,2;$$

$$m_{\text{хв. фл.}} : m_{\text{лед.осадок}} : m_{\text{сиенит}} : m_{\text{флюорит}} = 0,2:1,0 : 1,0 : 1,5.$$

Шихту спекают при температуре 900 – 1000⁰С в течение 40 мин, спек измельчают и выщелачивают раствором NaOH 50 – 70 г/л при 70 – 80⁰С и отношении 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 – 80⁰С до выпадения осадка гидроалюмосиликата натрия. Выпавший осадок отделяют и направляют на производство строительных материалов, а алюминат-фторидный раствор карбонизируют при 20 – 30⁰С барботированием через него СО₂. Пульпу сгущают и фильтруют, а содовый раствор каустифицируют известковым молоком и возвращают на выщелачивание спека. Осадок подвергают термообработке при 550 – 600⁰С в течение 1 – 2 часов. Полученный КГК, который содержит до 20 – 25 % масс. глинозема и 70 – 75 % масс. криолита, используют в производстве алюминия. Выход продукта из одной тонны шихты составляет 0,23 – 0,28 т КГК.

Способ испытан в опытно – промышленных условиях на научно-производственном предприятии (НПП) “Падида”.

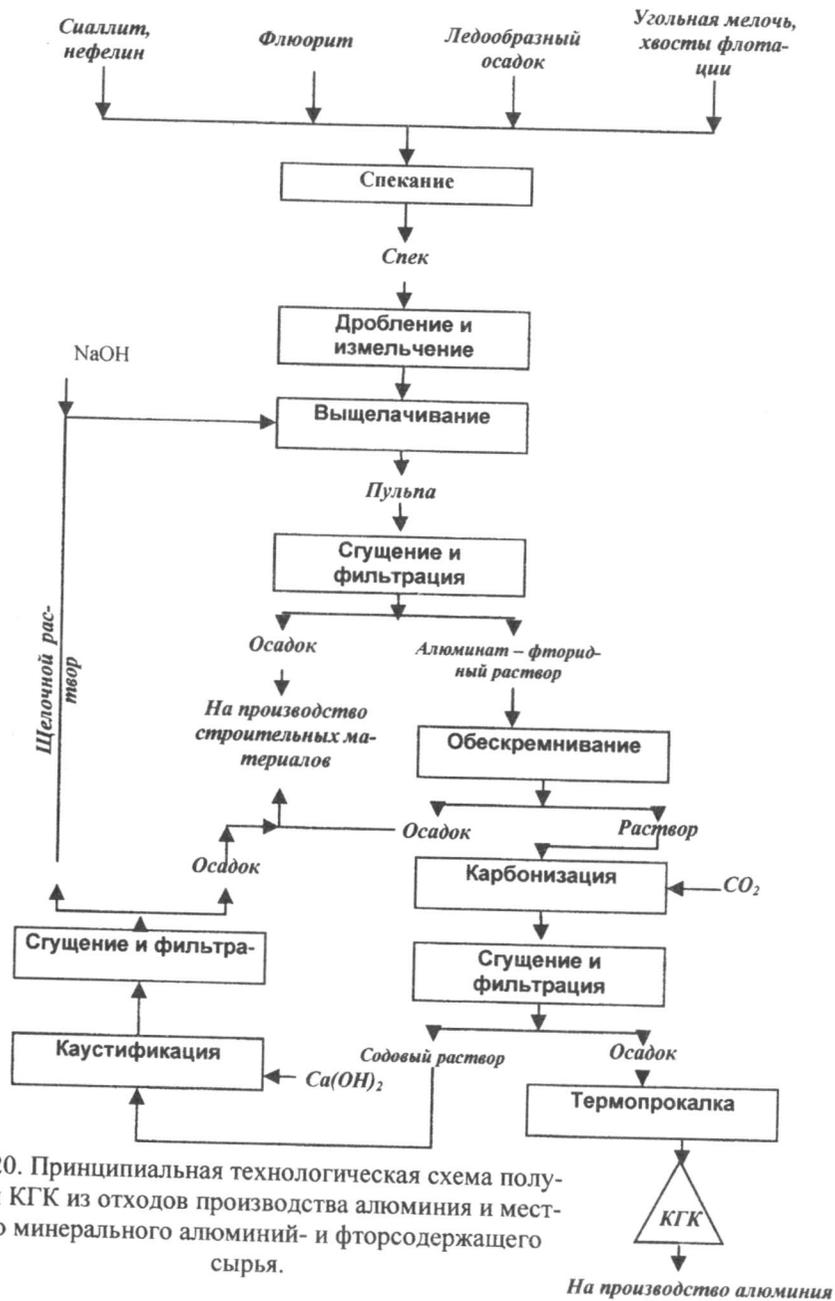


Рис. 20. Принципиальная технологическая схема получения КГК из отходов производства алюминия и местного минерального алюминий- и фторсодержащего сырья.

ВЫВОДЫ

1. Определен режим и изучен механизм процесса десульфатизации растворов шламовых полей за счет климатических условий региона, т.е. естественного упаривания раствора в летнее время и кристаллизации в осенне-зимний период ледообразного осадка, содержащего, % масс.: 75,0-84,0 Na_2SO_4 ; 10,0-15,0 NaF ; 4,0-8,0 Na_2CO_3 . Установлено, что осадок состоит из смешанных солей $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}$ и $2 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, а также NaF в различных процентных отношениях. Определена зависимость температуры кристаллизации от состава раствора и установлено, что процесс лимитируется кинетическими факторами ($E_{\text{акт}}=78,5$ кДж/моль).

Установлены оптимальные условия конверсии сульфатов в карбонаты по способу Леблана с использованием в качестве исходных материалов ледообразного осадка, хвостов флотации и известняка: соотношение $m_{\text{лед.ос.}}:m_{\text{хв.фл.}}:m_{\text{изв.}} = 1,0:0,25:1,7$; температура – 800°C , время – 2 часа. При этом степень конверсии достигает 90,7 %. Определена величина кажущейся энергии активации процесса (45,5 кДж/моль), которая свидетельствует о протекании конверсии в кинетической области.

2. Определен химический и фазовый состав твердых углерод-, фторсодержащих отходов ТадАЗа. Установлено, что при использовании в качестве собирателя керосина и вспенивателя – соснового масла, флотационный метод позволяет получать КГК с содержанием углерода менее 2 % масс. Показано, что трансформаторное, компрессорное и дизельное масла могут полностью или частично заменить керосин и сосновое масло при флотации этих отходов. Кинетические исследования процесса сушки флотационного КГК показали, что процесс лимитируется диффузионной стадией ($E = 35,5$ кДж/моль) и зависит от размера частиц. Установлено, что при температуре 200°C в течение 30 мин. достигается практически полное обезвоживание КГК (99,8 %). Изучены химический, магнитный и электромагнитный методы обезжелезивания исходных материалов и продуктов их переработки. Показано, что наиболее эффективным является мокрый электромагнитный метод, при котором степень обезжелезивания исходных материалов достигает 79,9 %.

Установлено, что при спекании неотмытого шлама при температуре 800-850⁰С, при постоянном доступе воздуха в течение 30-35 мин и дальнейшем выщелачивании измельченного спека водой при 80-85⁰С, при отношении Т : Ж = 1 : 4 в течение 60 мин, получается раствор, содержащий г/л: 20,0-25,0 Al₂O₃; 8,0-12,0 Na₂SO₄; 3,0-5,0 NaF; 18,0-25,0 Na₂O; 3,0-5,0 SiO₂; 0,5-1,0 Fe₂O₃, который может быть использован в качестве эффективного щелочного коагулянта, а осадок, содержащий, % масс.: 55,0-65,0 Na₃AlF₆; 18,0-25,0 Al₂O₃; 1,0-2,0 С; 1,6-1,9 NaF; 1,0-1,4 Fe₂O₃; 0,5-0,8 SiO₂ — в производстве алюминия.

Установлены оптимальные условия осуществления процесса выжигания: температура 720-760⁰С, продолжительность 20-30 минут. Исследование кинетики процесса показало, что в интервале температур 600-700⁰С процесс протекает в кинетической области (E_a=177,3 кДж/моль), а при 700-800⁰С в смешанной области, близкой к диффузионной (E_a= 38,8 кДж/моль).

3. Изучены основные переделы процесса совместной переработки ледообразного осадка и хвостов флотации с глиноземсодержащим (каолиновыми сиаллитами Зиддинского месторождения и нефелиновыми сиенитами Турпинского месторождения) и фторсодержащим сырьем (флюоритом Такобского ГОКа) Республики Таджикистан.

Установлено, что оптимальные показатели процесса спекания достигаются при следующих массовых соотношениях компонентов шихты:

$$m_{\text{хв.фл}} : m_{\text{лед.осадок}} : m_{\text{сиаллит}} : m_{\text{флюорит}} = 0,2:1,5 : 1,0 : 1,2;$$

$$m_{\text{хв.фл}} : m_{\text{лед.осадок}} : m_{\text{сиенит}} : m_{\text{флюорит}} = 0,2:1,0 : 1,0 : 1,5$$

и режимах:

а) для каолина: температура 980⁰С и продолжительность процесса 30 мин;

б) для нефелина: температура 900⁰С и время 30 мин.

При этом степень извлечения глинозема достигает: в первом случае 90,4 %, во втором – 89,5 %.

Химическим и рентгенофазовым методами анализа доказано наличие в составе спека кристаллических Na₂O · Al₂O₃; NaF; CaO · FeO · 2SiO₂; 2CaO · Al₂O₃ · SiO₂; а также аморфного Na₂O · SiO₂. Деривато-

графическим анализом доказано протекание процессов взаимодействия сульфата натрия с углеродом, дегидратации каолинита и сиенита с образованием Al₂O₃ · SiO₂ и частичное расплавление спека за счет присутствия в шихте фторидов.

Определена величина кажущейся энергии активации (97,8 кДж/моль), которая свидетельствует о протекании процесса спекания в кинетической области.

4. Установлены оптимальные режимы и изучена кинетика протекания процессов:

- выщелачивания спека: температура 80⁰С, отношение Т:Ж =1:5; концентрация раствора NaOH 70 г/л; продолжительность процесса 60 мин. При этом степень извлечения Al₂O₃ достигает 90,2 %. Величина кажущейся энергии активации (43,5 кДж/моль), свидетельствует о лимитировании процесса кинетическими факторами;

- обескреминивания алюминат-фторидного раствора: температура 70-80⁰С, время 2 - 3 часа. При этом содержание кремнезема в растворе снижалось до 0,2 г/л;

- карбонизации алюминат-фторидного раствора при барботировании через раствор углекислого газа: температура 25⁰С, длительность 30 мин. Степень извлечения полезных компонентов при этом достигает 91,2%. Рентгенофазовым и химическим анализами установлено, что осадок, выпавший при карбонизации содержит криолит и гидроксид алюминия в виде гидраргиллита. Величина кажущейся энергии активации (88,3 кДж/моль) свидетельствует о протекании процесса карбонизации в кинетической области;

- термопрокалки: температура 600⁰С, время 1 час. При этом степень обезвоживания криолит – гидраргиллитовой смеси достигает 99,3%. Дериватографические исследования процесса термопрокалки криолит – гидраргиллитовой смеси показали, что гидратная влага из состава гидраргиллита удаляется в два приема: в первом – при 240⁰С удаляются две молекулы воды, и он превращается в бемит, а во втором – при 510⁰С из бемита удаляется третья молекула воды и он превращается в γ - Al₂O₃. Дальнейшее повышение температуры сушки приводит

к переходу $u - Al_2O_3$ в $a - Al_2O_3$ при $750\text{ }^\circ\text{C}$. Величина кажущейся энергии активации процесса термопрокалки ($4,6\text{ кДж/моль}$) свидетельствует о его протекании в диффузионной области.

5. Разработаны способы переработки растворов шламовых полей и твердых фтор-, углеродсодержащих отходов производства алюминия, в том числе с местным алюминий-, фторсодержащим сырьем, которые позволяют получать содовый раствор для газоочистки, КГК для производства алюминия и щелочной коагулянт для очистки воды.

Способ получения КГК из отходов ТадАЗа и местного минерального сырья испытан в опытно - промышленном масштабе на НПП «Падида», а способы десульфатизации растворов шламовых полей, выжига и флотации твердых углерод-, фторсодержащих отходов производства алюминия испытаны в опытно - промышленном масштабе и внедрены на ТадАЗе.

**Основное содержание диссертации изложено
в следующих публикациях:**

1. Соколов Е.С., Зинченко З.А., Мирзоев М., Сафиев Х.С., Азизов Б.С. Пути утилизации отходов производства алюминия // Доклады АН РТ. - 1996. - т. 39, № 1-2. - С. 30-34.

2. Рузиев Д.Р., Азизов Б.С., Сафиев Х.С., Раджабов Ф. Магнитная сепарация углерод-криолитного отсева отходов производства алюминия // Доклады АН РТ. - 1996. - т. 39, № 1 - 2. - С.47 - 51.

3. Рузиев Д.Р., Раджабов Ф., Азизов Б.С., Сафиев Х.С. Сушка криолит - глиноземсодержащего концентрата, полученного из отходов алюминиевого производства // Доклады АН РТ. - 1996. - т. 39, №11-12. -С. 58-63.

4. Мирпочаев Х.А., Сафиев Х., Азизов Б.С., Гатина Р.Ф., Зинченко З.А., Мирсаидов У. Комплексная переработка шламового поля Таджикского алюминиевого завода / Материалы научной конференции, посвященной 50 - летию Института химии им. В.И. Никитина АН РТ (Тезисы докл.). - Душанбе, 1996. - С. 54.

5. Сафиев Х., Азизов Б.С., Мирпочаев Х.А., Раджабов Ф., Лангариева Д. Безфлотационная технология переработки некоторых производственных отходов Таджикского алюминиевого завода / Материалы научной конференции, посвященной 50 - летию Института химии им. В.И. Никитина АН РТ (Тезисы докл.). - Душанбе, 1996. - С. 86.

6. Сафиев Х., Азизов Б.С., Мирпочаев Х.А., Раджабов Ф., Гайдаенко Н.В. Конверсия сульфатсодержащих шламов отходящими производственными газами / Материалы научной конференции, посвященной 50 - летию Института химии им. В.И. Никитина АН РТ (Тезисы докл.). - Душанбе, 1996. - С. 87.

7. Сафиев Х.С., Аюбов Р.М., Азизов Б.С. Жидкое стекло из местных сырьевых материалов / Материалы научной конференции, посвященной 50 - летию Института химии им. В.И. Никитина АН РТ (Тезисы докл.). - Душанбе, 1996. - С. 88.

8. Мирсаидов У.М., Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р. Технологические основы комплексной переработки углерод- и фторсодержащих отходов алюминиевого производства / Материалы научной конференции, посвященной 50 - летию Института химии им. В.И. Никитина АН РТ (Тезисы докл.). - Душанбе, 1996. - С. 101.

9. Рузиев Д.Р., Раджабов Ф., Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Курохтин А. Технологические основы термической переработки шламов ТадАЗа / Материалы юбилейной научной конференции, посвященной 95 - летию со дня рождения академика В.Н. Никитина. - Душанбе, 1997.-С. 33.

10. Рузиев Д.Р., Азизов Б.С., Сафиев Х.С., Курохтин А. Исследование способов обезжелезивания углерод-, фторсодержащих отходов алюминиевого производства / Материалы юбилейной научной конференции, посвященной 95 - летию со дня рождения академика В.Н. Никитина. - Душанбе, 1997. - С. 34.

11. Зинченко З.А., Соколов Е.С., Раджабов Ф., Рузиев Д.Р., Азизов Б.С. Получение криолитоглиноземной смеси из углерод -, фторсодержащих отходов производства алюминия Деп. в НИИ Центре. - Душанбе, 1998. -№48 (1192). - 8с.

12. Зинченко З.А., Соколов Е.С., Рузиев Д.Р., Азизов Б.С. Получение криолитоглиноземной смеси из отсева свалки твердых отходов (СТО). Деп. в НИИ Центре. - Душанбе, 1998. - № 49 (1193). - 10с.

13. Раджабов Ф., Рузиев Д.Р., Азизов Б.С., Сафиев Х.С. Физико-химическое изучение криолит-, глиноземсодержащих отходов алюминиевого производства // Доклады АН РТ. - 1998. - т.41, № 1-2. - С.56-58.

14. Рузиев Д.Р., Раджабов Ф., Азизов Б.С., Сафиев Х.С. Физико-химические свойства компонентов шламового поля ТадАЗа / Материалы Международной научно-технической конференции посвященной 80-летию Сулейманова А.С. - Душанбе, 1988. - С. 68-69.

15. Азизов Б.С., Лангариева Д.С., Мирсаидов У.М., Рузиев Д.Р., Сафиев Х.С. Утилизация техногенных минеральных ресурсов отдельных промышленных предприятий Таджикистана / Тезисы докладов международной конференции "Горные регионы Центральной Азии. Проблемы устойчивого развития". - Душанбе, 1999. С.201.

16. Абдуллоев М.М., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Сафиев Х.С. Десульфатизация растворов шламовых полей алюминиевого производства / Материалы научно-теоретической конференции ТГНУ, посвященной 1100-летию государства Саманидов. - Душанбе, 1999. - С.60.

17. Абдуллоев М.М., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Конверсия сульфатов, осажденных из растворов шламового поля алюминиевого производства / Материалы научно-теоретической конференции ТГНУ, посвященной 1100-летию государства Саманидов. - Душанбе, 1999. - С.61.

18. Абдуллоев М.М., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Сафиев Х.С., Каюмов А. Технологические основы производства криолитоглиноземного концентрата из местных сырьевых материалов и отходов производства / Материалы юбилейной научно-практической конференции, посвященной 40-летию химического факультета ТГНУ и 65 - летию д.х.н., профессора Якубова Х.М., проблеме современной химической науки и образования. - Душанбе, 1999. - С. 24.

19. Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Хикматов М., Раджабов Ф., Абдуллоев М.М. Кинетика сгорания углерода в углерод-, фторсодержащих отходах алюминиевого производства // Доклады АН РТ. - 1999. - т.42, №1. - С. 52 - 55.

20. Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Раджабов Ф., Абдуллоев М.М. Десульфатизация раствора шламовых полей алюминиевого производства // Доклады АН РТ. - 1999. - т.42, № 2. - С. 46-49.

21. Азизов Б.С., Абдуллоев М.М., Сафиев Х.С., Рузиев Д.Р., Лангариева Д.С. Конверсия сульфатов, полученных из растворов шламовых полей производства алюминия // Доклады АН РТ. - 2000. - т. 43, №1. - С. 31-35.

22. Мирсаидов У.М., Азизов Б.С., Абдуллоев М.М., Сафиев Х.С., Рузиев Д.Р., Лангариева Д.С. Кинетика процесса получения кальцинированной соды // Доклады АН РТ. - 2000. - т. 43, № 1. - С. 35-39.

23. Мирсаидов У., Азизов Б.С., Сафиев Х.С., Рузиев Д.Р., Абдуллоев М.М. Комплексная переработка отходов алюминиевого производства / Международный конгресс (юбилейная научно - практическая конференция). Производство. Технология. Экология. (ПРОТЭК 2000). - Москва, 2000. - С. 449-455.

24. Мирсаидов У.М., Азизов Б.С., Абдуллоев М.М., Сафиев Х.С., Рузиев Д.Р., Мирпочаев Х.М. Комплексная переработка твердых и жидких отходов алюминиевого производства / Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 10-летию Технологического университета Таджикистана. - Душанбе, 2000. - С.115-126.

25. Курохтин А.Н., Азизов Б.С., Алиджанов Ф.Н., Валиев Ю.Я., Сафиев Х.С. Комплексная переработка и использование отходов производства алюминия и местного минерального сырья // Цветные металлы. - Москва, 2000. - № 3. - С. 88.

26. Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Абдуллоев М.М., Мирпочаев Х., Каюмов А. Физико-химические и технологические основы получения криолит - глиноземного концентрата из местных сырьевых материалов и отходов алюминиевого производства. Деп. в НИИ Центре. - Душанбе, 09.11.2000 г. - № 56 (1364). - 22с.

27. Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Лангариева Д.С., Каюмов А. Десульфатизация растворов шламовых полей алюминиевого производства / Сборник трудов Института предпринимательства и сервиса. - Душанбе, 2001. - № 6. - С. 133.

28. Азизов Б.С., Мирсаидов У., Сафиев Х.С. Получение щелочно-го коагулянта из отходов производства алюминия / Тезисы докладов Международной научно – практической конференции «Градоформирующие технологии XXI века». - Москва, 2001. - С. 155.

29. Азизов Б.С., Мирсаидов У., Сафиев Х.С., Рузиев Д.Р. Утилизация растворов шламовых полей алюминиевого производства / Сборник трудов Международной научно – практической конференции «Производство. Технология. Экология». - Москва, 2001. - С. 723-729.

30. Мирсаидов У., Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Лангариева Д. Технологические основы получения криолит–глиноземного концентрата из местных сырьевых материалов и отходов производства алюминия / Сборник трудов Международной научно – практической конференции «Производство. Технология. Экология». - Москва, 2001. - С. 760-763.

31. Мирсаидов У., Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Лангариева Д. Кинетика процесса спекания производства криолит – глиноземной смеси из отходов ТадАЗа и местного минерального сырья / Сборник трудов Международной научно – практической конференции «Производство. Технология. Экология». -Москва, 2001. -С. 764-766.

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

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

34. Мирсаидов У., Сафиев Х.С., Азизов Б.С. Научно – практические основы производства алюминия // «Фонус» Международный фонд культуры им. З. Шохида. - Душанбе, 2001. - № 3. - С. 19 – 24.

35. Мирсаидов У.М., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Лангариева Д.С., Хамидов Ф. Кинетика процесса выщелачивания получения КГС из от-

ходов ТадАЗа и местного минерального сырья // Докл. АН РТ. - 2001. - № 11-12. - С. 9-12.

36. Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Лангариева Д. Получение щелочного коагулянта и криолит – глиноземной смеси из отходов производства алюминия / Сборник трудов научно – практического семинара «Внедрение разработок ученых Таджикистана в промышленность». - Душанбе, 2001. - С. 90.

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

38. Мирсаидов У., Азизов Б.С., Сафиев Х.С., Рузиев Д.Р. Получение коагулянтов для очистки воды из отходов производства алюминия /Тезисы докладов Международной конференции «Водные ресурсы Центральной Азии и их рациональное использование». - Душанбе, 2001. – С. 114 -115.

39. Мирсаидов У., Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Зинченко З.А., Рузиев Д.Р. Утилизация алюминий и фторсодержащих отходов ТадАЗа. Информационный листок. НПИ Центр РТ. - Душанбе, 2001. - 4с.

40. Мирсаидов У., Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р. Физико-химические и технологические основы получения криолит – глиноземного концентрата из местных сырьевых материалов и отходов алюминиевого производства // Известия АН РТ. Отделение физико-математических, химических и геологических наук. - 2001. - №1. - С. 133 – 141.

41. Мирсаидов У., Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Лангариева Д. Кинетика процесса термопрокалки производства криолит-глиноземной смеси из отходов ТадАЗа и местного минерального сырья / Сборник трудов Технологического университета Таджикистана. - Душанбе, 2001. - № 7. – С. 153 - 158.

42. Мирсаидов У.М., Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Лангариева Д.С. Кинетика кристаллизаций смешанных солей из растворов

шламового поля ТадАЗа / Сборник трудов Технологического университета Таджикистана. - Душанбе, 2001. - № 7. – С. 158 - 167.

43. Эрматов А.Г., Мирсаидов У., Сафиев Х.С., Азизов Б.С. Утилизация отходов производства алюминия. Монография. - Душанбе: АН РТ. - 2001. – С. 62.

44. Мирсаидов У., Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р. Утилизация алюминий- и фторсодержащих отходов производства алюминия // Экология и промышленность России. - Москва, апрель 2002. – С. 10 - 11.

45. Мирсаидов У.М., Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р. Разработка и внедрение комплексной переработки отходов производства алюминия / Материалы республиканского семинара-совещания «Наука – производству». - Душанбе, 2002. - С. 10-12.

46. Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Лангариева Д.С. Осаждение сульфата натрия из растворов шламовых полей алюминиевого производства // Вестник Национального университета. - Душанбе, 2002. - №4. – С.31-36.

47. Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Лангариева Д.С. Кинетика термопрокалки криолит-гидрагиллитового осадка // Вестник Национального университета. - Душанбе, 2002. - №4. – С. 49 - 51.

48. Мирсаидов У.М., Сафиев Х.С., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р. Комплексная переработка отходов производства алюминия с местным минеральным сырьем // Цветные металлы. - Москва, 2003. - №2. - С.52-54.



Формат 60x90/16. Бумага фин.копир.
Гарнитура Times New Roman. Усл.п.л. 2,3. Заказ №9, Тираж 100 экз.
ПАО, НПИЦентр, 2003 г.
734042. г.Душанбе, ул.Айни, 14 а
