

2009-24

На правах рукописи

РАСУЛОВ ДИЛШОД ДЖАБОРОВИЧ

**КИСЛОТНОЕ И ХЛОРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ
АРГИЛЛИТОВ ТАДЖИКИСТАНА**

Специальность: 02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических наук



Душанбе – 2009

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Развитие народного хозяйства страны неразрывно связано с ростом потребления материально-сырьевых ресурсов, в том числе и глиноземного сырья для производства алюминия и его солей. Основным сырьем, на котором базируется алюминиевая промышленность, являются высококачественные бокситы. Однако растущая потребность в производстве алюминия и продуктов на его основе, с одной стороны, и некоторая ограниченность запасов бокситов, с другой, вызвали необходимость использования других видов глиноземсодержащего сырья. Сырьевая база алюминиевой, химической, керамической и стекольной промышленности значительно расширилась благодаря другим разведанным видам глиноземсодержащего сырья. К таким видам сырья относятся нефелины, глины, каолины, алуниты, аргиллиты, низкокачественные бокситы, запасы которых имеются в достаточно больших количествах и месторождения их повсеместно распространены. Несмотря на пониженное содержание глинозема, они содержат в своем составе помимо алюминия другие полезные компоненты. Поэтому промышленная переработка этих руд является вполне целесообразной, если её вести комплексным методом.

Получение алюминия и его солей из местных высококремнистых алюминиевых руд требует принципиально новых технологических разработок, где одним из важных этапов процесса переработки является разложение сырья с извлечением и выделением полезных его составляющих.

Разработка новых эффективных способов переработки низкокачественных высококремнистых алюминиевых руд, а также вскрытие сырья, с извлечением составляющих его оксидов и минералов представляет большой интерес. Приемлемость для дальнейшей обработки и установление химических реакций, протекающих на стадиях обработки аргиллитов хлорированием и разложение серной кислотой, является **актуальной задачей**.

Цель и задачи. Целью настоящей работы является исследование процессов разложения алюминийсодержащих руд - аргиллитов месторождений Зидды и Чашма-Санг Республики Таджикистан кислотным и хлорным способами с применением методов избирательного извлечения компонентов. Нахождение

Работа выполнена в лаборатории «Комплексной переработки минерального сырья и отходов» Института химии имени В.И.Никитина АН РТ и Агентстве по ядерной и радиационной безопасности АН Республики Таджикистан.

Научные руководители: академик АН РТ, доктор химических наук, профессор
Мирсаидов Ульмас Мирсаидович

кандидат технических наук
Маматов Эргаш Джумаевич

Официальные оппоненты: член-корр. АН РТ, доктор химических наук
Аминджанов Азизджон Алимович

кандидат технических наук
Обидов Фатхулло Убайдович

Ведущая организация: Таджикский национальный университет,
кафедра общей и неорганической химии

Защита состоится «11» февраля 2009 г. в 12⁰⁰ часов
на заседании диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2.
E-mail: gulchera@list.ru.

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

Автореферат разослан « 9 » января 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Касимова Г.Ф.

оптимальных условий разложения оксидов из состава аргиллитов, обеспечивающих селективное и максимальное извлечение его компонентов в зависимости от различных физико-химических свойств.

Основными задачами исследования являются:

- изучение физико-химических свойств исходных сырьевых материалов и конечных продуктов переработки сернокислотного разложения и хлорирования аргиллитов на основании РФА, ДТА и химического методов анализа;
- установление процессов разложения на стадии вскрытия аргиллитов, с избирательным извлечением его составляющих оксидов кислотным и хлорными способами;
- исследование кинетики процессов разложения переработки аргиллитов кислотным и хлорным способами.

Научная новизна работы.

Установлен химизм процессов получения сульфатов и хлоридов алюминия и железа кислотным и хлорным разложением аргиллитов месторождений Зидды и Чашма-Санг. Изучена кинетика процессов разложения оксидов алюминия и железа из аргиллитов. Разработаны принципиальные технологические схемы переработки аргиллитов кислотным и хлорным способами.

Практическая значимость работы. Результаты исследования могут быть использованы при разработке технологии переработки низкокачественных алюминиевых руд и получении широкого круга товарных продуктов из высококремнистых алюминийсодержащих руд кислотным и хлорным способами.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты физико-химических и минералогических исследований аргиллитов и продуктов их разложения серной кислотой и хлорированием;
- результаты кинетических исследований процессов кислотного разложения;
- результаты хлорирования аргиллитов месторождений Зидды и Чашма-Санг;
- результаты кинетических процессов хлорного разложения аргиллитов;
- разработка принципиальной технологической схемы переработки аргиллитов хлорным способом.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждались на ежегодных научных конференциях Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2000-2005 гг.); республиканском научно-практическом семинаре «Внедрение разработок ученых Таджикистана в промышленность» (Душанбе, 2001 г.); республиканской научно-практической конференции «Инновация – эффективный фактор связи науки с производством» (Душанбе, 2008 г.), а также Международной конференции «Устойчивое развитие горных территорий» (Владикавказ, 2007 г.).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 6 научных статей и тезис доклада.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и выводов, изложена на 102 страницах компьютерного набора, включает 4 таблицы, 25 рисунков, а также список литературы из 87 библиографических наименований.

1. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, отражены актуальность темы, научная и практическая ее значимость.

В первой главе рассматриваются имеющиеся в литературе данные о путях и способах переработки алюминийсодержащего сырья и на основании этого намечаются направления собственных исследований. Рассмотрены практические аспекты получения и использования солей алюминия и железа. На основе литературного обзора сделаны соответствующие заключения и обоснование по выбору темы диссертационной работы.

Вторая глава посвящена методике эксперимента, методам анализа и изучению химического и минералогического составов аргиллитов Зидды и Чашма-Санг, а также разложению аргиллитов серной кислотой.

В третьей главе изложены способы хлорирования аргиллитов Зидды и Чашма-Санг с последующей разработкой принципиальной технологической схемы переработки аргиллитов хлорным способом.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РАЗЛОЖЕНИЕ АРГИЛЛИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗИДДЫ И ЧАШМА-САНГ ТАДЖИКИСТАНА СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Минералогическая и физико-химическая характеристики аргиллитов месторождений Зидды и Чашма-Санг

Аргиллиты – это высококремнистые алюминийсодержащие породы, которые используются в различных отраслях народного хозяйства, в том числе как сорбент, огнеупорная глина, сырье для получения солей алюминия, железа и т.д.

К таким рудам можно отнести аргиллиты месторождения Зидды и Чашма-Санг.

Результаты объемного и пламенно-фотометрического анализа показывают, что в состав аргиллитов месторождения Чашма-Санг входят (%масс.):

Al_2O_3 – 31,6; Fe_2O_3 – 8,74; SiO_2 – 42,86; Na_2O – 0,1; K_2O – 2,95; CaO – 1,0; MgO – 1,0; п.п.п. – 10,5.

Минералогическими составляющими аргиллитовых пород являются: каолинит, кварц, гематит и др., которые подтверждены результатами РФА. Физико-химические исследования аргиллитовых пород месторождения Зидды показывают, что в состав этих пород входят минералы: кварц, каолинит, иллит, гетит. Химический анализ показал, что аргиллиты месторождения Зидды состоят из следующих оксидов (%масс.):

Al_2O_3 – 19,75; Fe_2O_3 – 4,99; SiO_2 – 60; Na_2O – 0,1; K_2O – 1,2; CaO – 1,0; MgO – 1,0; п.п.п. – 10.

Сернокислотное разложение аргиллитов месторождения Зидды

На рисунке 1.а и 1.б представлены рентгенограммы исходного и прокаленного аргиллита и снятого при температуре 500°C.

Установлено, что в состав аргиллитовых пород входят минералы: кварц, каолинит, иллит, гетит.

После прокаливания аргиллита остаются линии минералов кварца и иллита. Алюминий- и железосодержащие минералы – каолинит и гетит переходят в раствор. Очевидно, при прокаливании происходит термодеструкция этих минералов и перестройка кристаллической структуры α -модификаций в

растворимую форму, т.е. каолинит превращается в более легковоскрываемую форму - метакаолинит.

Для изучения технологии переработки аргиллитов использовали серную кислоту, которая является отходом производства АООТ «Таджикхимпром», которая используется в процессе сушки газообразного хлора, нейтрализуется известняком и выбрасывается в шламонакопители.

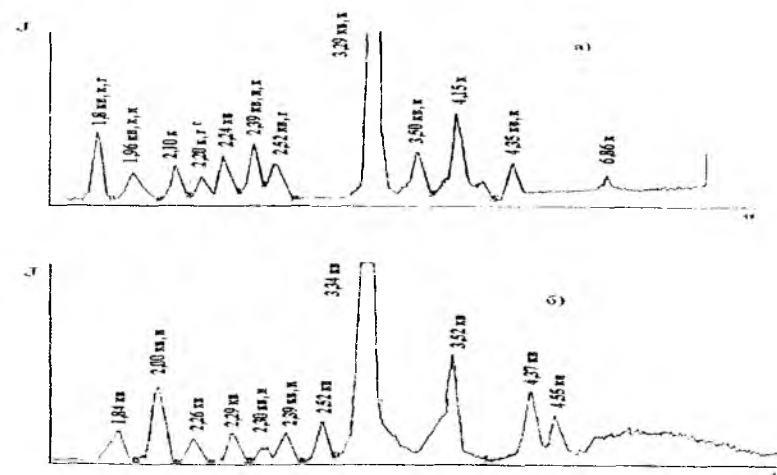


Рис.1. Рентгенограмма исходного аргиллита месторождения Зидды (а) и осадка после прокаливания при температуре 500°C и разложения 40%-ной H_2SO_4 (б): кв – кварц; к – каолинит; и – иллит; г – гетит.

На рис.2 приведена зависимость степени извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 из состава обожженной породы: от температуры (рис.2.а); продолжительности процесса (рис.2.б); от концентрации серной кислоты (рис.2.в).

Из рис.2.а видно, что с повышением температуры от 20 до 98°C извлечение Al_2O_3 и Fe_2O_3 возрастает и достигает максимума – 56% для Al_2O_3 при 98°C; и 92% для Fe_2O_3 при 98°C.

Зависимость степени извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 от продолжительности процесса сернокислотной обработки аргиллитов изучали в интервале от 15 до 60 мин (рис.2.б). С

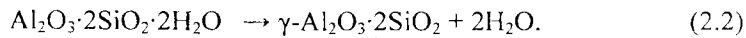
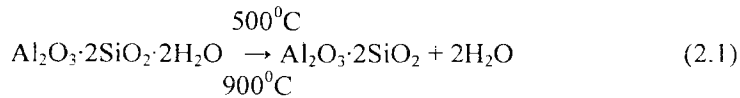
увеличением длительности процесса переработки до 60 мин при оптимальной температуре 98°C извлечение Fe₂O₃ возрастает от 88 до 92% , а Al₂O₃ – от 43 до 56% .

В следующей серии опытов изучалось влияние концентрации серной кислоты на разложение руды. Концентрация кислоты изменялась от 20 до 96,5% (рис.2.в), а неизменными факторами в данном процессе являлись: температура - 98°C, продолжительность процесса – 60 мин. С ростом концентрации кислоты от 20 до 40% степень извлечения компонентов возрастает, достигая максимального значения - 46-56% для Al₂O₃ и 90-92% для Fe₂O₃.

Влияние размеров частиц на извлечение полезных компонентов, входящих в состав аргиллитов, изучалось после фракционного разделения аргиллитов. При этом показано, что оптимальный размер обрабатываемого сырья для максимального извлечения компонентов - 0,1 мм.

Таким образом, в результате выполненных исследований найдены следующие условия разложения аргиллитов месторождения Зидды: температура обжига – 600°C; температура кислотного разложения – 90-95°C; продолжительность сернокислотной обработки – 60 мин; концентрация H₂SO₄ - 50-60% и размер частиц – 0,1 мм и менее.

Согласно результатам проведенных опытов, можно предположить следующие химические превращения аргиллитов при обжиге в интервале температур 500-900°C:



При температуре выше 500°C происходит удаление воды, и извлечение оксидов железа и алюминия возрастает. Оптимальными параметрами извлечения компонентов являются: температура обжига - 500-600°C; продолжительность обработки – 60 мин; температура процесса обработки серной кислотой – 95°C; концентрация серной кислоты – 50-60%; размер частиц после прокали и измельчения – менее 0,1 мм .

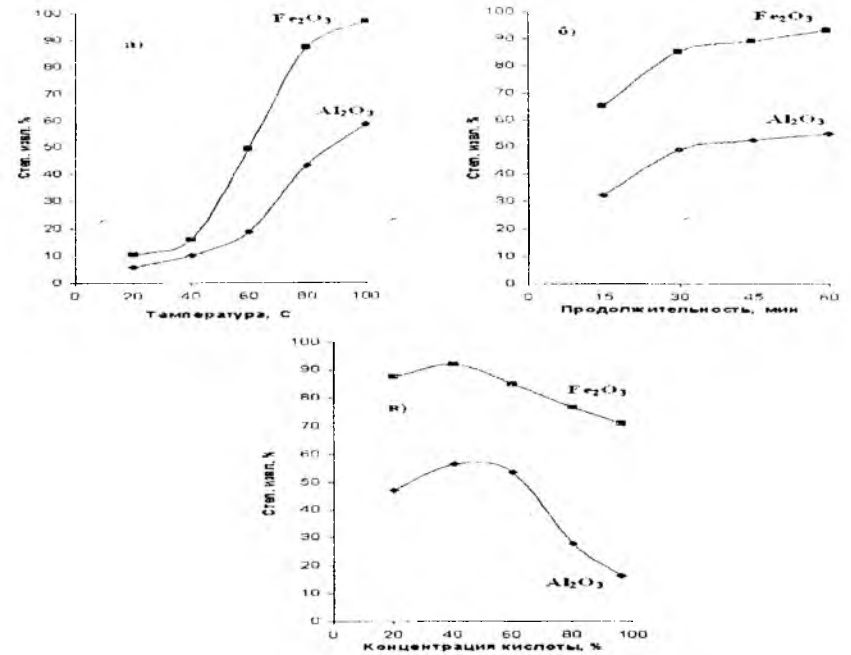


Рис.2. Зависимость степени извлечения Al₂O₃ и Fe₂O₃ в раствор от: температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации кислоты (в) при сернокислотном разложении аргиллитов месторождения Зидды.

Сернокислотное разложение предварительно обожженных аргиллитов Чашма-Санга

Основными составляющими аргиллитовых пород являются минералы: кварц, каолинит, гематит, которые подтверждаются данными рентгенофазового анализа (рис.3.а). РФА прокаленного аргиллита при температуре 600°C и остатка после кислотного разложения (60%-ной серной кислотой) при 98°C с продолжительностью процесса 1 час, приведен на рис.3.б. После разложения на рентгенограмме остатка (рис.3.б) остается только минерал кварц.

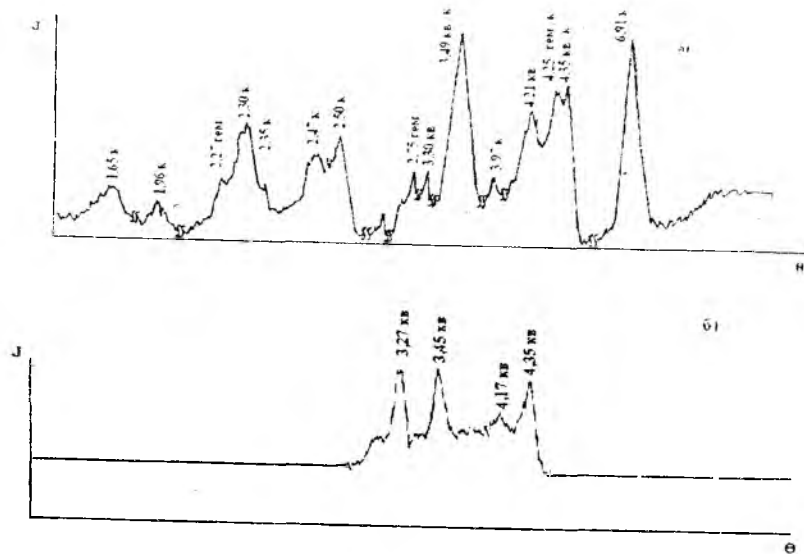


Рис.3. Рентгенограмма исходного аргиллита (а) и осадка после прокаливания при температуре 600°C и разложения 60%-ной H₂SO₄ (б) месторождения Чашма-Санг: кв – кварц, к – каолинит, г – гематит.

Исследовали влияние температуры, продолжительности процесса и концентрации кислоты на степень извлечения полезных компонентов.

Влияние температуры на вскрываемость компонентов изучали в интервале температур от 20 до 95°C, где неизменными факторами являлись: длительность обработки – 60 мин; концентрация кислоты – 50-60%; дозировка H₂SO₄ – 100% от стехиометрического количества.

При разложении исходных аргиллитов серной кислотой без предварительного обжига в изученном интервале изменения параметров степень извлечения оксида алюминия составляет 12-20%. С целью увеличения степени извлечения оксида алюминия было изучено разложение аргиллитов с последующим обжигом, где температура изменялась от 400 до 1000°C. Увеличение температуры обжига от 400 до 800°C приводит к увеличению

степени разложения аргиллитов. Это объясняется тем, что в состав аргиллитов входит минерал каолинит, который при определенных температурах обжига меняет кристаллическую структуру. Оптимальной температурой обжига является 600°C.

Нами изучена также степень разложения предварительно обожженных аргиллитов от влияния температуры, продолжительности процесса и концентрации серной кислоты.

Также была изучена зависимость степени извлечения оксидов алюминия и железа из состава обожженной породы от температуры, продолжительности процесса и концентрации серной кислоты (рис.4.).

Зависимость степени извлечения Al₂O₃ и Fe₂O₃ предварительно обожженных аргиллитов серной кислотой в интервале температур 20-98°C приведена на (рис.4.а). Из рисунка видно, что при 98°C максимальное извлечение Fe₂O₃ составляет 63%, а Al₂O₃ – 95%.

Зависимость степени извлечения оксидов алюминия и железа от продолжительности процесса сернокислотной обработки аргиллитов изучали в интервале времени от 15 до 60 мин. С увеличением длительности процесса переработки (60 мин) при оптимальной температуре извлечение Al₂O₃ возрастает до 94,78%, а Fe₂O₃ до 63,04% соответственно (рис.4.б). Для максимального извлечения компонентов достаточно часовая обработка исходного сырья.

Концентрация кислоты изменялась от 20 до 96,5% (рис.4.в). Неизменными факторами в данном процессе являлись: температура – 98°C; продолжительность процесса – 60 мин. С ростом концентрации кислоты от 40 до 60% степень извлечения компонентов возрастает, достигая максимального значения 87,7-94,7% для Al₂O₃ и 58,2-63,04% для Fe₂O₃ [85].

Влияние размера частиц на извлечение полезных компонентов, входящих в состав аргиллитов, изучалось после фракционного разделения аргиллитов. Показано, что оптимальной крупностью обрабатываемого сырья является 0,1 мм.

Таким образом, в результате выполненных исследований можно рекомендовать следующие условия процесса разложения аргиллитов: температура обжига – 600°C; температура кислотного разложения – 98°C; продолжительность разложения – 60 мин; концентрация серной кислоты – 60% и размер частиц – 0,1 мм и

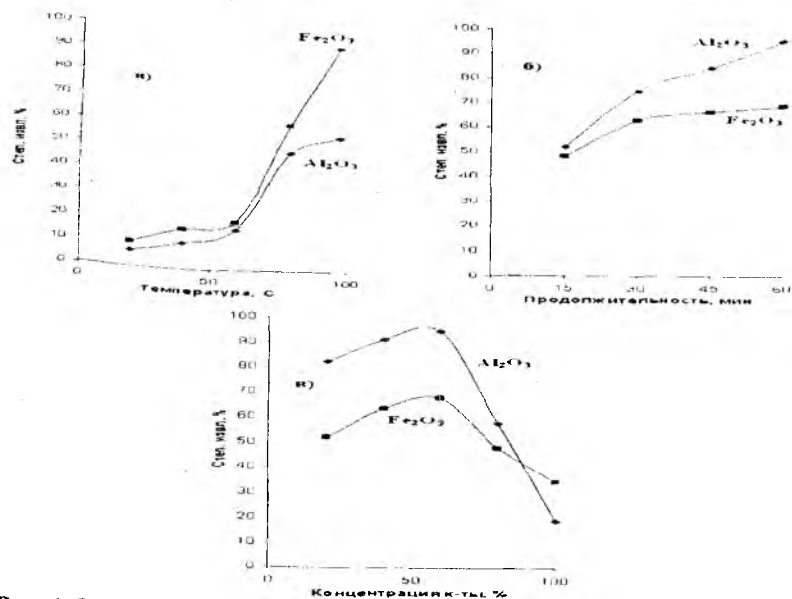


Рис.4. Зависимость степени извлечения Fe₂O₃ и Al₂O₃ в раствор от: температуры (а); продолжительности процесса (б) и концентрации кислоты (в) при сернокислотном разложении аргиллитов месторождения Чашма-Санг.

Кинетика сернокислотного разложения аргиллитов месторождения Зидды

Характер кинетических кривых (рис.5.а) при извлечении оксида алюминия указывает на то, что разложение аргиллита происходит также быстро в течение 1 часа, и достигается 48.1-56.7% извлечение при температуре 98°C. При 80°C за это время достигается 48%-ное извлечение.

Константы скорости разложения аргиллитов рассчитывали по кинетическому уравнению первого порядка. Построенные графики зависимости (рис.5.б) lg1/(1-α)·10 от времени представляют собой прямые линии, имеющие наклон 45-55 градусов.

Изменение константы скорости разложения аргиллитов Зиддинского месторождения серной кислотой от температуры

процесса подчиняется закону Аррениуса, что подтверждается прямолинейной зависимостью lgK_{ср} от 1/T·10³ (рис.6).

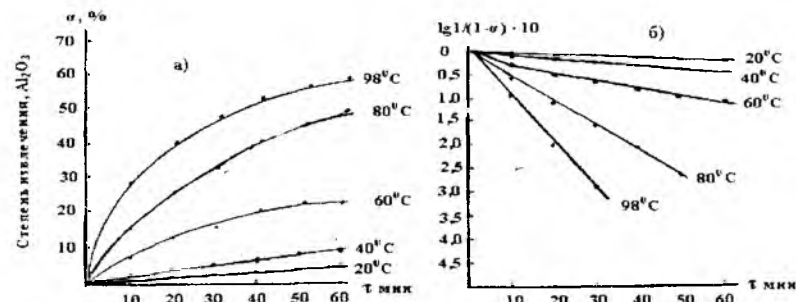


Рис.5. Зависимость степени извлечения Al₂O₃ от: продолжительности процесса разложения (а), зависимости lg1/(1-α)·10 от времени (б) аргиллитов месторождения Зидды.

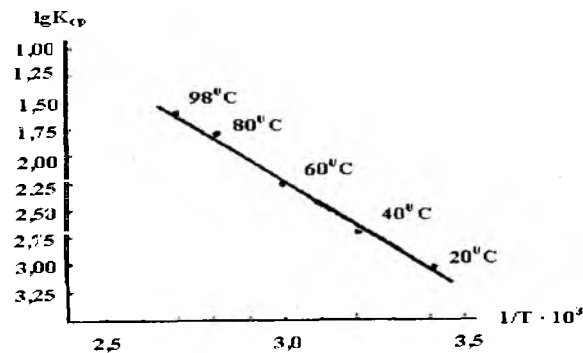


Рис.6. Зависимость lgK_{ср} от обратной абсолютной температуры 1/T·10³ при извлечении Al₂O₃ в раствор в результате обработки 40-60%-ной H₂SO₄ аргиллитов месторождения Зидды.

Кажущаяся энергия активации процесса разложения аргиллитов серной кислотой рассчитанная по уравнению Аррениуса составила 39,57 кДж/моль. Численное значение энергии активации свидетельствует о протекании процесса в смешанной, близкой к диффузионной области [85].

Кинетика сернокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг

Характер кинетических кривых (рис.7.а) разложения аргиллитов серной кислотой при извлечении в раствор оксида

алюминия указывает на то, что разложение аргиллита происходит в течение 1 часа, достигая извлечения 87.7-94.7% при температуре 98°C. При 80°C за это время достигается 63.4%-ное извлечение.

Константы скорости разложения аргиллитов рассчитывали по кинетическому уравнению первого порядка. Построенные графики зависимости (рис.7.б) $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени представляют собой прямые линии, имеющие наклон 55-65 градусов.

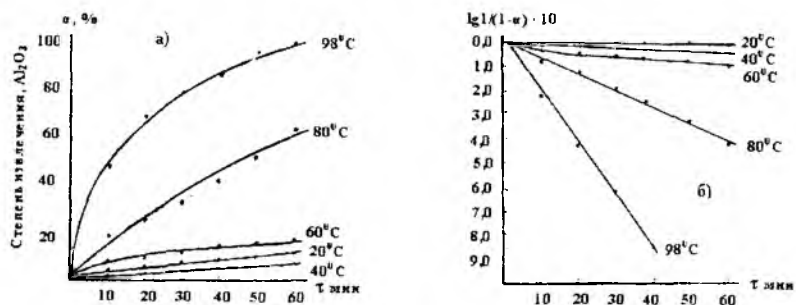


Рис.7. Зависимость степени извлечения Al₂O₃ от: продолжительности процесса разложения (а), зависимости $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени (б) в результате обработки 60%-ной H₂SO₄ аргиллитов месторождения Чашма-Санг.

Изменение константы скорости разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санга серной кислотой от температуры процесса подчиняется закону Аррениуса, что подтверждается прямолинейной зависимостью $\lg K_{cp}$ от $1/T \cdot 10^3$ (рис.8).

Кажущуюся энергию активации процесса разложения аргиллитов серной кислотой рассчитывали по уравнению Аррениуса, которая составила 48,98 кДж/моль. Численное значение энергии активации свидетельствует о протекании процесса в смешанной, близко к кинетической области.

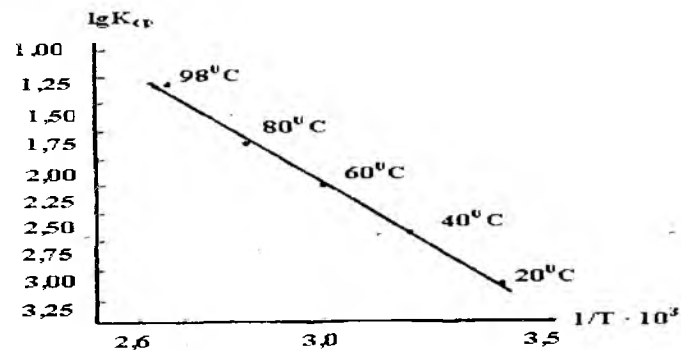


Рис.8. Зависимость $\lg K_{cp}$ от обратной абсолютной температуры $1/T \cdot 10^3$ при извлечении Al₂O₃ в раствор в результате обработки 60%-ной H₂SO₄ аргиллитов месторождения Чашма-Санг.

3. ХЛОРИРОВАНИЕ АРГИЛЛИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗИДЫ И ЧАШМА-САНГ ТАДЖИКИСТАНА

Хлорирование аргиллитов месторождения Зиды

Хлорный способ позволяет селективно выделить алюминий и железные соединения.

Хлорный метод переработки алюминийсодержащих руд состоит из следующих основных переделов: обезвоживание сырья и хлорирование, разделение полученной смеси хлоридов на отдельные продукты различными методами.

Метод хлорирования может дать высокий результат для получения солей алюминия и железа из аргиллитов Зидинского месторождения, а также обеспечить высокую степень извлечения оксидов алюминия и железа.

Результаты хлорирования приведены на рис.9

Влияние температуры на хлорирование оксидов, входящих в состав аргиллита месторождения Зиды исследовали в интервалах 100-1000°C при длительности процесса 120 мин (рис.9.а). Содержание восстановителя – активированного угля в шихте составил 40-50%. Максимальное извлечение оксида алюминия достигается при температуре 700-800°C и составляет 68.9%, а в некоторых опытах – до 69.6%. Следует отметить, что значительное влияние температуры на хлорируемость оксидов наблюдается в интервале 500-800°C. В этом интервале степень

хлорирования оксидов алюминия и железа возрастает от 13,9-59,8% и 25,8-94,9% соответственно.

Зависимость степени хлорирования оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 от продолжительности процесса хлорирования изучали в интервале от 20 до 120 мин (рис 9.б). С увеличением длительности процесса переработки до 120 мин при оптимальной температуре $750-800^{\circ}C$ извлечение оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 возрастает, достигая максимального значения 69,6% и 95,2% соответственно.

Содержание восстановителя в шихте изменялось от 2 до 100% (рис.9.в), а неизменными факторами в данном процессе являлись: температура – $800^{\circ}C$ и продолжительность процесса – 120 мин. Увеличение содержания восстановителя в шихте более 40-50% практически не изменяет степень извлечения оксидов.

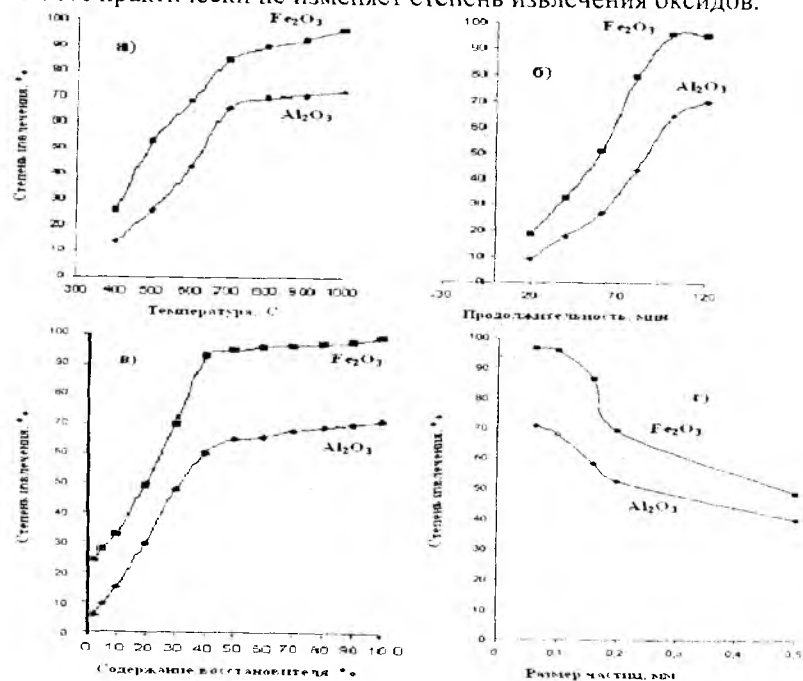


Рис.9. Зависимость хлорирования оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 месторождения Зидды от: температуры (а), продолжительности процесса хлорирования (б), содержания восстановителя (в) и размера частиц аргиллита (г).

Результаты проведенных опытов, где в качестве восстановителя были использованы угли Зиддинского и других месторождений Таджикистана, предварительно очищенных от сероорганических примесей путем прокаливании без доступа кислорода при температуре $350-400^{\circ}C$ показали, что они проявляют хорошую восстановительную способность в процессе хлорирования аргиллитов Зидды. Это исключает транспортировку угля (восстановителя) из-за рубежа и использования активированного угля.

Влияние крупности частиц на извлечение оксидов при хлорировании аргиллитов Зидды изучалось после фракционного разделения аргиллита. Хлорирование сырья проводили в присутствии 40-50% восстановителя (угля) при оптимальной температуре $750-800^{\circ}C$ в течение 120 мин. При этом степень извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 составляет 68,1 и 94,9% соответственно рис.9.г.

В следующей серии опытов изучали влияние количества подаваемого хлора на хлорируемость оксидов алюминия и железа, входящих в состав аргиллитов месторождения Зидды, которое изменялось от 2 до 15 мл/мин. Результаты хлорирования приведены на рис. 10.

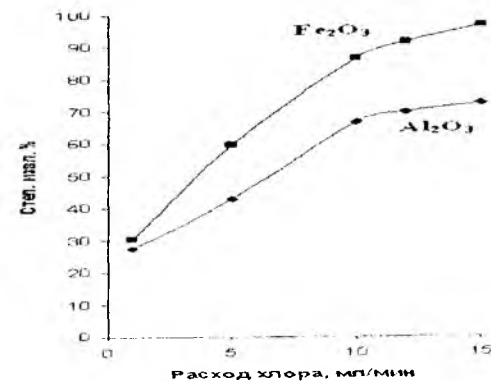


Рис.10. Зависимость степени извлечения оксида алюминия и железа от расхода хлора месторождения Зидды.

Как показывают результаты опытов, максимальное хлорирование оксидов наблюдается при расходе хлора 14-15 мл/мин или 7,8 гр. хлора в час для навески весом 5 гр. При этом степень извлечения оксидов достигает: Al_2O_3 – 72,6% и Fe_2O_3 – 96,5% соответственно.

Таким образом, в результате выполненных исследований можно рекомендовать следующие условия разложения аргиллита месторождения Зидды: температура обжига – 600°C; температура хлорирования – 700-800°C; продолжительность хлорирования аргиллита – 120 мин; содержание восстановителя в шихте – 40-50% и размер частиц – менее 0,1 мм.

Хлорирование аргиллитов месторождения Чашма-Санг

Результаты химического анализа аргиллитов месторождения Чашма-Санга показывают, что оксиды алюминия и железа составляют: Al_2O_3 -31,5%; Fe_2O_3 – 8,75% соответственно. Методика хлорирования аргиллитов месторождения Чашма-Санг аналогична методике хлорирования аргиллитов месторождения Зидды.

Влияние температуры на степень хлорирования оксидов, входящих в состав аргиллитов месторождения Чашма-Санг, изучали в пределах 400-1000°C, содержание восстановителя в шихте составляло 50%, размер частиц аргиллитов и угля был одинаков – 0,1 мм. Результаты опытов приведены на рис.11.а. Максимальная степень извлечения оксидов алюминия и железа достигает при температуре 1000°C: Al_2O_3 – 78,4% и Fe_2O_3 – 97,2%. Значительное влияние температуры на процесс хлорирования оксидов наблюдается в интервале 500-700°C.

Зависимость степени хлорирования оксидов алюминия и железа в зависимости от продолжительности хлорирования изучали в интервале от 20 до 120 мин (рис.11.б). Постоянными факторами этого процесса были: температура – 800°C, размер частиц – 0,1 мм и содержание восстановителя – 50%. В изученных интервалах продолжительности процесса степень извлечения оксидов увеличивается: оксид алюминия – от 11,6 до 76,8% и оксид железа – от 27,1 до 96,8%.

Влияние количества угля в шихте на хлорирование оксидов алюминия и железа из состава аргиллитов изучали при постоянной температуре. Содержание восстановителя в шихте изменялось от 5

до 60% (рис.11.в).

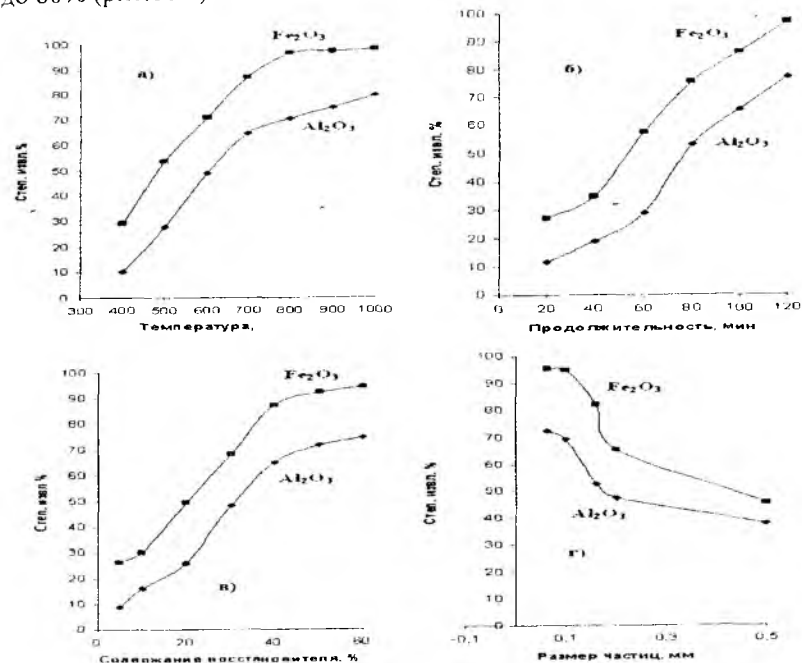


Рис.11. Зависимость хлорирования оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 месторождения Чашма-Санг от: температуры (а), продолжительности процесса хлорирования (б), содержания восстановителя (в) и размера частиц аргиллита (г).

Максимальная степень извлечения достигается при содержании угля в шихте 50-60% и составляет: Al_2O_3 - 71,7-74,6% и Fe_2O_3 – 92,3-94,7%. В процессе хлорирования использовали уголь Зиддинского месторождения, который проявил хорошую восстановительную способность.

Влияние размера частиц на степень хлорирования оксидов алюминия и железа изучали при температуре 800°C и продолжительности процесса 120 мин. Содержание восстановителя в шихте составляло 40-50%.

Как показывают результаты опытов, с уменьшением размера частиц от 0,5 до 0,063 мм, постепенно увеличивается степень извлечения оксидов, достигая максимального значения для

Al_2O_3 - 72,8% и Fe_2O_3 - 95,5% соответственно (рис.11.г).

Количество подаваемого хлора изменялось от 2 до 16 мл/мин. Результаты хлорирования приведены на рис. 12. Как показывают результаты опытов, максимальное хлорирование оксидов наблюдается при расходе хлора 12-13 мл/мин или 6,8 гр. хлора в час для навески весом 5 гр., где степень извлечения оксидов достигает: Al_2O_3 - 72,9-74,6% и Fe_2O_3 - 96,2-97,4%.

Исходя, из вышеизложенных результатов можно рекомендовать следующие условия для хлорирования аргиллитов месторождения Чашма-Санг: температура 700-750⁰С, продолжительность хлорирования оксидов - 100-20 мин; содержание восстановителя в шихте - 30-40% и размер частиц - 0,063 мм.

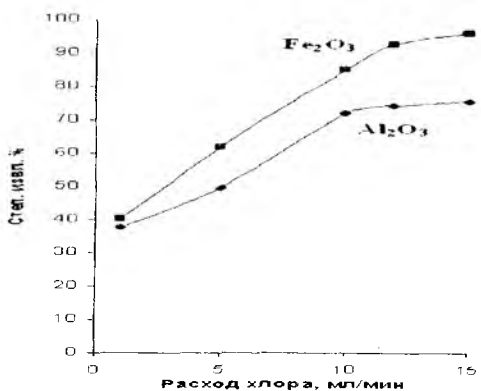


Рис.12. Зависимость степени извлечения оксида алюминия и железа от расхода хлора месторождения Чашма-Санг.

Кинетика хлорирования аргиллитов месторождения Зидды

Характер кинетических кривых (рис.13.а) хлорирования аргиллитов при извлечении оксида алюминия указывает на то, что разложение аргиллита происходит в течение 2 часов, достигая извлечения 94,8% при температуре 800⁰С. При 700⁰С за это время достигается 78,7%-ное извлечение.

Построенные графики зависимости (рис.13.б) $lg \frac{1}{1-\alpha} \cdot 10$ от времени представляют собой прямые линии.

Полученные экспериментальные точки при различных температурах удовлетворительно укладываются на прямую.

имеющей отрицательный наклон.

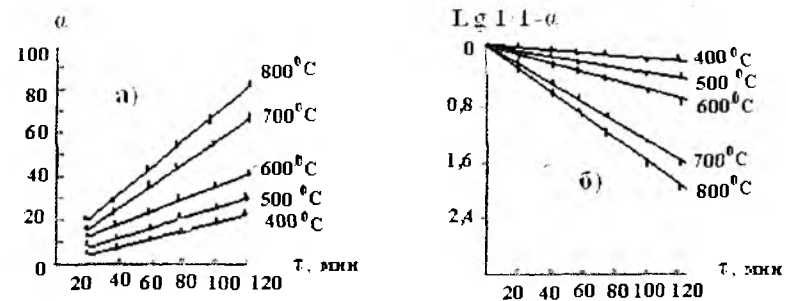


Рис. 13. Зависимость степени разложения оксида алюминия от времени (а) и $Lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (б) из состава аргиллита месторождения Зидды. Температура 800⁰С; продолжительность-120 мин; размер частиц - 0,1-0,063 мм; расход хлора - 14-15 мл/мин

Изменение константы скорости хлорирования аргиллитов от температуры подчиняется закону Аррениуса, что подтверждается прямолинейной зависимостью $lg K_{cp}$ от $1/T \cdot 10^3$ (рис.14). Для определения энергии активации строили график зависимости LgK от $(1/T \cdot 10)$. при этом получена прямая линия.

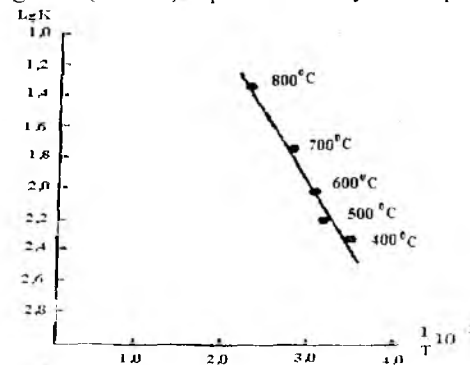


Рис. 14. Зависимость LgK от обратной абсолютной температуры при хлорировании аргиллитов месторождения Зидды.

Как видно из рис. 14, точки удовлетворительно укладываются на прямую линию Аррениуса, по наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации, равная при хлорировании 19,43 кДж/моль. Также по известным уравнениям была вычислена энергия активации E , численное значение которой совпадает со значением, найденным графическим методом. Численное значение энергии активации и зависимость скорости хлорирования свидетельствуют о его протекании в смешанной области. Проведенные исследования раскрывают механизм процессов хлорирования аргиллитов месторождения Зидды.

Кинетика хлорирования аргиллитов месторождения Чашма-Санг

Результаты опытов по кинетике хлорирования аргиллитов месторождения Чашма-Санг представлены на рис.15.а. Изменение степени извлечения оксида алюминия, входящего в состав аргиллита, от времени при температурах 600-800°C выражается прямолинейным характером хода кривой зависимости. Эти кинетические кривые хорошо описываются уравнением первого порядка.

Построив график зависимости $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (рис.15.б), получаем прямые, имеющие отрицательный наклон, равный $-\frac{K}{2,303}$.

На рис.16 приведена зависимость логарифма константы скорости хлорирования оксида алюминия от величины обратной абсолютной температуры. Для определения энергии активации строили график зависимости $\lg K$ от $(1/T \cdot 10^4)$, при этом получается прямая линия, точки удовлетворительно укладываются на прямую Аррениуса, по наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации, равная 48,37 кДж/моль.

Также по известным уравнениям была вычислена энергия активации E , численное значение которой совпадает со значением, найденным графическим методом. Численное значение энергии активации и зависимость скорости хлорирования свидетельствуют о его протекании в диффузионной области.

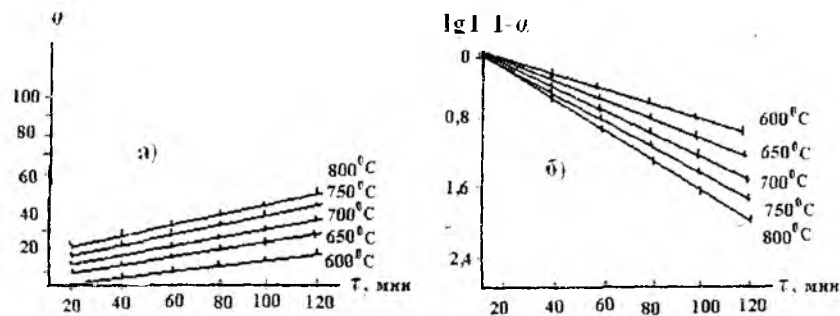


Рис.15. Зависимость степени хлорирования оксида алюминия от времени (а) и $\lg 1/1-\alpha$ от времени (б) из состава аргиллита месторождения Чашма-Санг. Температура - 800°C; продолжительность - 120 мин; размер частиц - 0,1-0,063 мм; расход хлора - 10-12 мл/мин.

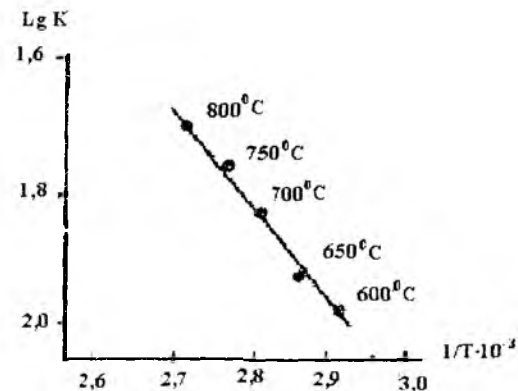


Рис. 16. Зависимость $Lg K$ от обратной абсолютной температуры при хлорировании аргиллитов месторождения Чашма-Санг.

Проведенные исследования показали, что с изменением крупности частиц аргиллитов в интервале 0,1-0,063 мм степень извлечения оксида железа равномерно возрастает (рис.11.г) в результате увеличения удельной поверхности реагирующих частиц с хлором. Зависимость скорости процесса хлорирования от размера частиц указывает на то, что процесс протекает в диффузионной области.

Принципиальная технологическая схема переработки аргиллитов месторождений Зидды и Чашма-Санг хлорным способом

В условиях нашей республики применение хлорной технологии переработки аргиллитов может дать значительный экономический эффект. Наличие большого количества хлора, попутно получаемого с каустической содой при электролизе хлорида натрия на АООТ «Таджикхимпром» делает перспективным налаживание технологического процесса переработки аргиллитов хлорным способом.

На основе проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема двухстадийной переработки аргиллитов месторождений Зидды и Чашма-Санг хлорным способом. Сущностью двухстадийной переработки является получение хлоридов железа и алюминия по отдельности при каждой стадии переработки. На рис.17 представлена принципиальная технологическая схема переработки руд хлорным способом. Предлагаются две стадии хлорирования: первая – без восстановителя, вторая – с восстановителем. В качестве восстановителя использовался уголь Зиддинского месторождения.

В первой стадии (без восстановителя) упрощается процесс хлорирования исходного сырья за счет исключения стадии предварительного смешивания сырья с твердым восстановителем и гранулирование полученной шихты. Во второй стадии предварительно готовится шихта, состоящая из обезжелезненного твердого остатка от первой стадии и угля, которая затем гранулируется и при оптимальных условиях хлорируется.

Отходящие газы после реакции хлорирования улавливаются двухступенчатым поглощением сначала 10%-ным раствором щелочи, затем 12-15%-ным раствором иодида калия. Количество хлора в поглотителях определяли объемным иодометрическим методом.

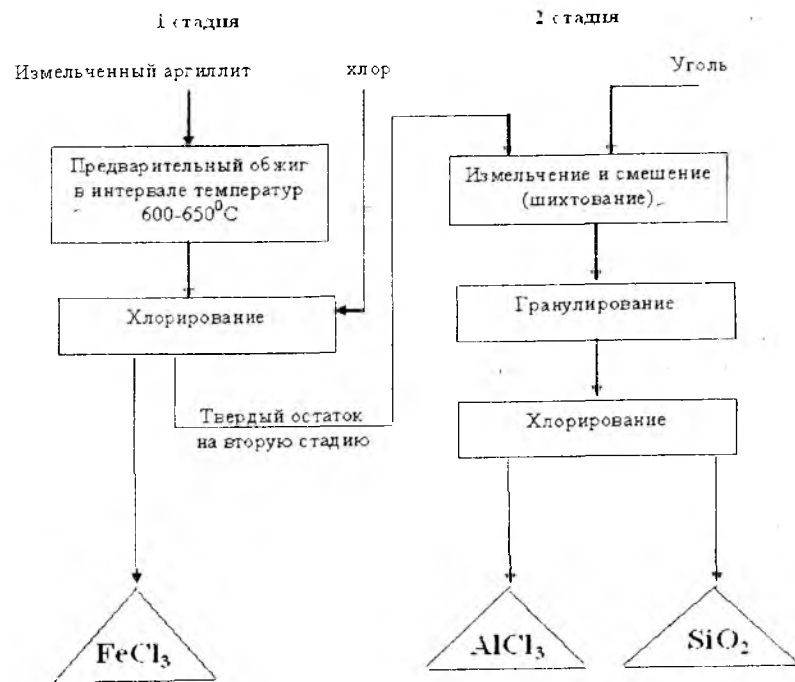


Рис.17. Принципиальная технологическая схема переработки аргиллитов хлорным способом.

Полученные хлориды железа на первой стадии хлорирования и хлорид алюминия – на второй стадии представляют большой практический интерес. По своему коагулирующему действию полученный продукт почти не уступает сернокислому алюминию, широко применяемому в практике водоочистки.

Оксид кремния, оставшийся после второй стадии, можно использовать в качестве сырья для получения жидкого стекла и других строительных материалов.

ВЫВОДЫ

1. Изучены физико-химические свойства исходных аргиллитов месторождений Зидды и Чашма-Санг.

2. Найденны оптимальные условия кислотного разложения и хлорирования алюминийсодержащего сырья - аргиллитов с получением смешанных солей алюминия и железа, а также смеси сульфатов алюминия и железа.
3. Изучена кинетика сернокислотного разложения аргиллитов месторождений Зидды и Чашма-Санг. Вычислена кажущаяся энергия активации процессов для Fe_2O_3 и Al_2O_3 . Численное значение энергии активации свидетельствует о протекании процессов в смешанной области, близко к кинетической областях.
4. Изучена кинетика хлорирования аргиллитов месторождений Зидды и Чашма-Санг. Вычисленная кажущаяся энергия активации процессов хлорирования оксида алюминия аргиллитов Зидды составляет 19,43 кДж/моль и аргиллитов Чашма-Санг – 48,37 кДж/моль.
5. Установлена зависимость удельной поверхности соприкосновения частиц аргиллита с газообразным хлором, а так же определен оптимальный расход хлора в процессе хлорирования.
6. Разработаны принципиальные технологические схемы комплексной переработки аргиллитов месторождений Зидды и Чашма-Санг сернокислотным и хлорным способами.

Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях:

1. Мирзоев Д.Х., Бобоев Х.Э., Пулатов М.С., Расулов Д.Д., Мирсаидов У.М. Кинетика сернокислотного разложения аргиллитов месторождения Зидды. // Докл. АН РТ, 2005, Т. 48, № 9-10, С. 95-98.
2. Мирзоев Б., Маматов Э.Д., Расулов Д.Д., Мирсаидов У.М. Хлорные способы получения соединений алюминия и железа из низкокачественных алюминийсодержащих руд. // Докл. АН РТ, 2005, Т. 48, № 9-10, С. 30-33.
3. Мирзоев Д.Х., Бобев Х.Э., Пулатов М.С., Расулов Д.Д., Мирсаидов У.М. Разработка технологии переработки аргиллитов. // Докл. АН РТ, 2006, Т. 49, № 8, С.741-745.
4. Мирзоев Д.Х., Бобоев Х.Э., Пулатов М.С., Мирсаидов У.М. Сернокислотное разложение зеленых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана // Докл. АН РТ – 2005. Т. XLVIII,

№7. – С.36-42.

5. Мирзоев Б., Маматов Э.Д., Расулов Д.Д., Сафиев Х.С., Мирсаидов У.М. Хлорные способы получения хлоридов алюминия и железа из низкокачественных алюминийсодержащих руд. // Материалы республиканской научно-практической конференции «Инновация- эффективный фактор связи науки с производством», 2007, С. 30-33.
6. Расулов Д.Д., Маматов Э.Д., Курбонов А.С., Мирсаидов У.М. Хлорирование аргиллитов месторождения Чашма – Санг // Докл. АН РТ, 2008, Т. 51, № 10, С. 754-758.
7. Расулов Д.Д., Маматов Э.Д., Курбонов А.С., Мирсаидов У.М. Хлорирование аргиллитов месторождения Зидды. Доклады АН РТ, 2008, Т. 51, № 11, С. 829-833.

Разрешено к печати 26.12.08 Сдано в печать 06.01.09

Бумага офсетная. Формат 60 x 84 1/16.

Печать офсетная.

**Заказ № 1. Тираж - 100 экз. Отпечатано в
типографии «Дониш», ул. Айни, 121, корп. 2**