

2009-54

На правах рукописи

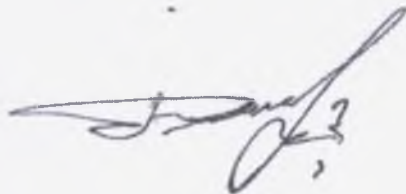
**Рузиев Джура Рахимназарович**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ  
ОСНОВЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ  
ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА  
И АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ**

**02.00.04 – Физическая химия**

***А В Т О Р Е Ф Е Р А Т***

**диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук**



**Душанбе – 2009**

Работа выполнена в лаборатории «Комплексная переработка минеральных ресурсов и отходов» Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан и в лаборатории «Минерально-сырьевые ресурсы и экологические проблемы» Института естественных наук Таджикского национального университета.

Научный консультант: доктор химических наук, профессор,  
член-корр. АН Республики Таджикистан  
**Сафиев Хайдар Сафиевич**

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
**Шарифов Абдумумин,**

доктор химических наук  
**Назаров Шамс Бораталиевич,**

доктор технических наук, профессор  
**Назаров Холмурод Марипович**

Ведущая организация: Государственный технологический университет – Московский институт стали и сплавов, кафедра «Металлургия цветных, редких и благородных металлов»

Защита состоится « 22 » апреля 2009 г. в 10<sup>00</sup> 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 « 16 » марта 2009 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Касымова Г.Ф.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Совершенствование существующих и новых наукоемких технологий способствует решению актуальной проблемы – переработке промышленных отходов производства алюминия и местного алюмофторсодержащего сырья, и снижению наносимого ущерба окружающей среде твердыми и газообразными отходами производства.

При этом важнейшими становятся вопросы создания безотходных производств на базе новых технологий, утилизации отходов производства, рационального ресурсообеспечения при росте дефицита природных ресурсов, эффективного их использования, в первую очередь путем вовлечения в производство вторичных ресурсов, образующихся в самом производстве.

Известно, что на территории Таджикского алюминиевого завода (ТадАЗа) складированы сотни тысяч тонн отходов, содержащих: углерод, глинозем, криолит, фториды, сульфат и карбонат натрия, а шламовые поля завода занимают значительные полезные площади и загрязняют окружающую среду региона.

Однако эти отходы содержат такие ценные сырьевые компоненты, как глинозем, криолит, сульфаты, карбонаты и фтористый натрий. Содержание в них примесей, в частности, сульфатов, карбонатов и углерода, не позволяет повторно использовать их в качестве возвратного сырья для производства алюминия.

Несмотря на наличие в Таджикистане значительных запасов глинозем- и фторсодержащего сырья, из-за отсутствия соответствующих производственных мощностей, до настоящего времени его переработка на сырье для завода не осуществляется.

Поэтому изучение физико-химических и технологических основ комплексной переработки отходов шламовых полей производства алюминия, в том числе с использованием местного алюмофторсодержащего сырья с получением глинозема и криолита, является актуальной задачей.

В представленной диссертации приведены результаты исследования свойств и состава отходов шламовых полей производства алюминия, разработанные и испытанные в лабораторных и опытно-промышленных условиях способы переработки отмытки шлама, выжигания отмытого шлама и получения криолит-глиноземного концентрата (КГК) из сульфатсодержащих осадков с глиноземсодержащими минералами (Зиддинского месторождения), угольной мелочью (коксопрокалочного производства завода) и фторсодержащим сырьем (флюорит Такобского горно-обогатительного комбината) Республики Таджикистан, а также приведены результаты исследования коагулирующих свойств щелочного коагулянта, полученного способом спекания шламов газоочистки.



Технология отмывки шлама от водорастворимых солей в опытно-промышленных условиях была апробирована и внедрена на существующем оборудовании участка флотации завода.

На технологической линии по выжигу углеродфторсодержащих отходов на Таджикском алюминиевом заводе налажено производство КГК в промышленном масштабе.

**Цель работы** заключается в исследовании физико-химических и технологических основ комплексной переработки отходов шламовых полей алюминиевого производства с использованием дешевого доступного алюмофторсодержащего сырья Республики Таджикистан и разработке безотходных технологий производства криолит-глиноземного концентрата, глинозема и других ценных компонентов из отходов алюминиевой промышленности и местного минерального сырья.

Для достижения поставленной цели необходимо решение *следующих задач:*

- установление основных физико-химических факторов, влияющих на зависимость степени извлечения  $Al_2O_3$  из шихты от массовой доли угля, сульфатсодержащих осадков, аргиллита и флюорита;
- выявление состава и свойств криолит-глиноземного концентрата, получаемого из местных алюмофторсодержащих минералов и отходов производства алюминия с использованием сухого и влажного воздуха;
- установление оптимальных физико-химических параметров процессов выщелачивания, обескремнивания и карбонизации алюминатно-фторидного раствора, а также термообработки криолит-гидраргиллитовой смеси на степень извлечения криолит-глиноземного концентрата;
- разработка технологии получения криолит-глиноземного концентрата из отходов ТадАЗа и местного минерального сырья с использованием сухого и влажного воздуха;
- изучение топографического, послонного, химического и минералогического состава шламового поля алюминиевой промышленности;
- установление основных факторов, влияющих на извлечение водорастворимых частей из шламовых полей в опытно-промышленных условиях;
- разработка технологической схемы переработки отмытого шлама методом выжига;
- изучение кинетики и механизма процессов, протекающих при получении алюмината натрия спекательным способом из шламовых полей отходов производства алюминия;
- изучение физико-химических свойств конечных продуктов комплексной переработки отходов алюминиевого производства и

местного минерального сырья.

**Научная новизна:** на основе экспериментально-теоретических исследований физико-химических свойств отходов шламовых полей разработана технология их комплексной переработки с местным алюмофторсодержащим минеральным сырьем;

- на основании кинетических исследований термических способов переработки установлены химические процессы, протекающие при образовании криолит-глиноземного концентрата и алюмината натрия из местного минерального сырья, а также из отходов алюминиевого производства;

- рассчитаны термодинамические параметры спекания шихты и проведено математическое моделирование технологического процесса;

- разработана технология получения криолит-глиноземного концентрата методом спекания отходов алюминиевого производства и местного минерального сырья;

- разработаны технологические схемы отмывки шлама, получения КГК методом выжига с получением алюмината натрия из шлама в опытно-промышленных условиях.

Способы разработок подтверждены 3 патентами изобретений.

**Практическая значимость работы** заключается в том, что на основе проведенных исследований разработана безотходная технология переработки шламовых полей алюминиевого производства и их комплексная переработка с местным алюмофторсодержащим минеральным сырьем с получением щелочного коагулянта и ценного сырья для производства алюминия - криолит-глиноземного концентрата.

На основе разработанного и запатентованного способа получения криолит-глиноземного концентрата из твердых отходов завода спроектирован и построен участок по его переработке методом выжига. Экономический эффект от внедрения технологической линии переработки отходов производства алюминия за 2003-2006 гг. составил 600 тыс. долларов США.

**Основные результаты, выносимые на защиту:**

- физико-химическое исследование состава и свойств спека, полученного с использованием местных алюмофторсодержащих минералов и отходов производства алюминия;
- результаты исследований выжига, спекания, выщелачивания, кинетики процессов, математического моделирования технологического процесса и термодинамические расчеты в процессе спекания;
- результаты физико-химических исследований состава и свойств твердых отходов, шламовых полей ТадАЗа и продуктов их переработки;
- результаты исследований отмывки водорастворимых частей шлама в опытно-промышленных условиях;
- результаты исследований процесса выжига отмытого шлама;



– опытно-промышленные испытания технологии получения КГК из отмытого шлама методом выжига, а также получения алюмината натрия.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на научно-практических конференциях «Наука - производству» (Душанбе, 2007); «Современная химическая наука и ее прикладные аспекты» (Душанбе, 2006); Международной конференции «Современное состояние водных ресурсов Таджикистана, проблемы и перспективы рационального использования» (Душанбе, 2003); республиканском семинаре «Наука производству» (Душанбе, 2002); Международной специализированной выставке и научно-технической конференции «ТЕХНОХИМИЯ – 2002» (Санкт-Петербург, 2002); Международной конференции «Водные ресурсы Центральной Азии и их рациональное использование» (Душанбе, 2001); научно-практическом семинаре «Внедрение разработок ученых Таджикистана в промышленность» (Душанбе, 2001); Международной научно-практической конференции «Производство-Технология-Экология», ПРОТЭК 2000, ПРОТЭК 2001 (Москва, 2000, 2001); Международной конференции «Горные регионы Центральной Азии» (Душанбе, 1999).

Отдельные результаты апробированы и внедрены на Таджикском алюминиевом заводе, что отражено в актах и совместных с заводом отчетах. Вышел цикл работ «Разработка научных основ и внедрение способов получения криолит-глиноземного концентрата из отходов производства алюминия и местного минерального сырья», удостоенный Государственной премии молодых ученых Республики Таджикистан им.Исмоила Сомони в области науки и техники за 2003 год.

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 28 статей, 8 тезисов докладов, 3 патента, 1 монография, в том числе 23 работы, рекомендованные ВАК Минобрнауки России.

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

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов и списка использованной литературы, включающего 208 наименований, и 35 страниц приложения. Общий объем диссертационной работы составляет 219 страниц компьютерного набора, из них: основной текст диссертации изложен на 184 страницах, включая 44 рисунка, 30 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

**В первой главе** диссертации приведен литературный и патентный обзор по способам утилизации отходов производства алюминия. Имеется большое число работ, посвященных этой проблеме, однако они не отражают комплексную переработку твердых отходов алюминиевого производства и освещают лишь отдельные аспекты переработки того или иного компонента из отходов производства. Недостаточно изучены теоретические основы переработки твердых отходов, их состав и физико-химические свойства. Не рассмотрены также механизмы, кинетика и термодинамика этих процессов, не описаны свойства вторичных продуктов и методы их препаративного получения в промышленном производстве. Большое внимание уделено вопросам усовершенствования существующих процессов и разработке новых перспективных способов получения соды из сульфата натрия.

Литературные сведения, относящиеся к переработке и утилизации отходов, их использованию в производстве криолит-глиноземного концентрата, крайне ограничены. Поэтому в работе поставлена задача анализа химического состава шламового поля, а также изучения физико-химических свойств и химического состава продуктов переработки шламового поля. Наряду с этим, обоснована целесообразность проведения исследований по получению криолит-глиноземной смеси из местных сырьевых материалов и отходов алюминиевого производства.

## ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ С АЛЮМОФТОРСОДЕРЖАЩИМ СЫРЬЕМ И ПОЛУЧЕНИЯ КРИОЛИТ-ГЛИНОЗЕМНОГО КОНЦЕНТРАТА

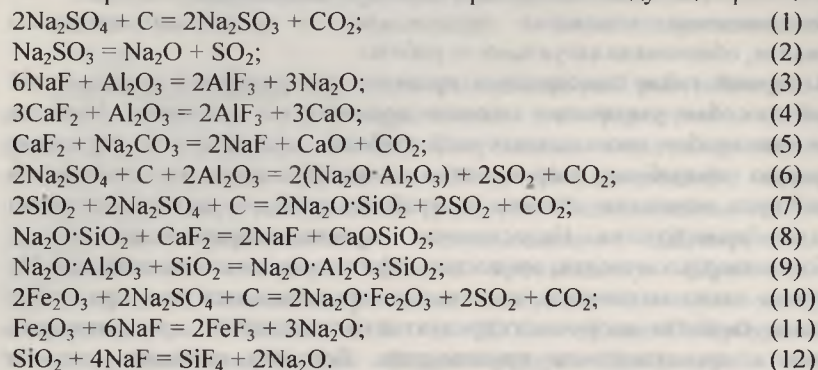
### 2.1. Термодинамические расчеты спекания шихты

С целью принципиальной оценки возможности протекания исследуемых процессов были проведены термодинамические расчеты возможных химических реакций, протекающих при спекательном способе получения криолит-глиноземного концентрата из местного алюмофторсодержащего сырья и отходов алюминиевого производства.

В качестве исходных материалов при спекании были использованы: сульфатсодержащий осадок, содержащий свыше 97 мас% двойной соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}$  (шайерит) и  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$  (буркеит), образующийся при упаривании и охлаждении растворов шламовых полей; арриллит Зиддинского месторождения - 19,75 мас%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; флюорит Такобского горно-обогатительного комбината - 92,0 мас%  $\text{CaF}_2$ ; угольная мелочь - 98,4 мас% коксoproкалочного производства ТадАЗа.



При спекании шихты возможно протекание следующих реакций:



Проводились исследования влияния температуры спекания шихты в интервале от 600 до 900°C. Поэтому было интересно рассчитать термодинамические характеристики для большинства вышеприведенных реакций.

Анализ проведенных термодинамических расчетов показал, что большинство реакций, протекающих при спекании шихты, могут быть осуществлены при температуре выше 600°C (873 K).

## 2.2. Состав шихты и режим процесса спекания

Для выявления оптимального режима процесса проводились исследования влияния температуры, продолжительности процесса спекания и массового соотношения компонентов в составе спека (рис.1).

Как видно (рис.1.а), максимальный выход  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (88,9%) достигается при температуре 900°C и продолжительности спекания 60 мин.

Экстремальный вид зависимости выхода  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от температуры объясняется тем, что при повышении температуры скорость взаимодействия веществ по реакциям (1-12) возрастает, а дальнейшее повышение температуры свыше 900°C приводит к снижению выхода  $\text{Al}_2\text{O}_3$  за счет реакций (6) и (9). Потеря алюминия объясняется образованием и возгонкой  $\text{AlF}_3$ , согласно уравнениям реакций (3) и (4).

Более низкая степень извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при продолжительности спекания более 70 мин (рис.1.б) объясняется тем, что при увеличении времени спекания алюминий, содержащийся в шихте, превращается в трудноизвлекаемую щелочную форму.

Зависимость степени извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от состава шихты при этих условиях можно представить следующим отношением масс (m) исходных материалов (рис.2.):

$$m_c : m_{\text{сульф.осад.}} : m_{\text{ариллит}} : m_{\text{флюорит}} = 0,20 : 1,0 : 1,0 : 1,2.$$

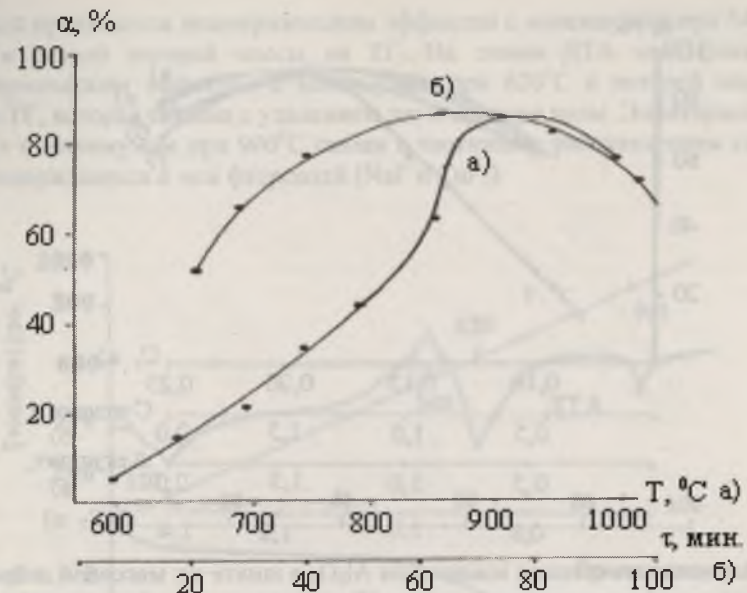


Рис.1. Зависимость степени извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от температуры (а) и продолжительности процесса спекания (б).

При избытке углерода  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  восстанавливается до  $\text{Na}_2\text{S}$ , который загрязняет алюминатный раствор и препятствует связыванию  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в алюминат (рис.2.а).

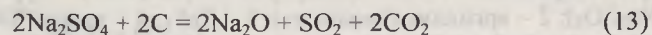
При избытке сульфатсодержащих осадков часть  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  не разлагается из-за нехватки восстановителя (рис.2.а, б).

Избыток  $\text{CaF}_2$  приводит к снижению степени извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и неполноте образования фторсолей (рис.2.г).

На рис.3 приведена рентгенограмма шихты и спека, полученного при оптимальных условиях.

Как видно из рентгенограммы спека (рис.3.б), основным компонентом является:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (алюминат натрия), что свидетельствует о довольно высокой степени образования этого соединения.

Дериватограмма шихты (рис.4) показывает, что при политермическом нагревании до температуры 120°C происходит удаление гигроскопической влаги (потеря массы на ТГ и эндотермический эффект на ДТА). Далее, при температуре 520°C, начинается процесс взаимодействия углерода с сульфатом натрия:





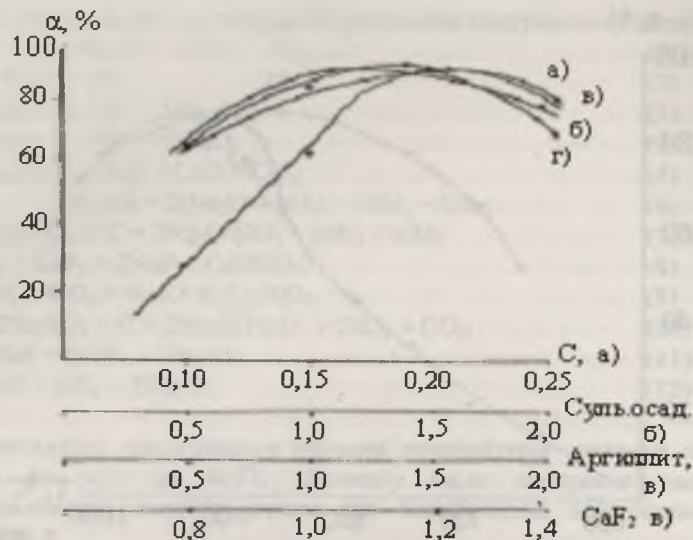


Рис.2. Зависимость степени извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в шихте от: массовой доли угля (а); сульфатсодержащего осадка (б); аргиллита (в) и флюорита (г).

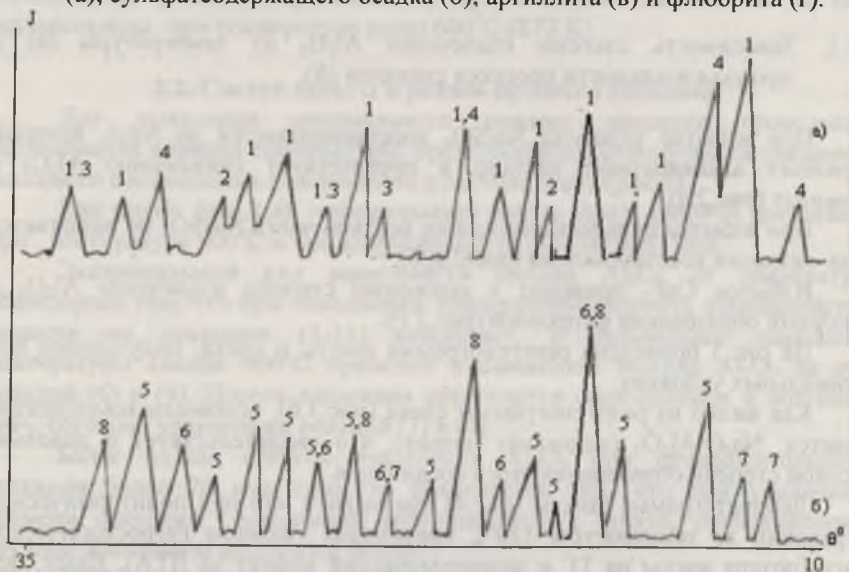


Рис.3. Рентгенограммы: а) шихты; б) спека, полученного при оптимальных условиях.

1 – сульфатсодержащий осадок (шайрерит  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}$ , буркеит  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ ); 2 – аргиллит (каолинит); 3 –  $\text{CaF}_2$ ; 4 – кварц ( $\text{SiO}_2$ ); 5 –  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ; 6 –  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ; 7 –  $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ; 8 –  $\text{NaF}$ .

который проявляется экзотермическим эффектом с максимумом при  $540^\circ\text{C}$  на ДТА и резкой потерей массы на ТГ. На линии ДТА это проявляется эндотермическим эффектом с минимумом при  $620^\circ\text{C}$  и потерей массы на линии ТГ, которая связана с удалением двух молекул воды. Эндотермический эффект с минимумом при  $900^\circ\text{C}$  связан с частичным расплавлением спека за счет содержащихся в нем фторсолей ( $\text{NaF}$  и  $\text{CaF}_2$ ).

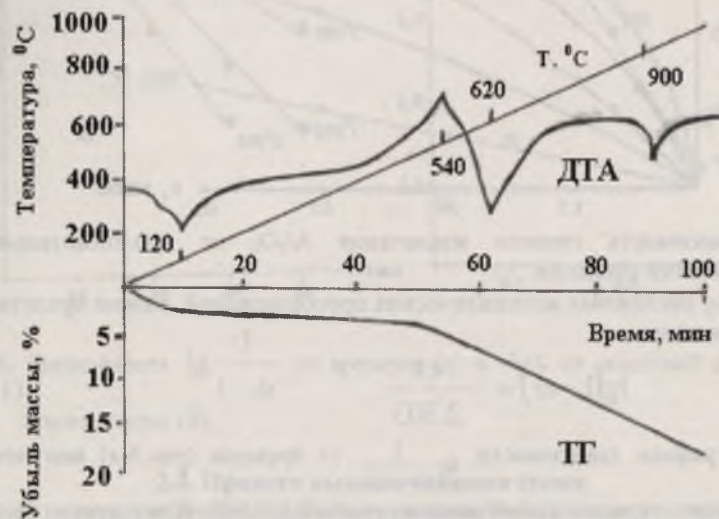


Рис. 4. Дериватограмма шихты оптимального состава.

### 2.3. Кинетика процесса спекания

Кинетику процесса спекания в изотермических условиях изучали с использованием муфельной печи. После выдержки образцов при заданной температуре в течение определенного времени, полученный спек измельчали до размера фракции менее 2 мм, затем выщелачивали по стандартной методике.

Результаты экспериментов, выполненных в изотермических условиях, приведены на рис.5.

С увеличением температуры степень извлечения глинозема резко возрастает. При продолжительности спекания (60 мин) в интервале температур  $700\text{--}900^\circ\text{C}$  степень извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  увеличивается от 29,5 до 88,5%. Кинетические кривые процесса спекания при температуре  $700^\circ\text{C}$  имеют прямолинейный характер, а выше  $800^\circ\text{C}$  – параболический. Кинетические кривые хорошо описываются уравнением первого порядка:

$$d\alpha/d\tau = k(1-\alpha) \quad (14)$$



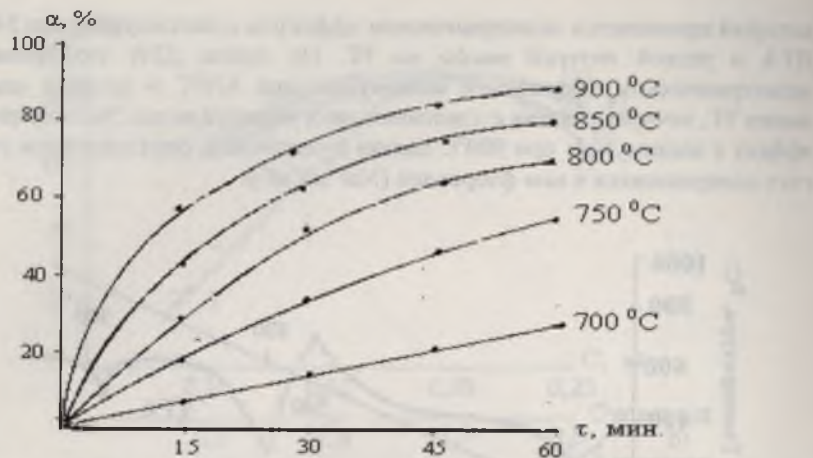


Рис.5. Зависимость степени извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от продолжительности процесса спекания.

После несложных математических преобразований можно представить уравнение в виде:

$$\lg(1-\alpha) = -\frac{k\tau}{2,303} \quad (15)$$

На графике зависимости  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени (рис.6.а) полученные прямые имеют отрицательный наклон, равный  $k/2,303$ . Кажущуюся энергию активации ( $E$ ) и предэкспоненциальный множитель  $k_0$  определяли графическим методом с использованием уравнения Аррениуса:

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (16)$$

или:

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E}{2,303RT} \quad (17)$$

На рис.6.б представлена зависимость логарифма константы скорости реакции от величины обратной абсолютной температуры. Как видно из рис.6.б, точки удовлетворительно укладываются на прямую Аррениуса. По наклону прямой была вычислена кажущаяся энергия активации ( $E$ ), которая составляет  $80,5 \text{ кДж/моль}$  и свидетельствует о протекании процесса спекания в кинетической области.

Проведенные исследования раскрывают механизм процесса спекания и являются основой для разработки технологии получения криолит-глиноземного концентрата из местного алюмофторсодержащего сырья и отходов алюминиевого производства.

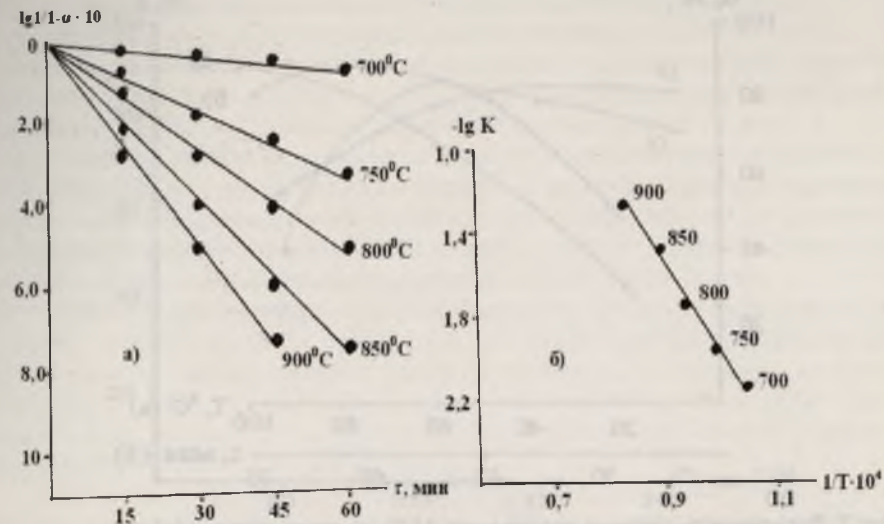


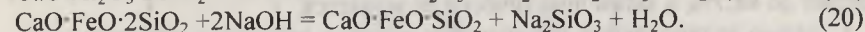
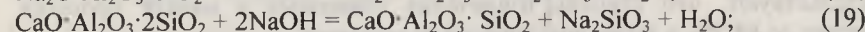
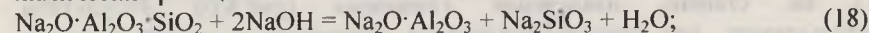
Рис.6. Зависимость  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени (а) и  $-\lg K$  от обратной абсолютной температуры (б).

#### 2.4. Процесс выщелачивания спека

В результате проведенных физико-химических исследований выявлено, что алюминатные спекы имеют сложный химический и фазовый состав. Основными составляющими соединениями являются:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ;  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ ;  $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2 \text{SiO}_2$  и  $\text{NaF}$ .

Спек, полученный при оптимальных условиях, дробился до размера частиц  $0,1-0,5 \text{ мм}$  и подвергался выщелачиванию раствором  $\text{NaOH}$ .

При выщелачивании спека возможно протекание следующих химических реакций:



В результате протекания реакции (18) происходит извлечение ценных компонентов (глинозема) в раствор. Степень извлечения компонентов, составляющих спек, зависит от многих факторов: химического состава и физических свойств спека, режима выщелачивания, аппаратной схемы выщелачивания и др.

Было изучено влияние температуры выщелачивания спека от  $20$  до  $95^\circ\text{C}$  (рис.7). С увеличением температуры степень извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в раствор увеличивается от  $32,6$  до  $88,5\%$  (рис.7.а).

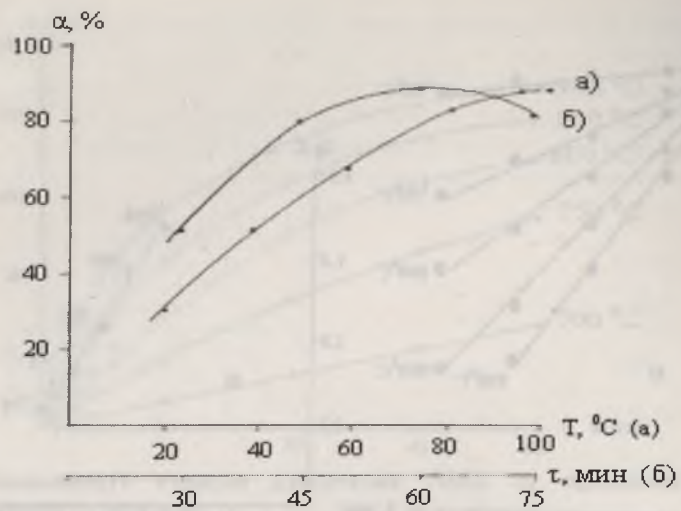


Рис.7. Зависимость степени извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от температуры (а) и продолжительности процесса выщелачивания (б).

С увеличением продолжительности выщелачивания спека до 60 мин степень извлечения глинозема возрастает до 88,7%, а затем снижается вследствие взаимодействия силиката натрия с другими компонентами.

На рис.8.а показано влияние концентрации  $\text{NaOH}$  на степень извлечения глинозема из твердого спека. Как видно, с ростом концентрации щелочи до 95-100 г/л степень извлечения глинозема возрастает до 88,6%. При дальнейшем увеличении концентрации щелочи степень извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из состава спека снижается вследствие увеличения вязкости пульпы, что в свою очередь приводит к уменьшению скорости диффузионного переноса к неразложившимся частицам спека.

Было изучено влияние отношения жидкости к твердой фазе в пульпе (Ж:Т) на степень извлечения глинозема (рис.8.б). Результаты свидетельствуют, что степень извлечения глинозема в начале процесса возрастает до 88,7%, а затем практически не меняется.

С целью установления изменений в составе процессов, протекающих при выщелачивании спека, был проведен рентгенофазовый анализ исходных веществ и конечных продуктов (рис.9).

На рентгенограмме спека (рис.9.а) четко проявляются линии  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$  и  $\text{NaF}$ . Отсутствие линий алюмината натрия в нерастворимом осадке свидетельствует о почти полном переходе алюмината натрия в раствор (рис.9.б). Результаты выщелачивания алюминатного спека полностью согласуются с результатами рентгенофазового анализа.

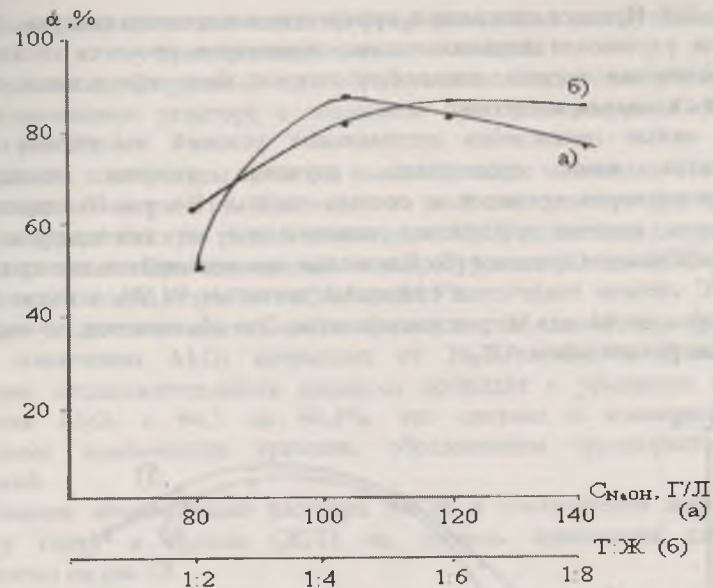


Рис.8. Зависимость степени извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от концентрации раствора  $\text{NaOH}$  (а) и соотношения Т:Ж процесса выщелачивания (б).

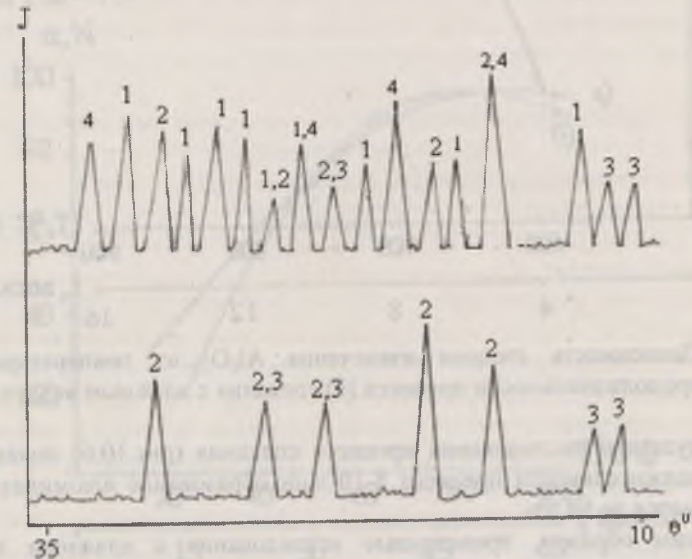


Рис.9. Рентгенограммы: а) спека, полученного при оптимальных условиях; б) твердого осадка после выщелачивания.  
1 -  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 -  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ; 3 -  $\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ; 4 -  $\text{NaF}$ .



### 2.5. Процесс спекания в присутствии влажного воздуха

Для улучшения технологических параметров процесса спекания, то есть увеличения выхода алюмината натрия, был использован процесс спекания с влажным воздухом.

С целью нахождения оптимальных условий извлечения ценных компонентов нами проводилось изучение влияния температуры, продолжительности процесса и состава шихты. На рис.10 представлена зависимость степени извлечения компонентов от температуры (а) и продолжительности процесса (б). Как видно, при повышении температуры до 750-800°C степень извлечения глинозема достигает 94,5%, а выше 800°C - образование алюмината натрия уменьшается. Это объясняется, по-видимому, частичным разложением  $AlF_3$ .

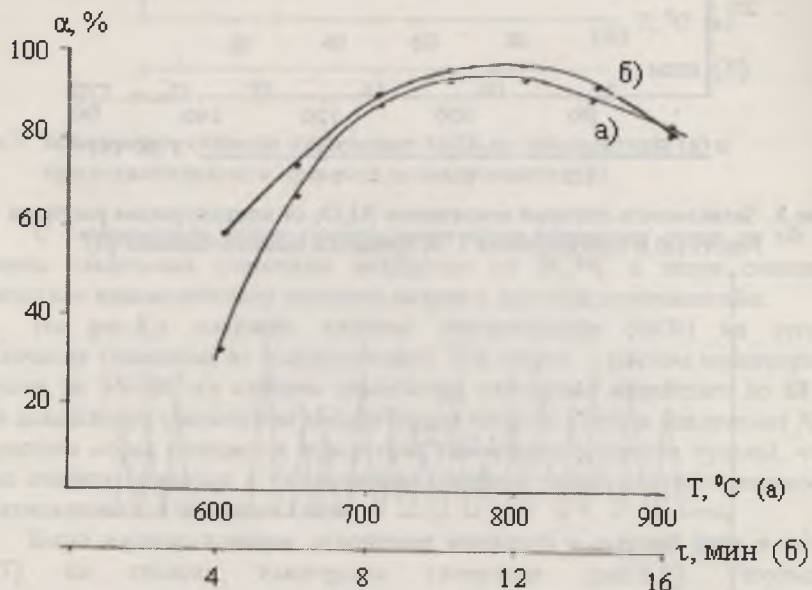


Рис.10. Зависимость степени извлечения  $Al_2O_3$  от температуры (а) и продолжительности процесса (б) спекания с влажным воздухом.

Результаты исследования процесса спекания (рис.10.б) показали, что при продолжительности процесса 8-10 мин образование алюмината натрия увеличивается до 94,6%.

Таким образом, проведенные исследования с влажным воздухом показали, что в отличие от сухого спекательного способа, данный способ является экономичным по времени и температуре процесса.

### 2.6. Выщелачивание алюминатно-фторидного спека, полученного с применением влажного воздуха

Алюминатно-фторидный спек обрабатывается щелочным раствором в термостатированном реакторе с мешалкой при температуре 20-80°C по реакциям (18-20).

Влияние температуры процесса выщелачивания на степень извлечения  $Al_2O_3$  приведено на рис.11.а. Как видно из рисунка, температура процесса обработки играет важную роль в извлечении  $Al_2O_3$  из состава алюминатно-фторидного спека. При повышении температуры от 20 до 80°C степень извлечения глинозема возрастает с 34,5 до 94,6%.

При увеличении длительности процесса с 15 до 45 мин (рис.11.б) степень извлечения  $Al_2O_3$  возрастает от 26,7 до 94,3%. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса приводит к убыванию степени извлечения  $Al_2O_3$  с 94,3 до 90,2%, что связано с взаимодействием извлеченных компонентов кремния, образованием труднорастворимых соединений.

Влияние концентрации раствора  $NaOH$  и соотношения жидкости к твердому спеку в пульпе (Ж:Т) на степень извлечения глинозема представлено на рис.12.

Полученные результаты свидетельствуют, что наибольшая степень извлечения  $Al_2O_3$  (94,3%) достигается при концентрации  $NaOH$  80 г/л и отношении Т:Ж = 1:5.

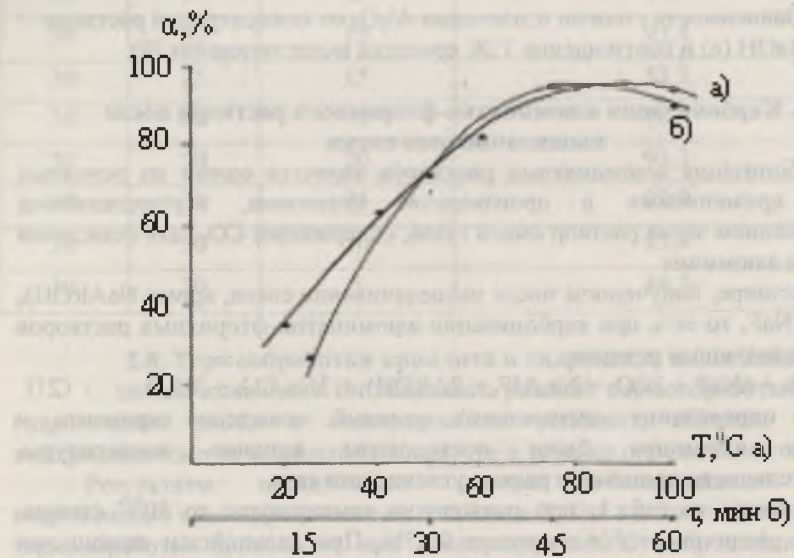


Рис.11. Зависимость степени извлечения  $Al_2O_3$  от температуры (а) и продолжительности процесса выщелачивания (б).



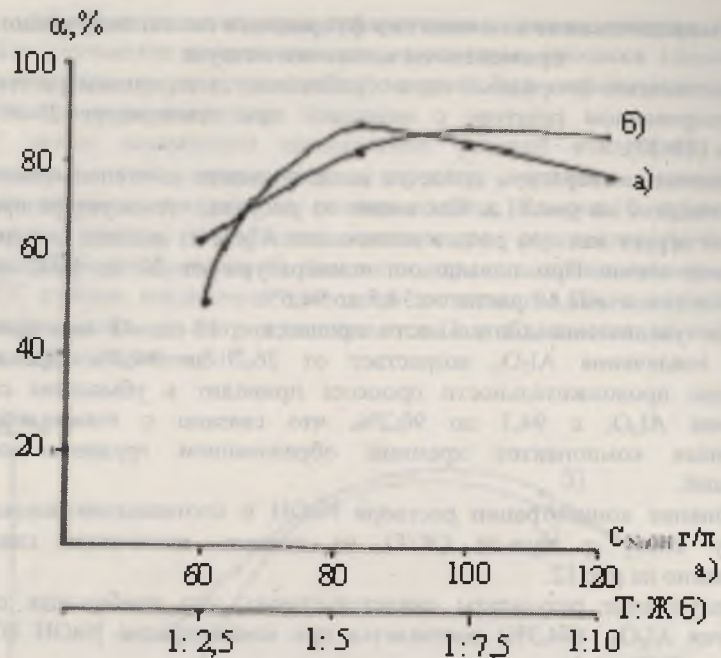
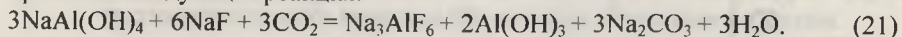


Рис. 12. Зависимость степени извлечения  $Al_2O_3$  от концентрации раствора NaOH (а) и соотношения Т:Ж процесса выщелачивания (б).

### 2.7. Карбонизация алюминатно-фторидного раствора после выщелачивания спека

Карбонизация алюминатных растворов является одним из основных методов, применяемых в производстве глинозема, осуществляемых барботированием через раствор смеси газов, содержащих  $CO_2$ , для осаждения гидроксида алюминия.

В растворе, полученном после выщелачивания спека, кроме  $NaAl(OH)_4$  имеется и  $NaF$ , то есть при карбонизации алюминатно-фторидных растворов протекает следующая реакция:



Для определения оптимальных условий осаждения криолита и гидроксида алюминия были исследованы влияние температуры, продолжительности процесса и расход углекислого газа.

Как видно из табл.1, при повышении температуры до  $30^\circ C$  степень осаждения увеличивается и достигает 93,5%. При дальнейшем повышении температуры степень осаждения криолит-гидроксида алюминия остается постоянной, что объясняется понижением растворимости  $CO_2$  и повышением растворимости гидроксида алюминия.

При исследовании продолжительности процесса и расхода газа выявлено, что максимальная степень осаждения криолита и гидроксида алюминия достигается (табл.1) в течение 30 мин при расходе газа 15 л/мин.

Результаты анализа показали, что путем карбонизации алюминатно-фторидного раствора можно получить смесь криолит-гидроксида алюминия.

Таблица 1

Зависимость степени осаждения криолита и гидроксида алюминия от температуры, продолжительности процесса и расхода углекислого газа при карбонизации

$t, ^\circ C$	$\tau$ , мин	Расход газа $CO_2$ , л/мин	Степень осаждения криолита и гидроксида алюминия, %
15	30	15	28,9
20	30	15	52,7
25	30	15	79,8
30	30	15	93,5
35	30	15	90,8
40	30	15	88,7
30	35	15	92,9
30	40	15	93,4
30	25	15	83,3
30	20	15	78,4
30	30	20	93,7
30	30	25	92,9
30	30	10	85,3
30	30	5	48,7

### 2.8. Термообработка криолита и гидроксида алюминия

С целью выявления оптимальных условий термообработки криолит-гидроксидной смеси в изотермических условиях, образцы продуктов выдерживались при заданной температуре в течение определенного времени.

Результаты исследования степени обезвоживания криолит-гидроксидной смеси представлены в таблице 2. Как видно из данных, полная термообработка происходит при температуре  $600^\circ C$  и продолжительности процесса 45 мин, где степень обезвоживания составляет 99,5%.

На основании исследований процесса термообработки гидроксида алюминия было установлено, что при кальцинации гидраргиллита



$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  или  $Al(OH)_3$ , гидратная влага удаляется в два приема: при  $240^\circ C$  и  $510^\circ C$ . В первом случае из гидроксида удаляются две молекулы воды, и он превращается в моногидрат (бемит).

При  $510^\circ C$  удаляется третья молекула воды, и моногидрат переходит в  $\gamma-Al_2O_3$ .

Таблица 2

Значение степени обезвоживания криолит-гидроксидной смеси

$t, ^\circ C$	$\tau$ , мин	Степень обезвоживания $\alpha$ , %
100	45	43,8
200	45	61,2
300	45	78,2
400	45	86,5
500	45	94,9
600	45	99,5
700	45	99,4
600	15	32,7
600	30	78,6
600	60	99,6

Таким образом, при температуре выше  $600^\circ C$  получается безводный глинозем.

### ГЛАВА III. СПЕКАТЕЛЬНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНАТА НАТРИЯ И КРИОЛИТ-ГЛИНОЗЕМНОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

#### 3.1. Состав исходных материалов. Выбор состава шихты и режима спекания

Для утилизации промышленных отходов ТадАЗа разработан способ получения щелочного коагулянта из шлама газоочистки.

Сущность этого способа заключается в высокотемпературном спекании шлама и выщелачивании алюмината натрия из спека.

Целью данной работы являлось установление оптимальных режимов и химизма протекания этих процессов. Топологический анализ состава шламового поля, проведенный на основе забора 48 проб из 8 точек шламового поля на глубине от 0 до 100 см, показал, что содержание компонентов в шламе сильно колеблется. Так, содержание водорастворимых солей в нем может изменяться от 5 до 40 мас%.

Исходя из этого, для проведения исследований была взята проба, содержащая 30 мас% водорастворимых солей. Содержание этих солей в

шламе варьировалось добавками сульфатсодержащего осадка, который выпадал из раствора шламового поля при его выпаривании и охлаждении. В зависимости от состава исходного раствора осадок содержал, мас%:  $75,0-84,0 Na_2SO_4$ ;  $3,5-15,0 NaF$ .

С целью увеличения содержания алюмината натрия в спеке было исследовано влияние температуры, продолжительности процесса и содержания водорастворимых солей в шламе на выход алюмината натрия. Результаты исследований представлены на рис.13.

Как видно из рис.13, максимальный выход алюмината натрия (98,9%) достигается при следующем режиме: температура -  $950^\circ C$ ; продолжительность процесса - 180 минут и содержание водорастворимых солей в шламе - 30 мас%.

При этом степень образования алюмината натрия составляет 98,9%. При уменьшении содержания водорастворимых солей в шламе ниже 30 мас%, из-за дефицита  $Na_2SO_4$ ,  $Na_2CO_3$  и  $NaHCO_3$ , и при увеличении содержания этих солей, из-за дефицита по  $Na_3AlF_6$  и  $Al_2O_3$ , выход алюмината будет снижаться (рис.4.в).

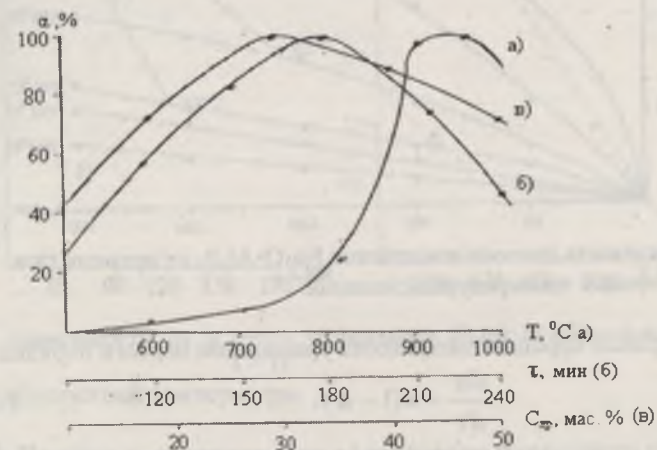


Рис.13. Влияние: а - температуры; б - продолжительности спекания и в - содержания водорастворимых солей в шламе на выход алюмината натрия в спеке.

#### 3.2. Кинетика спекания шлама

В качестве исходного вещества в экспериментах использовали шлам газоочистки с содержанием водорастворимых солей 30 мас% примерно следующего химического состава, мас%:

$Al_2O_3 - 9,4$ ;  $Na_3AlF_6 - 37,2$ ;  $Na_2SO_4 - 21,6$ ;  $C - 22,3$ ;  $NaF - 3,4$ ;  $Na_2CO_3 - 4,9$ ;  $Fe_2O_3 - 0,7$ ;  $SiO_2 - 0,3$ .



Кинетика процесса при оптимальном составе шихты ( $C_{в.р.} - 30\%$ ) в интервале температур  $700-950^{\circ}\text{C}$  исследовалась в изотермических условиях с выдержкой шихты в муфельной печи в течение 60-180 мин и последующим выщелачиванием водой в термостатированном реакторе.

Как видно из рис.14, с увеличением температуры и времени спекания степень извлечения алюмината натрия возрастает, кинетические кривые до  $800^{\circ}\text{C}$  имеют практически прямолинейный характер, а при  $850^{\circ}\text{C}$  вначале прямолинейный, затем – параболический.

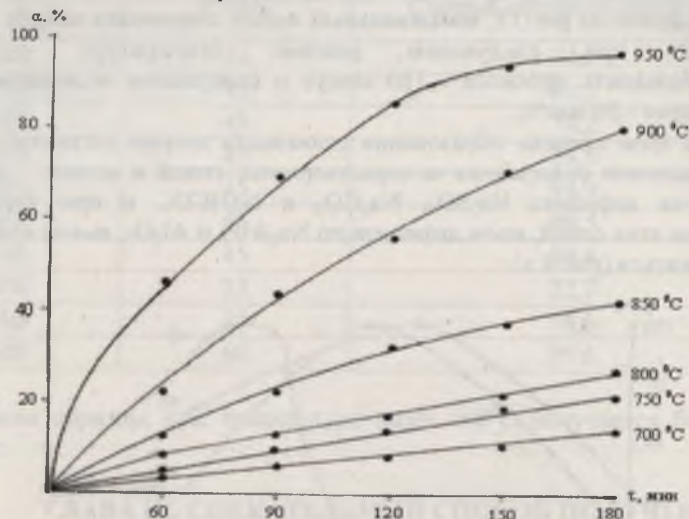


Рис.14. Зависимость степени извлечения  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  от времени при различных температурах спекания.

Эти кривые хорошо описываются уравнением первого порядка:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \kappa(1 - \alpha), \quad (22)$$

На графике зависимости  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени (рис.15а) полученные прямые имеют отрицательный наклон, равный  $k/2,303$ .

Кажущаяся энергия активации ( $E$ ) и предэкспоненциальный множитель  $K_0$  были определены графическим методом с использованием уравнения Аррениуса:

$$\kappa = \kappa_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

или  $\lg \kappa = \lg \kappa_0 - \frac{E}{2,303RT}, \quad (23)$

Если представить зависимость логарифма средних значений констант скоростей от обратной температуры, то на графике точки укладываются на одну прямую (рис.15.б). Рассчитанная по уравнению Аррениуса кажущаяся энергия активации составила  $114,64$  кДж/моль, которая свидетельствует о протекании процесса спекания шлама в кинетической области.

Проведенные исследования раскрывают механизм протекания процесса спекания и дают возможность выбора рационального режима получения алюмината натрия из шламовых полей алюминиевого производства.

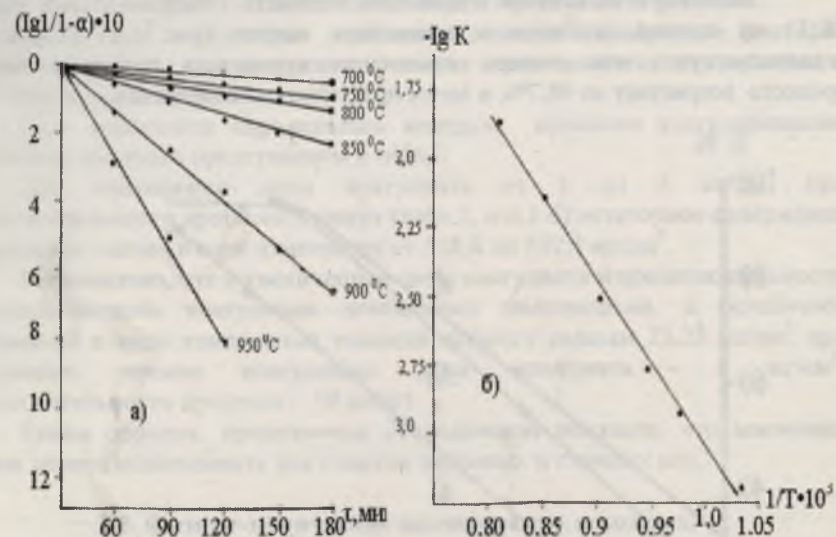


Рис.15. Зависимости: а)  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени; б)  $\lg \kappa$  от обратной абсолютной температуры.

### 3.3. Процесс выщелачивания алюминатно-фторидного спека

В результате проведенных физико-химических исследований выявлено, что алюминатные спеки имеют сложный химический и фазовый составы, состоящие из ортоалюмината натрия ( $3\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ); оксида натрия ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), гамма-глинозема ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), альфа-глинозема ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и криолита ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ).

Спек, полученный при оптимальных условиях из шихты, дробился до размера частиц  $0,1-0,5$  мм и подвергался выщелачиванию водой.

Степень извлечения компонентов, составляющих спек, зависит от многих факторов: химического состава, физических свойств спека, режима выщелачивания, аппаратной схемы выщелачивания и др.

С целью установления оптимального режима выщелачивания



алюмината натрия из спека водой было исследовано влияние температуры, соотношения Ж:Т и продолжительности процесса на степень его извлечения.

Нами было изучено влияние температуры выщелачивания спека от 20 до 96°C (рис.16.а). Как показали исследования, с увеличением температуры степень извлечения алюмината натрия соответственно изменяется от 25,6 до 98,7%.

С увеличением продолжительности выщелачивания спека до 120 мин, степень извлечения алюмината натрия возрастает до 98,6%, а затем остается неизменной (рис.16.б).

Было изучено влияние отношения жидкости к твердой фазе в пульпе (Ж:Т) на степень извлечения алюмината натрия (рис.16.в) Результаты свидетельствуют, что степень извлечения алюмината натрия в начале процесса возрастает до 98,7%, а затем практически не меняется.

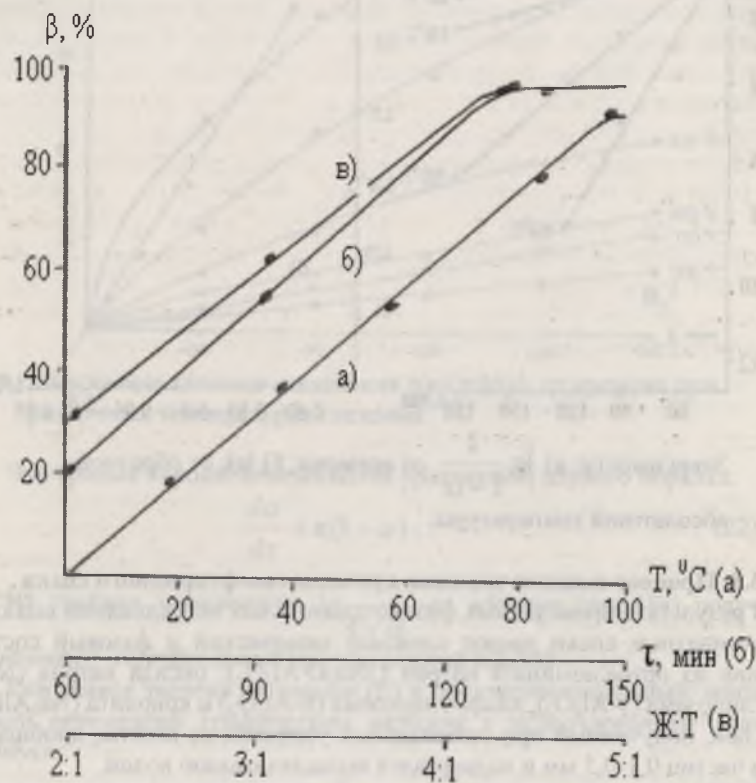


Рис.16. Влияние: а) температуры; б) продолжительности процесса и соотношения Ж:Т на степень извлечения алюмината натрия.

Полученный при этом алюминатный раствор содержит, г/л: 2,2 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 10,7 Na<sub>2</sub>O; 4,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 2,4 NaF. Исходя из того, что содержание Na<sub>2</sub>O в растворе превышает содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более чем в 2,5 раза, можно заключить, что алюминат натрия находится в виде ортоалюмината натрия – 3Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Na<sub>3</sub>[Al(OH)<sub>6</sub>].

### 3.4. Коагулирующие свойства полученного алюмината натрия

В данной работе были изучены коагулирующие свойства алюмината натрия. При осветлении использовалась вода с мутностью 810 мг/дм<sup>3</sup>.

На процесс коагуляции оказывают влияние следующие факторы: правильный выбор дозы коагулянта, условия перемешивания и содержание в воде взвешенных веществ.

Доза коагулянта определялась методом пробного коагулирования, результаты которого представлены в табл.3.

При повышении дозы коагулянта от 1 до 5 мг/дм<sup>3</sup> при продолжительности процесса 5 минут (табл.3, п.п.1-5) остаточное содержание взвешенных частиц в воде изменяется от 518,4 до 332,1 мг/дм<sup>3</sup>.

Установлено, что с увеличением дозы коагулянта и продолжительности процесса степень коагуляции достигается максимально, а остаточное содержание в воде взвешенных веществ остается равным 21,25 мг/дм<sup>3</sup> при следующем режиме коагуляции: доза коагулянта - 5 мг/см<sup>3</sup>, продолжительность процесса – 30 минут.

Таким образом, проведенные исследования показали, что алюминат натрия можно использовать для очистки питьевых и сточных вод.

### 3.5. Физико-химические исследования исходных, промежуточных и конечных продуктов переработки отходов алюминиевого производства

С целью изучения механизмов процессов, протекающих при переработке шлама, был проведен рентгенофазовый анализ исходного сырья и продуктов его переработки. На рис.17 приведены рентгенограммы исходного шлама и продуктов переработки.

На рентгенограмме спека, полученного при оптимальном режиме (рис.17.б), отсутствуют линии шайрерита, буркеита, тенардита и нахколита, снижена интенсивность линий графита и криолита, а также присутствуют линии ортоалюмината и оксида натрия. Это объясняется высокой степенью протекания соответствующих химических реакций.



Таблица 3  
 Результаты изучения коагулирующих свойств алюмината натрия  
 (мутность воды 810 мг/дм<sup>3</sup>)

№	Доза коагулянта, мг/см <sup>3</sup>	Продолжительность коагуляции, т, мин	Остаточное содержание в воде взвешенных веществ, мг/дм <sup>3</sup>
1	1	6	518,4
2	2	5	486,0
3	3	5	433,3
4	4	5	388,8
5	5	5	332,1
6	1	10	291,6
7	2	10	243,8
8	3	10	207,3
9	4	10	170,1
10	5	10	145,8
11	1	15	53,5
12	2	15	50,0
13	3	15	40,0
14	4	15	32,5
15	5	15	28,0
16	1	20	52,5
17	2	20	48,7
18	3	20	38,5
19	4	20	31,0
20	5	20	26,9
21	1	25	51,0
22	2	25	47,1
23	3	25	36,9
24	4	25	29,5
25	5	25	25,1
26	1	30	37,0
27	2	30	32,5
28	3	30	30,0
29	4	30	24,85
30	5	30	21,25

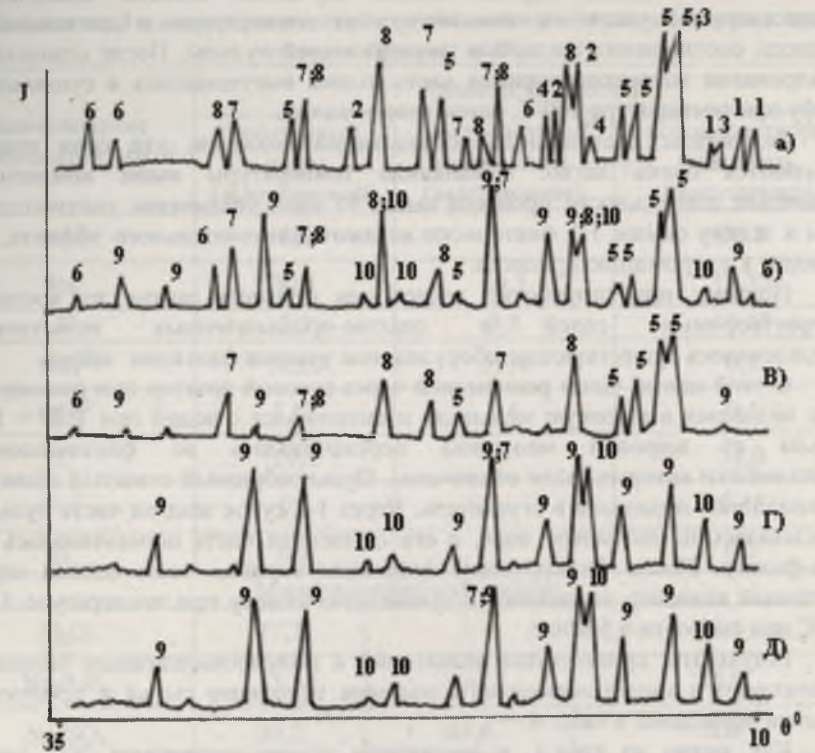


Рис.17. Рентгенограммы: а) шлама; б) спека, полученного при оптимальном режиме; в) твердого осадка; г) сухого остатка водорастворимой части; д) сухого остатка раствора реперной смеси.

1 - шайерит ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}$ ); 2 - тенардит ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); 3 - буркеит ( $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ ); 4 - нахколит ( $\text{NaHCO}_3$ ); 5 - графит (C); 6 - гамма-глинозем ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ); 7 - альфа-глинозем ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ); 8 - криолит ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ); 9 - ортоалюминат-натрия ( $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ); 10 - оксид натрия ( $\text{Na}_2\text{O}$ ).

#### ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАМОВОГО ПОЛЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

##### 4.1.Отмывка водорастворимых частей шлама в лабораторных и полупромышленных условиях

Процесс отделения водорастворимой части шлама от нерастворимой исследовался в лабораторных условиях в термостатическом реакторе с



мешалкой. На одной партии шлама изучалась степень извлечения водорастворимой части в зависимости от температуры и длительности процесса, соотношения жидкой и твердой частей пульпы. После отмывки и фильтрования водонерастворимая часть шлама высушивалась в сушильном шкафу при температуре 110°C, затем взвешивалась.

Результаты проведенных исследований показали, что соли шлама отмываются очень легко. Повышение температуры выше комнатной, увеличение длительности процесса выше 10 мин, увеличение соотношения воды к шламу свыше 1:1 фактически не дают дополнительного эффекта, но приводят к удорожанию процесса.

Поэтому при разработке технологии отмывки шлама от вредных водорастворимых солей в опытно-промышленных испытаниях использовалось существующее оборудование участка флотации завода.

С этой целью шлам равномерно через весовой дозатор при расходе 1 т/час подавался в шаровую мельницу и смешивался с водой при Т:Ж = 1:5. Пульпа из шаровой мельницы перекачивалась во флотомашину, пеносъемники которых были отключены. Пульпообразный отмытый шлам из флотомашины подавался в сгуститель. Через 1-2 суток жидкая часть пульпы сбрасывалась на шламовое поле, а его сгущенная часть перекачивалась на нутч-фильтр. После фильтрования водонерастворимая часть шлама через ленточный конвейер подавалась в сушильную камеру при температуре 150-200°C при скорости 0,5 м/час.

Результаты проведенных испытаний в полупромышленных условиях химического и минералогического составов исходного сырья и продуктов отмывки приведены в табл. 4.

Как видно из табл.4, в неотмытом шламе содержится 30,2 мас% сульфата натрия и 11,6 мас% карбонатов, бикарбонатов. После отмывки шлама содержание этих компонентов уменьшилось до 0,6 мас%, а водорастворимая часть шлама – сульфаты и бикарбонаты, уменьшилась более чем в 2 раза, что свидетельствует почти о полном растворении солей в воде в полупромышленных условиях.

#### 4.2. Результаты переработки отмытого шлама методом выжигания в опытно-промышленной установке

Для выжигания отмытого шлама была разработана технологическая схема переработки криолит-глиноземсодержащих отходов производства алюминия. Для реализации разработанного способа на ТадАЗе был спроектирован и построен участок по переработке твердых отходов.

Основным технологическим оборудованием линии выжигания является вращающаяся трубчатая печь, которая работает по принципу перекрестного потока - сырье движется в направлении, перпендикулярном восходящему потоку воздуха, через насадки, которые приварены к расположенным вдоль оси печи стальным трубам.

Таблица 4

Химический и минералогический составы исходного сырья и продуктов отмывки шлама, мас%.

Наименование компонентов, мас%	Химический состав		
	неотмытый шлам (высушенный)	водорастворимая часть (высушенная)	водонерастворимая часть (высушенная)
Al <sup>3+</sup>	8,8	-	24,8
Na <sup>+</sup>	30,1	60,1	18,32
F <sup>-</sup>	7,3	0,8	13,58
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	16,69	33,4	0,3
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1,87	3,6	0,1
C	19,2	-	38,0
Fe <sup>3+</sup>	0,4	-	0,45
Si <sup>4+</sup>	0,2	-	0,3

#### Минералогический состав

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,3	-	31,4
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	13,5	-	25,0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30,2	61,6	0,6
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +NaHCO <sub>3</sub>	11,6	24,1	0,3
C	19,2	-	38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6	-	1,1
SiO <sub>2</sub>	0,4	-	0,7
NaF	5,3	11,8	0,2

Для выжигания углерода из отмытого шлама было исследовано влияние различных факторов: температура печи, расход воздуха, расход природного газа и сырья. Показано, что, несмотря на различные вариации этих факторов, не удастся снизить содержание углерода в продукте: из пылеуловителя - ниже 19%, из холодильника - ниже 26% и из электрофильтров - ниже 16%. Результаты исследований представлены в табл.5.



Таблица 5  
Химический и минералогический составы исходного сырья и продуктов выжига, мас %

Наименование компонентов, мас %	Химический состав			
	отмытый шлам	КГК из пылеуловителя	КГК из холодильника	КГК из электрофильтра
Al <sup>3+</sup>	24,8	36,97	26,80	43,6
Na <sup>+</sup>	18,32	16,25	20,63	16,5
F <sup>-</sup>	13,58	20,58	21,88	16,8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,3	0,15	0,20	0,10
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,1	0,09	0,1	0,08
C	38,0	18,6	24,3	14,3
Fe <sup>3+</sup>	0,45	0,35	0,36	0,35
Si <sup>4+</sup>	0,3	0,24	0,25	0,26
Минералогический состав				
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	25,0	34,2	38,2	30,92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,4	43,7	33,7	48,8
C	38,0	18,6	24,3	14,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,10	0,80	0,88	0,77
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,6	0,30	0,4	0,2
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +NaHCO <sub>3</sub>	0,3	0,10	0,20	0,15
NaF	0,20	0,1	0,15	0,17
SiO <sub>2</sub>	0,7	0,56	0,66	0,60

Результаты проведенных исследований показали, что повышение количества углерода, вносимого с сырьем в зону горения, увеличивает тепловыделение в рабочем объеме печи, что приводит к увеличению среднеобъемной температуры как газовой среды, так и внутренних поверхностей рабочего пространства печи. В результате этого возникают участки с образованием комков слипшейся массы сырья с остатками не полностью сгоревших частиц углерода. При повышении температуры на этих участках более 800<sup>o</sup>C сырье плавится, разъедая металл и разрушая полые насадки воздухораспределительных труб системы подачи воздуха и отвода отходящих газов.

Можно отметить, что повышение исходной концентрации углерода в сырье также приводит к нарушению технологического режима внутри печи. При нарушении технологического режима работы печи наблюдаются горящие и светящиеся частицы углерода, подобно спирали движущиеся в сторону выхода продукта. Это свидетельствует, по-видимому, о том, что в окружающей газовой среде содержится кислород для подпитки частиц углерода.

На следующем этапе исследования проводилось шихтование отмытого шлама со сметками цеха производства алюминия. Химический и минералогический составы сметки приведены в табл. 6.

Таблица 6  
Химический и минералогический составы сметок

Химический состав, мас%		Минералогический состав, мас%	
C	16-20	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	20,0-30,0
Al <sup>3+</sup>	18,3-28,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,0-40,0
Na <sup>+</sup>	10,8-16,7	C	16,0-20,0
F <sup>-</sup>	11,5-17,1	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2-1,4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,5-0,9	SiO <sub>2</sub>	0,4-0,8
Si <sup>4+</sup>	0,18-0,37	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6-0,9
Fe <sup>3+</sup>	0,42-0,63	NaF	1,8-3,2
п.п.п	15,3-18,6	п.п.п	15,3-18,8

Была поставлена задача изучения химического и минералогического составов шихтования отмытого шлама со сметкой с целью уменьшения содержания углерода. Результаты данного исследования приведены в табл. 7.

Как видно из табл.7, содержание углерода в шихте по сравнению с отмытым шламом в 2 раза меньше. При 50% шихтовании содержание углерода по сравнению с исходным отмытым шламом уменьшилось примерно на 9%. Поэтому производственные испытания при шихтовании проводились следующим образом: постепенно через весовой дозатор шихтовался отмытый шлам со сметкой и контролировалось выгорание углерода шихты. Результаты испытаний представлены на рис.18.



Таблица 7

Химический и минералогический составы соотношений шихты, мас%

Наименование компонентов, мас %	Химический состав			
	отмытый шлам + сметки = 40 +60	отмытый шлам + сметки = 50 +50	отмытый шлам + сметки = 60 +40	отмытый шлам + сметки = 70 +30
C	27,2	29,1	30,8	32,6
Na <sup>+</sup>	17,32	17,56	17,67	17,83
F <sup>-</sup>	16,93	15,39	15,03	14,63
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,66	0,6	0,54	0,48
Al <sup>3+</sup>	27,6	32,3	26,28	25,91
Fe <sup>3+</sup>	0,11	0,52	0,53	0,49
Si <sup>4+</sup>	0,3	0,4	0,32	0,31
п.п.п	29,7	28,1	29,8	31,3
C	27,2	29,1	30,8	32,6
Минералогический состав				
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	29,15	26,13	23,15	22,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,58	41,05	42,31	40,41
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,88	0,83	0,80	0,78
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,44	1,6	1,9	1,41
SiO <sub>2</sub>	0,9	1,1	0,86	0,63
П.п.п	29,7	28,1	29,8	31,3

Как видно из рис.18, при шихтовании отмытого шлама со сметкой до 50% содержание углерода в продуктах переработки не изменяется, а при увеличении более 50% содержание углерода в сырье увеличивается, и нарушаются технологические режимы выгорания углерода.

Поэтому в дальнейшем производственные испытания по соотношению шихтования производились в следующих диапазонах изменения основных параметров: производительность печи по сырью – 500-1000 кг/час; скорость вращения цилиндрического барабана – 1,2-3,6 об/мин; температура газовой среды в верхней головке печи – 600-730<sup>0</sup>С; расход природного газа – 25-120 м<sup>3</sup>/час; количество воздуха, подаваемого на горелку – 1000-4000 м<sup>3</sup>/час; разрежение в верхней головке – 0,3-2 мм вод.ст; соотношение шихты 40-70%.

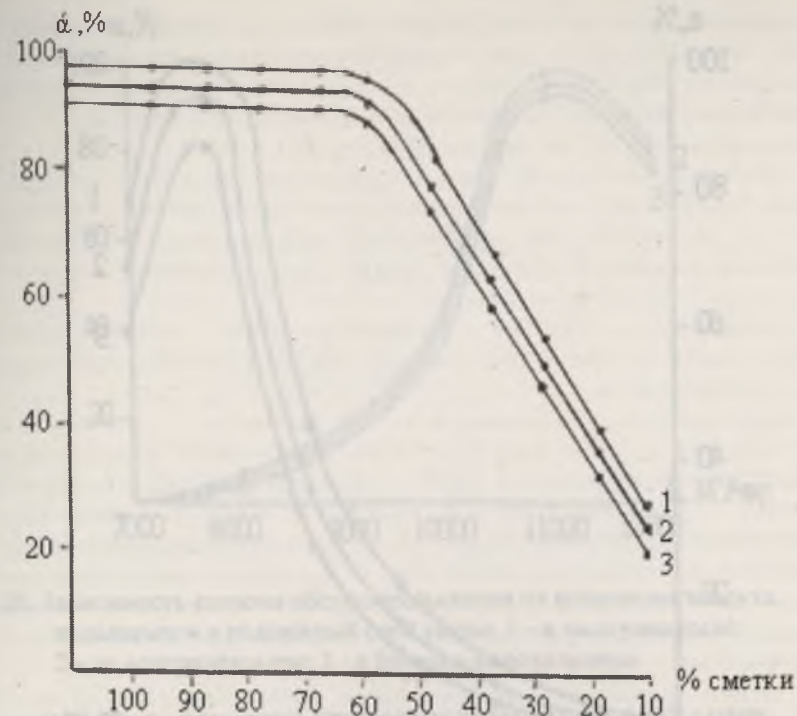


Рис. 18. Зависимость степени обезуглероживания от соотношения шихты.

1 – в пылеуловителе; 2 – в бункере холодильника; 3 – в электрофильтре.

В результате проведенных испытаний был разработан оптимальный режим выгорания углерода: производительность печи по сырью – 1000 кг/час; скорость вращения цилиндрического барабана – 1,2 об/мин; расход природного газа – 100-110 м<sup>3</sup>/час; разрежение печи – 0,8-1 мм.вод.ст и соотношение шихты – 50%. Для сгорания углерода основными факторами являются температура печи и количество воздуха, подаваемого в подвижный слой. С этой целью было изучено влияние данных параметров на процесс выжига, результаты которых представлены на рис.19 и рис.20.

Как видно из рис.19, выгорание углерода начинается при температуре выше 400<sup>0</sup>С и достигает максимального значения (98,2%) при температуре 690-700<sup>0</sup>С. При температуре свыше 710<sup>0</sup>С степень сгорания углерода уменьшается, что связано с комкообразованием (слипанием) сырья и приводит к снижению площади соприкосновения углерода с кислородом воздуха. При этом комкообразование охватывает всю массу сырья, и процесс выжига резко уменьшается.



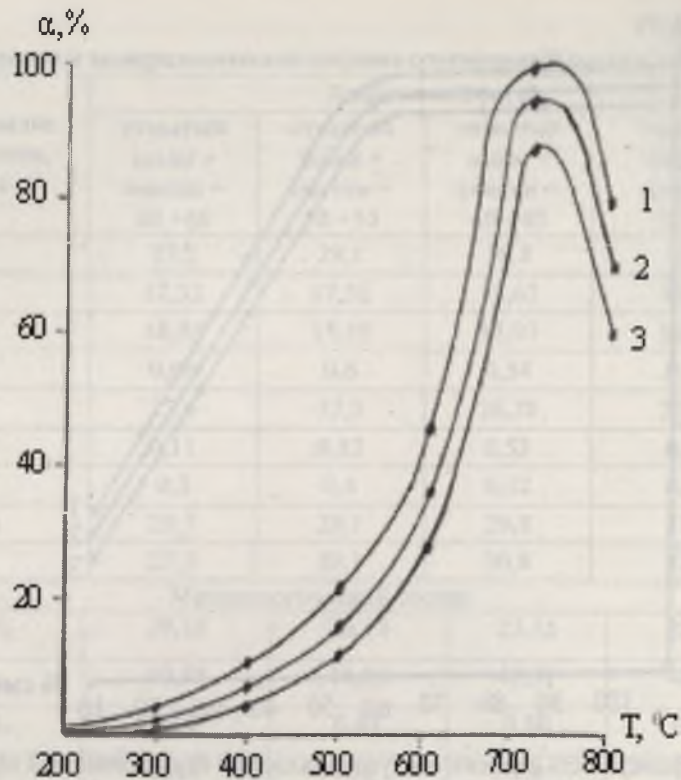


Рис.19. Зависимость степени обезуглероживания от температуры:

- 1 - в пылеуловителе;
- 2 - на электроfiltре;
- 3 - в бункере холодильника.

Результаты проведенных исследований показали, что при максимальном сгорании углерода количество подаваемого воздуха на подвижный слой сырья составляет 11000 м<sup>3</sup>/час (рис.21). Дальнейшее увеличение подаваемого воздуха было неэффективным, так как приводило к переохлаждению внутренней поверхности футеровки печи, в результате чего температура как газовой среды, так и твердых частиц материала понижалась, в результате чего процесс выжига углерода становился неэффективным, а активная зона выжига углерода смещалась в сторону верхней головки печи.

Полученный продукт, который содержит менее 2% углерода, может быть использован в качестве добавочного сырья в производстве алюминия электролизом.

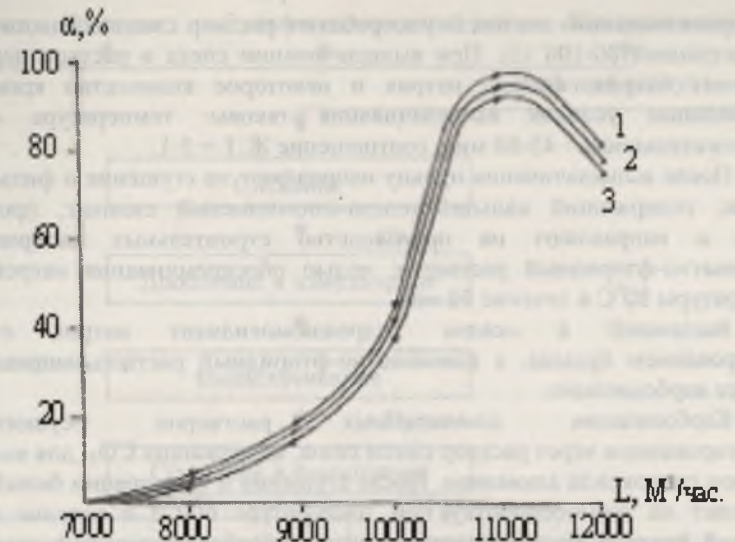


Рис.20. Зависимость степени обезуглероживания от количества воздуха, подаваемого в подвижный слой сырья: 1 - в пылеуловителе; 2 - на электроfiltре; 3 - в бункере холодильника.

## ГЛАВА 5. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАМОВЫХ ПОЛЕЙ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ С АЛЮМОФТОРСОДЕРЖАЩИМ СЫРЬЕМ

### 5.1 Разработка технологической схемы спекательного способа получения КГК из алюмофторсодержащих минералов и отходов производства алюминия

На основании проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема получения криолит-глиноземного концентрата из местного алюмофторсодержащего сырья и отходов алюминиевого производства способом спекания с подачей влажного воздуха, представленная на рис.21.

Шихту, составленную из аргиллита, флюорита, сульфатсодержащего осадка и угольной мелочи, после измельчения до размера частиц менее 0,5 мм и смешивания, спекают в трубчатой печи при температуре 750-800 °C в течение 8-10 мин. с добавлением влажного воздуха. Полученный спек, содержащий алюминат и фторид натрия, направляют на измельчение до размера частиц менее 1,0 мм и выщелачивание. Выщелачивание спека в непрерывном процессе ведут маточным обратным щелочным раствором;



для первоначального же цикла употребляют раствор свежего едкого натра с концентрацией 80-100 г/л. При выщелачивании спек в раствор переходят: алюминат натрия, фторид натрия и некоторое количество кремнезема. Оптимальные условия выщелачивания таковы: температура - 80°C, продолжительность - 45-60 мин, соотношение Ж:Т = 5:1.

После выщелачивания пульпу направляют на сгущение и фильтрацию. Осадок, содержащий кальций-железо-алюминиевый силикат, промывают водой и направляют на производство строительных материалов, а алюминатно-фторидный раствор с целью обескремнивания нагревают до температуры 80°C в течение 50 мин.

Выпавший в осадок гидроалюмосиликат натрия отделяют фильтрованием пульпы, а алюминатно-фторидный раствор направляют на процесс карбонизации.

Карбонизация алюминатных растворов осуществляется барботированием через раствор смеси газов, содержащих CO<sub>2</sub> для выделения в осадок гидроксида алюминия. После сгущения и фильтрации белый осадок поступает на термообработку при температуре 600°C в течение 45 мин. Содовый раствор каустифицируют путем обработки гашеной известью и возвращают на процесс выщелачивания. Полученный криолит-глиноземный концентрат, содержащий до 25% свободного глинозема, может быть использован в качестве дополнительного сырья в производстве алюминия электролизом.

Данная технологическая схема также дает возможность раздельного получения криолита и глинозема путем проведения двухступенчатой карбонизации алюминатно-фторидного раствора.

## 5.2. Разработка и опытно-промышленные испытания технологической схемы получения криолит-глиноземного концентрата из отмытого шлама методом выжигания

На основе лабораторных исследований состава и свойств шлама, а также кинетики и химизма процессов, протекающих при их переработке методом выжигания углерода из их состава, была разработана технологическая схема получения криолит-глиноземного концентрата (рис.22).

Для реализации поставленной задачи на ТадАЗе был спроектирован и построен участок по переработке твердых отходов.

Основным технологическим оборудованием линии выжигания является разработанная автором совместно со специалистами ТадАЗа вращающаяся трубчатая печь (рис.22.), конструкция которой защищена Евразийским патентом на изобретение.

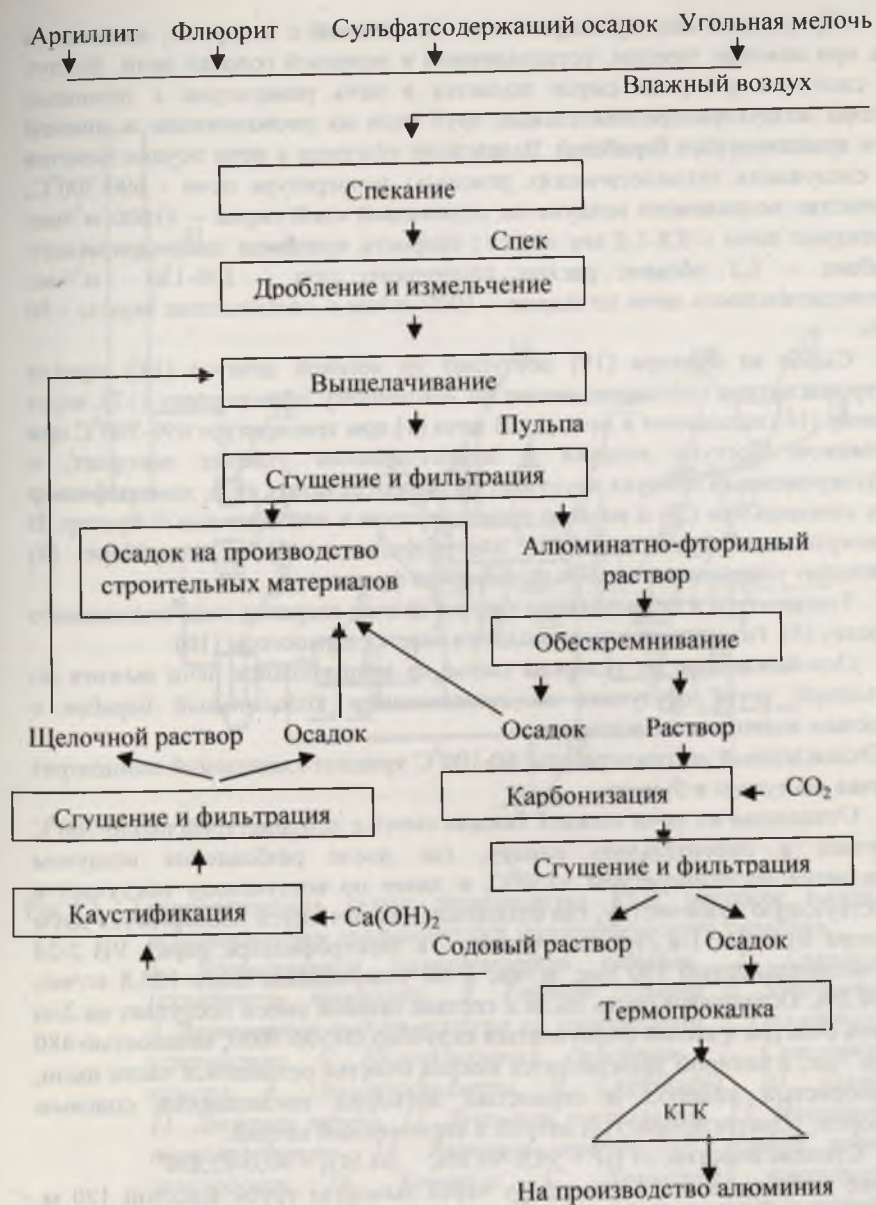


Рис.21. Принципиальная технологическая схема получения криолит-глиноземного концентрата (КГК) из отходов ТадАЗа и местных сырьевых минералов.



Природный газ, предварительно смешанный с воздухом, вводится в печь при помощи горелки, установленной в передней головке печи. Воздух для сжигания углерода сырья подается в печь равномерно с помощью системы воздухораспределительных труб (при их расположении в нижней части вращающегося барабана). Выжигание углерода в печи осуществляется при следующих технологических режимах: температура печи -  $690-700^{\circ}\text{C}$ ; количество подаваемого воздуха на подвижный слой сырья -  $11000 \text{ м}^3/\text{час}$ ; разрежение печи -  $0,8-1,0 \text{ мм вод.ст.}$ ; скорость вращения цилиндрического барабана -  $1,2 \text{ об/мин}$ ; расход природного газа -  $100-110 \text{ м}^3/\text{час}$ ; производительность печи по сырью -  $1000 \text{ кг/час}$  и соотношение шихты -  $50 \text{ мас\%}$ .

Сырье из бункера (19) поступает на весовой дозатор (18), пройдя электромагнитное обезжелезование по ленточному транспортеру (17), через элеватор (16) засыпается в печь (1). В печи (1) при температуре  $690-700^{\circ}\text{C}$  при постоянном доступе воздуха и перемешивании углерод выгорает, и обезуглероженный продукт поступает на пылеотделитель (13), электрофильтр (8), в холодильник (2), а из него транспортером в накопительный бункер. В промежуточных бункерах (13), электрофильтре (8) и скруббере (9) происходит улавливание легкой пылевидной фракции.

Температура в печи поддерживается за счет сгорания газа, подаваемого в горелку (3). Разрежение в печи поддерживается дымососом (10).

Освобожденное от углерода сырье из вращающейся печи выжигает по переходной течке поступает во вращающийся холодильный барабан с наружным водяным охлаждением.

Охлажденный до температуры  $60-100^{\circ}\text{C}$  криолит-глиноземный концентрат по течке поступает в бункер.

Отходящая из печи выжигает газовая смесь с температурой около  $700^{\circ}\text{C}$  поступает в смесительную камеру, где после разбавления воздухом охлаждается до температуры  $+150^{\circ}\text{C}$ , и далее по воздуховоду поступает в существующую газоочистку, где отходящая газовая смесь подвергается двум ступеням очистки: 1-я ступень очистки - в электрофильтре марки УВ 2-24 производительностью  $150 \text{ тыс. м}^3/\text{час}$  и по улавливанию пыли  $125,8 \text{ кг/час}$ , или  $90,0\%$ . Оставшаяся часть пыли в составе газовой смеси поступает на 2-ю ступень очистки в полый форсунчатый скруббер  $\text{Ø}4500-5000$ , мощностью  $480 \text{ тыс. м}^3/\text{час}$ , в котором производится мокрая очистка оставшейся части пыли, газофтористый водород и сернистый ангидрид поглощаются содовым раствором, образуя фтористый натрий и серноокислый натрий.

Степень очистки: от  $\text{HF} = 98,0-99,8\%$ ; от  $\text{SO}_2 = 90,0-92,8\%$  и далее выбрасывается в атмосферу через дымовую трубу высотой  $120 \text{ м}$ . Улавливаемая пыль из пылесадочной камеры, расположенной перед смесителем, транспортируется в бункер готовой продукции.

Способ выжигает с использованием вращающегося цилиндрического барабана испытан и внедрен на ТадаЗе.

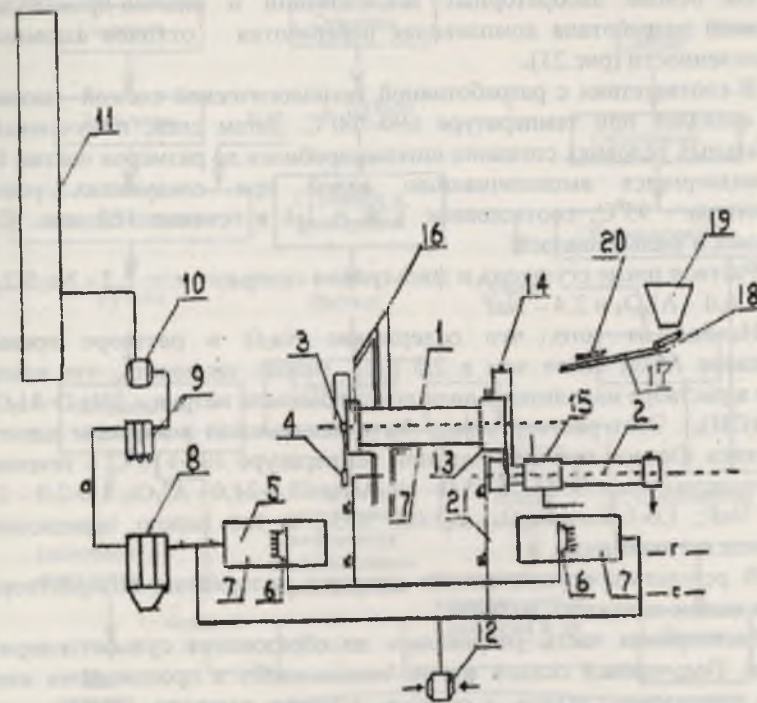


Рис.22. Технологическая схема производства КГК методом выжигает с использованием вращающегося цилиндрического барабана.

1. Вращающийся цилиндрический барабан.
2. Холодильник (охладитель продукта).
3. Газовая горелка с завихрителем.
4. Вентилятор подачи воздуха на горение газа.
5. Охлаждающее устройство.
6. Инжекционный смеситель.
7. Смесительная камера.
8. Электрофильтры.
9. Скрубберы.
10. Дымосос.
11. Дымовая труба.
12. Дутьевой вентилятор.
13. Инерционный пылеотделитель.
14. Взрывной клапан.
15. Кожух водяного охлаждения.
16. Элеватор.
17. Ленточный транспортер.
18. Дозатор.
19. Бункер сырья.
20. Электромагнитная ловушка.



### 5.3. РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

На основе лабораторных исследований и опытно-промышленных испытаний разработана комплексная переработка отходов алюминиевой промышленности (рис.23).

В соответствии с разработанной технологической схемой неотмытый шлам спекался при температуре 690-700°C. Затем спек, полученный при оптимальных условиях спекания шихты, дробился до размеров частиц 0,1-0,5 мм, подвергался выщелачиванию водой при следующих условиях: температура - 95°C; соотношение Т:Ж = 1:4 в течение 120 мин. Пульпа сгущалась и фильтровалась.

Раствор после сгущения и фильтрации содержит, г/л: 2,2 - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 10,7 - Na<sub>2</sub>O; 4,0 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 2,4 - NaF.

Исходя из того, что содержание Na<sub>2</sub>O в растворе превышает содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более чем в 2,5 раза, можно заключить, что алюминат натрия в растворе находится в виде ортоалюмината натрия - 3Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Na<sub>3</sub>[Al(OH)<sub>6</sub>]. Этот раствор может быть использован в качестве щелочного коагулянта. Осадок после сушки при температуре 100-110°C в течение 120 минут содержит, мас%: 55,06-65,0 - Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>; 18,0-24,0 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,0-2,0 - C; 6,0-9,0 - NaF; 1,0-1,4 - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,5-0,8 SiO<sub>2</sub>, и его можно использовать в производстве алюминия.

В результате осуществления отмывки содержание водорастворимых солей в шламе снизилось до 0,6%.

Растворимая часть упаривалась до образования сульфатсодержащих осадков. Полученный осадок можно использовать в производстве жидкого стекла, глинозема, глазури, а остаток содового раствора - на газоочистку алюминиевого производства.

Производственные испытания проводились следующим образом: постепенно через весовой дозатор шихтовался отмытый шлам со сметкой, и продолжалось выгорание углерода шихты.

В результате проведенных исследований выявлено, что оптимальным режимом выгорания являлись: производительность печи по сырью - 1000 кг/час; скорость вращения цилиндрического барабана - 1,2 об/мин; расход природного газа - 100-110 м<sup>3</sup>/час; разряжение печи - 0,8-1 мм вод.ст и температура процесса - 690-700°C. Полученный продукт, который содержит менее 2% углерода, был использован в качестве добавочного сырья в производстве алюминия.

Исследования на электролизных ваннах показали, что использование полученного в процессе выжига КГК не оказывает отрицательного воздействия на процесс производства алюминия.

Способы отмывки шлама и выжига отмытого шлама испытаны и внедрены на ГадАЗе.

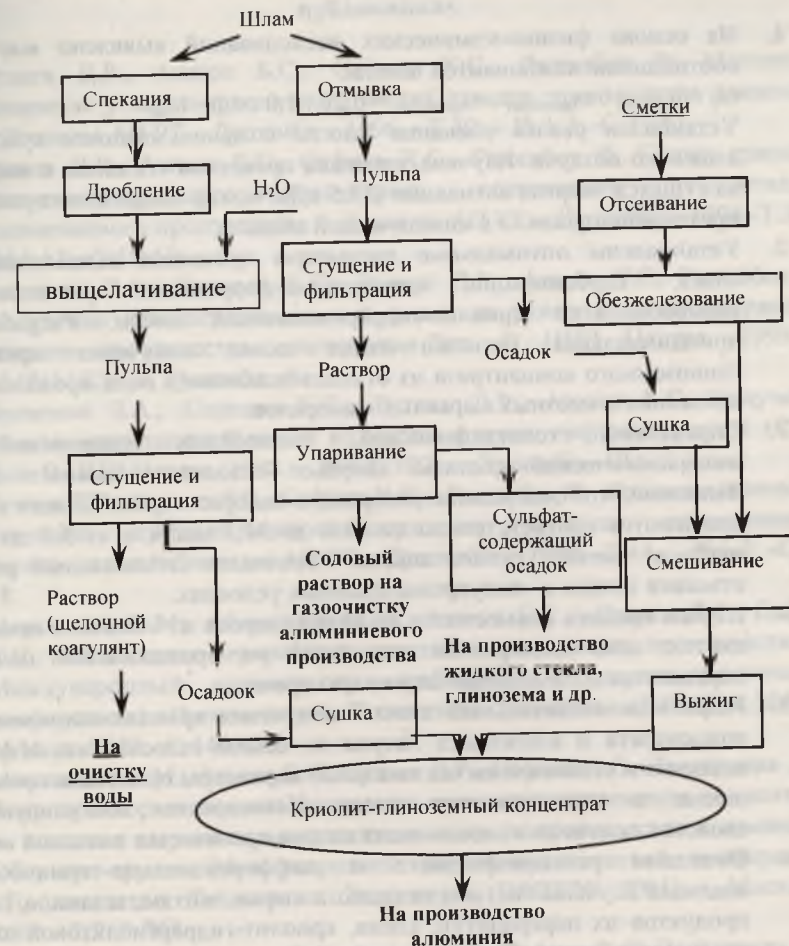


Рис.23. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки шламовых полей алюминиевого производства.



## ВЫВОДЫ

1. На основе физико-химических исследований выявлено массовое соотношение компонентов шихты:  
 $m_c : m_{\text{сул.ос.}} : m_{\text{аргиллит}} : m_{\text{флюорит}} = 0,20 : 1,0 : 1,0 : 1,2$ .  
Установлен режим спекания шихты с использованием сухого и влажного воздуха. Изучена кинетика процессов спекания и найдена кажущаяся энергия активации (80,5 кДж/моль), свидетельствующая о протекании процесса в кинетической области.
2. Установлены оптимальные параметры процессов выщелачивания спека, карбонизации алюминатно-фторидного раствора и термообработки криолит-гидраргиллитовой смеси. Разработана принципиальная технологическая схема получения криолит-глиноземного концентрата из отходов шламового поля производства алюминия и местных сырьевых минералов.
3. Определены топографический, послыйный, химический и минералогический составы твердых отходов шламового поля. Выявлено, что содержание углерода и водорастворимой части в нем изменяются соответственно от 11,8 до 34,3 мас% и от 5,1 до 47,8 мас% от массы сухого шлама. Установлен оптимальный режим отмытки шлама в полупромышленных условиях.
4. Изучен процесс совместного выжига углерода из отмытого шлама и сметок цеха электролиза алюминия во вращающейся печи и определены оптимальные параметры процесса.
5. Разработан спекательный способ получения криолит-глиноземного концентрата и алюмината натрия из шлама газоочистки. Изучена кинетика и установлены оптимальные параметры процессов спекания шлама и выщелачивания спека. Исследованы коагулирующие свойства полученного алюмината натрия при очистке питьевой воды.
6. Методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализов изучены составы исходного сырья, шихты, шлама, а также продуктов их переработки: спека, криолит-гидраргиллитовой смеси до и после термообработки, криолит-глиноземного концентрата и алюмината натрия.
7. Разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки отходов шламовых полей производства алюминия. Экономический эффект от внедрения данной разработки на ТадАЗе в период 2003-2006 гг. составил 600 тыс. долларов США.

## Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях

1. Рузиев Д.Р., Азизов Б.С., Сафиев Х.С., Раджабов Ф. Магнитная сепарация углерод-криолитного отсева отходов производства алюминия // Доклады АН РТ – Душанбе. - 1996. - Т.39. – № 1-2. -С.47-51.
2. Рузиев Д.Р., Азизов Б.С., Сафиев Х.С., Раджабов Ф. Сушка криолит-глиноземсодержащего концентрата, полученного из отходов алюминиевого производства // Доклады АН РТ – Душанбе. - 1996.-Т.39. - №11-12. -С.58-63.
3. Зинченко З.А., Соколов Е.С., Рузиев Д.Р., Азизов Б.С, Раджабов Ф. Получение криолит-глиноземной смеси из углерод-, фторсодержащих отходов производства алюминия. Деп. В НПИ Центре. 1998 г. №48(1192). – Душанбе. -8с.
4. Зинченко З.А., Соколов Е.С., Рузиев Д.Р., Азизов Б.С. Получение криолит-глиноземной смеси из отсева свалки твердых отходов (СТО) Деп. В НПИ Центре. 1998 г. №49(1193). – Душанбе. -10с.
5. Рузиев Д.Р., Азизов Б.С., Сафиев Х.С., Раджабов Ф. Физико-химическое изучение криолит-глиноземсодержащих отходов алюминиевого производства // Доклады АН РТ – Душанбе. – 1998. -Т.41. - №1-2. -С.56-58.
6. Мирсаидов У.М., Абдуллоев М.М., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Сафиев Х.С. Комплексная переработка отходов алюминиевого производства // Международный конгресс (юбилейная научно-практическая конференция) «Производство. Технология. Экология». (ПРОТЭК 2000). - Москва. 2000. -С.449-454.
7. Мирсаидов У.М., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Сафиев Х.С., Лангариева Д.С. Технологические основы получения криолит-глиноземного концентрата из местных сырьевых материалов и отходов производства алюминия // Сборник трудов Международной научно-практической конференции «Производство. Технология. Экология». (ПРОТЭК 2001). - Москва. - 2001. -С.760-763.
8. Мирсаидов У.М., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Сафиев Х.С, Лангариева Д.С. Кинетика процесса спекания производства криолит-глиноземной смеси из отходов ТадАЗа и местного минерального сырья // Сборник трудов Международной научно-практической конференции «Производство. Технология. Экология». (ПРОТЭК 2001). - Москва. - 2001. -С.764-766.
9. Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Сафиев Х.С., Лангариева Д.С. Получение криолит-глиноземной смеси из отходов производства алюминия и местного минерального сырья // Сборник трудов научно-практического семинара «Внедрение разработок ученых Таджикистана в промышленность». – Душанбе. – 2001. –С.91-92.
10. Мирсаидов У.М., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Сафиев Х.С. Получение



- коагулянтов для очистки воды из отходов производства алюминия // *Материалы Международной конференции «Водные ресурсы Центральной Азии и их рациональное использование»*. – Душанбе. – 2001. –С.114-115.
11. Мирсаидов У.М., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Сафиев Х. Утилизация алюминий- и фторсодержащих отходов ТадАЗа // *Информационный листок Национального патентно-информационного центра Министерства экономики и торговли РТ*. – Душанбе. – 2001. –4с.
  12. Мирсаидов У.М., Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Сафиев Х.С. Физико-химические и технологические основы получения криолит-глиноземного концентрата из местных сырьевых материалов и отходов алюминиевого производства // *Известия Академии наук РТ. Отделение физико-математических, химических и геологических наук*. – Душанбе. – 2001. – №1. –С.133-141.
  13. Мирсаидов У.М., Азизов Б.С., Сафиев Х.С., Рузиев Д.Р. Утилизация алюминий- и фторсодержащих отходов производства алюминия. – Москва: *Экология и промышленность России*, апрель 2002. –С.10-11.
  14. Мирсаидов У.М., Азизов Б.С., Сафиев Х. С., Рузиев Д.Р. Разработка и внедрение комплексной переработки отходов производства алюминия // *Материалы республиканского семинара-совещания «Наука производству»*. – Душанбе. – 2002. –С.10-12.
  15. Мирсаидов У.М., Азизов Б.С., Сафиев Х. С., Рузиев Д.Р. Комплексная переработка отходов производства алюминия с местным минеральным сырьем // *Цветные металлы*. – 2003. – №4. –С.49-51.
  16. Мирсаидов У. М., Рузиев Д.Р. Экологические проблемы Таджикского алюминиевого завода // 4 Международная специализированная выставка и научно-техническая конференция «ТЕХНОХИМИЯ-2002» (тезисы докладов). – Санкт-Петербург. – 2002. –С.36-37.
  17. Рузиев Д.Р., Шаймурадов Ф.И. Пути снижения влияния отходов шламового поля Таджикского алюминиевого завода на химический состав подземных вод // *Региональный научно-практический журнал «Водные ресурсы Центральной Азии»*. – 2005. – Т. II. –№2. –С.105-110.
  18. Рузиев Д.Р., Шаймурадов Ф.И. Спекательный способ получения криолит-глиноземного концентрата из местных минералов и отходов алюминиевого производства // *Сборник тезисов республиканской конференции МП РТ*. – Душанбе. – 2005. –С.37-39.
  19. Шерматов Н., Рузиев Д.Р., Шаймурадов Ф.И. О математическом моделировании технологического процесса получения криолит-глиноземного концентрата // *Доклады АН РТ*. – 2005. – Т.48. – №2. –С.58-64.
  20. Рузиев Д.Р., Шаймурадов Ф.И., Шаймурадов И.Б., Мирсаидов У.М. Кинетика процесса получения криолит-глиноземного концентрата из местного минерального сырья и отходов алюминиевого производства,

- спекательным способом // *Доклады АН РТ*. – Душанбе. – 2005. – Т.48. – №2. –С.65-68.
21. Шаймурадов И.Б., Рузиев Д.Р., Шаймурадов Ф.И. Термодинамические расчеты спекательного способа получения криолит-глиноземного концентрата из местного алюмофторсодержащего сырья и отходов алюминиевого производства // *Доклады АН РТ*. – Душанбе. – 2005. –Т.48. – №8. – С.76-81.
  22. Азизов Б.С., Рузиев Д.Р., Сафиев А.Х. Спекательный способ получения щелочного коагулянта из отходов производства алюминия // *Вестник Национального университета*. – Душанбе. – 2005. – №3. –С.96-102.
  23. Азизов Б.С., Сафиев Х.С., Рузиев Д.Р., Сафиев А.Х. Комплексная переработка жидких и твердых отходов производства алюминия // *Вестник Национального университета*. – Душанбе. – 2005. – №3. –С.110-119.
  24. Азизов Б.С., Сулейманов А.А., Рузиев Д.Р., Сафиев А.Х. Опытные промышленные испытания технологии производства КГК из «сметок» методом выжиги // *Труды ГУТ*. – Душанбе: Ирфон. – 2004. – Вып.10. – С.112-125.
  25. Шерматов Н., Рузиев Д.Р., Сафиев А.Х. Математическая обработка экспериментальных данных, полученных при спекании шлама // *Доклады АН РТ*. – Душанбе. – 2005. – Т.48. – №8. –С.63-68.
  26. Рузиев Д.Р., Сафиев А.Х. Кинетика термообработки шламовых отходов производства алюминия // *Доклады АН РТ*. – Душанбе. – 2005. – Т.48. – №8. – С.82-86.
  27. Сулейманов А.А., Рузиев Д.Р., Мирсаидов У.М., Сафиев А.Х. Физико-химические свойства твердых отходов и продуктов их переработки алюминиевого производства // *Доклады АН РТ*. – Душанбе. – 2005. –Т.48. – №9-10. –С.57-61.
  28. Сулейманов А.А., Рузиев Д.Р., Азизов Б.С., Мирсаидов У.М., Сафиев А.Х. Переработка отходов производства алюминия методом выжиги // *Доклады АН РТ*. – Душанбе. – 2005. – Т.48. – №9-10. –С.62-66.
  29. Сулейманов А.А., Рузиев Д.Р., Азизов Б.С., Мирсаидов У.М., Сафиев А.Х. Переработка отсева свалки твердых отходов методом выжиги // *Доклады АН РТ*. – Душанбе. – 2005. – Т.48. – №9-10. –С.67-70.
  30. Азизов Б.С., Сафиев Х.С., Сулейманов А.А., Рузиев Д.Р. Переработка криолит-глиноземсодержащих отходов производства алюминия методом выжиги // *Материалы конференции «Современная химическая наука и ее прикладные аспекты»*. – Душанбе, 25-27 октября 2006. –С.212-214.
  31. Сулейманов А.А., Рузиев Д.Р., Сафиев А.Х. Производственные испытания печи выжиги с вращающимся цилиндрическим барабаном // *Материалы семинара-совещания «Наука - производству»*. – ТГНУ. – Душанбе. – 2007. –С.39-41.
  32. Сулейманов А.А., Рузиев Д.Р., Сафиев А.Х. Результаты опытно-