На правах рукописи

Назаров Шамс Бароталиевич

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ РУД МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

(02.00.01 –неорганическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Душанбе –2003

Работа выполнена в лаборатории «Комплексная переработка сырья и отходов» Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан.

Научные консультанты: доктор химических наук, профессор, академик АН Республики Таджикистан **Мирсаидов Ульмас Мирсаидович**

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор, академик АН Республики Киргызстан **Иманакунов Бейшен Иманакунович**

доктор химических наук, профессор **Аминджанов Азимджон Алимович**

доктор химических наук, профессор **Юнусов Музафар Мамаджанович**

Ведущая организация: Технологический университет Таджикистана

Защита состоится «24» декабря 2003 г. в 13^{00} часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе-63, ул. Айни, 299/2.

E-mail:guli@ academy.td.silk.org

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

Автореферат разослан «07» ноября 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук Касымова Г.Ф.

2003-4
24699

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В настоящее время промышленность Таджикистана охватывает ряд производств, которые и определяют ее инфраструктуру. Это прежде всего Таджикский алюминиевый завод (г.Турсунзаде), СП «Кимиё» (г.Яван), Вахшский азотно-туковый завод (г.Сарбанд), ПО «Востокредмет» (г.Чкаловск), гидрометаллургический и химический заводы (г.Исфара), Анзобский и Такобский горнообогатительные комбинаты, Адрасманский свинцово-цинковый комбинат, АО «Фарфор» (г.Турсунзаде) и др. Все эти предприятия находятся в трудном экономическом положении, одной из причин которого является нехватка материально-сырьевых ресурсов. В нынешних условиях из-за трудностей, связанных с перевозкой сырья, ТадАЗ работает на 60-70% мощности. Поэтому, обеспечение завода сырьем, в частности глиноземом, из местных сырьевых ресурсов, даже на 20-30%, является одной из приоритетных задач.

Одним из путей обеспечения ТадАЗа и АО «Фарфор» сырьем, а водоочистных станций республики - коагулянтами, является разработка и внедрение новых способов комплексной переработки местных алюминийсодержащих руд, которые в Таджикистане имеются в достаточном количестве для их промышленного освоения. Нефелиновые сиениты (Турпи), каолиновые глины и сиаллиты (Зидды, Миёнаду), алуниты (Токмак) и ряд других месторождений, до настоящего времени не освоены.

Эти виды сырья, несмотря на пониженное содержание глинозема, содержат другие полезные компоненты и позволяют, в зависимости от выбора метода переработки, получать попутно с глиноземом соду, поташ, цемент, серную кислоту, полевошпатовые материалы для фарфорового производства, железооксидные пигменты, сернокислый калий и натрий, удобрения, коагулянты, жидкое стекло и др.

В мировой практике производство глинозема базируется на технологии Байера и исключительно на высококачественных бокситах, промышленные запасы которых истощаются. Поэтому, дальнейший рост алюминиевой промышленности следует ориенти-

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ БИБЛИОТЕКА
С Петербург
2003 РК

ровать на привлечение в производство низкокачественных алюминиевых руд.

В настоящее время известно много способов переработки высококремнистых алюминиевых руд, которые разделяются на щелочные, кислотные, термические и комбинированные.

Из щелочных способов в настоящее время, кроме способа Байера, применяют спекание. В его основе лежит высокотемпературное разложение алюминиевого сырья (низкокачественные бокситы, нефелины, каолины, глины и др.) в присутствии известняка и содопродуктов с образованием водо- и содорастворимых алюминатов натрия, калия или кальция, а также труднорастворимого двухкальциевого силиката. Этим обеспечивается селективное отделение оксида алюминия от кремнезема при последующем выщелачивании спеков. Основным недостатком является очень большой оборот (около 20 молей Na_2O на один моль извлеченного Al_2O_3, тогда как в способе Байера 3-3,5) концентрированной щелочи и высокий расход тепла на упаривание растворов.

Термические способы основаны на восстановительной плавке алюминиевых руд с повышенным содержанием железа с выдачей чугуна или ферросплавов и шлака, содержащего алюминаты кальция. Из шлака алюминий извлекается обработкой щелочными растворами. Недостатком этих способов являются большие энергетические затраты.

В кислотных способах переработки низкокачественных алюминиевых руд обычно используют серную, сернистую, соляную и азотную кислоты, которые позволяют относительно просто осуществить селективное разделение глинозема и кремнезема уже на стадии кислотной обработки руды, что является своего рода химическим обогащением обеднённой алюминием руды. Применение кислотных способов ограничивают следующие причины:

-трудность отделения кремнеземистого шлама от кислых растворов солей;

-сложность очистки солей алюминия от железа;

-трудность регенерации кислоты и необходимость применения кислотостойкой аппаратуры.

Поэтому, разработка эффективных способов переработки высококремнистых алюминиевых руд, а также вскрытие сырья, с извлечением составляющих его минералов, в приемлемой для дальнейшей обработки форме и установление химических реакций, протекающих на всех стадиях обработки является актуальной проблемой.

Цель и задачи. Целью настоящей работы является исследование процессов разложения алюминийсодержащих руд: нефелиновых сиенитов Турпи и алунитов Токмака растворами серной, соляной, азотной кислот, а также спекательно-кислотными способами, с применением методов избирательного извлечения компонентов состава сырья; нахождение рациональных условий разложения сырья, обеспечивающих максимальное извлечение её компонентов в раствор в зависимости от различных физико-химических факторов; изучение поведения минералов состава руд при их двухстадийном кислотном разложении в сочетаниях «серной-соляной», «азотной-соляной», «азотной-азотной» кислот, а также в процессах спекания; исследование процессов взаимодействия солей алюминия, полученных при разложении сырья с карбонатом кальция в водной среде; установление химических реакций, протекающих при взаимодействии минералов сырья с кислотами, а также лежащих в основе преобразования солей алюминия и железа в гидроксиды, при их обработке с карбонатом кальция.

В связи с поставленной целью, основными задачами исследования являлись:

- изучение физико-химических свойств исходных сырьевых материалов, промежуточных и конечных продуктов переработки и, на основании рентгенофазового, дериватографического, кристаллооптического и комплексонометрического методов анализа, установление химических реакций на стадиях вскрытия сырья, с избирательным извлечением его составляющих, кислотными и комбинированными способами разложения;

- кислотное разложение спеков и твердых остатков, полученных при обработке сырья;

- исследование процессов взаимодействия полученных при

кислотном разложении сырья, солей алюминия и железа с карбонатом кальция;

- изучение физико-химических и фильтрационных свойств растворов получаемых при переработке сырья;

- исследование кинетики процессов кислотного разложения сырья и промежуточных продуктов переработки нефелиновых и алунитовых руд.

Научная новизна работы:

- впервые разработаны селективные методы разложения нефелиновых сиенитов, обеспечивающих на первой стадии получение щелочных и щелочноземельных металлов, в виде нитратов и сульфатов, а на второй стадии -извлечение алюминия и железа, в виде хлоридов;

- установлены оптимальные условия протекания процесса разложения нефелиновых сиенитов Турпи и алунитов Токмака Республики Таджикистан и физико-химическое обоснование протекающих химических реакций, лежащих в основе образования промежуточных и конечных продуктов;

- изучена кинетика двухстадийных процессов разложения нефелиновых сиенитов «серной-соляной», «азотной-соляной», «азотной-азотной» кислотами;

- установлены кинетические параметры и определены области протекания процессов для первой и второй стадии кислотного разложения сырья и твердых остатков. Изучена кинетика процессов спекания нефелиновых сиенитов Турпи, в присутствии хлорида кальция, и процесса дегидратирующего обжига алунитов Токмака, на основании которых предложены эффективные способы ведения процесса их обработки;

- установлены химические процессы, лежащие в основе формирования глинозема из солянокислых, азотнокислых, сернокислых солей алюминия при их взаимодействии с карбонатом кальция и предложен новый способ получения глинозема из солей алюминия, с применением карбоната кальция.

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: азотные удобрения ($NaNO_3$, KNO_3, $Ca(NO_3)_2$), сульфаты калия, натрия и кальция; коагулянты для очистки воды ($AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $NaAlO_2$), полевошпатовые материалы для фарфоро-фаянсового производства, глинозем, железооксидный пигмент, сода, поташ, цемент, жидкое стекло и др., а также для утилизации промышленных отходов отработанной серной и абгазной соляной кислот.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты физико-химических и минералогических исследований нефелиновых сиенитов Турпи, алунитов Токмака и продуктов их разложения;

- результаты исследований процессов разложения алюминийсодержащих руд методами избирательного извлечения её составляющих компонентов, как минеральными кислотами, так и методом спекания;

- результаты кинетических исследований процессов двухстадийного кислотного разложения сырья и твердых остатков, спекания нефелиновых сиенитов с хлоридом кальция и дегидратирующего обжига алунита;

- результаты исследования процесса получения глинозема из солянокислых, азотнокислых и сернокислых солей алюминия с применением карбоната кальция;

- результаты испытаний полученных продуктов, материальный баланс предлагаемых способов переработки нефелиновых и алунитовых руд.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждались на: Международной научно-практической конференции, посвященной 80-летию со дня рождения одного из основателей ТТУ, Сулейманова А.С. (Душанбе, 1998г.); Всесоюзной конференции «Кислотные методы комплексной переработки алюмосиликатного сырья» (Апатиты,1990г.); Международной конференции «Горные регионы Центральной Азии. Проблемы

устойчивого развития» (Душанбе. 1999г), Международной конференции «Водные ресурсы и водохозяйственные проблемы» (Душанбе, 1999г), Республиканской научно-практической конференции «Утилизация. обезвреживание и захоронение промышленных и бытовых отходов» (Душанбе,1992г), Межвузовской научно-практической конференции (Душанбе,1997г), Ежегодных научных конференциях Таджикского технического университета (Душанбе, 1997-1998г г), Конференции «Химия в начале XXI века». посвященной 80-летию академика АН РТ М С Осими (Душанбе. 2000г), Республиканском научно-практическом семинаре «Внедрение разработок ученых Таджикистана в промышленность» (Душанбе, 2001г), Республиканской научно-практической конференции «Размещение отходов и их влияние на окружающую среду» (Душанбе, 2003г.)

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 37 статей и тезисов докладов, в том числе получено 4 авторских свидетельства и 1 патент.

Объем работы. Работа представляет собой рукопись, изложенную на 240 страницах машинописного текста, включает 26 таблиц, 89 рисунков и список литературы из 163 библиографических ссылок

Структура диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Во введении излагаются предпосылки и основные проблемы исследования, обосновывается актуальность работы, раскрывается структура диссертации.

В первой главе рассматриваются общие сведения о низкокачественных алюминиевых рудах, даётся обзор работ о методах их переработки Анализируется и дается экономическая и технологическая оценка известных способов переработки алунитов. нефелинов, каолиновых глин, сиаллитов, кианитов, серицитов и др Сделаны выводы о недостатках и перспективности исследований в области переработки низкокачественных алюминиевых руд различными способами

Во второй главе приведены результаты экспериментальных исследований разложения нефелиновых сиенитов Гурпи методами

двухстадийной кислотной обработки: «серно-соляной», «азотно-соляной» и «азотно-азотной» кислотами, приведены результаты переработки нефелиновых сиенитов методом спекания с хлоридом кальция. Представлены результаты исследования по переработке алунитовых руд месторождения Токмак методом их дегидратирующего обжига и сернокислотного разложения. Также приводятся результаты исследования кинетики кислотного разложения нефелиновых сиенитов и полученных при переработке твердых остатков, дегидратирующего обжига алунитового сырья и кислотного разложения спека.

Изложены результаты исследований по изучению физико-химических свойств нефелинового и алунитового сырья, минералов входящих в их состав, промежуточных и конечных продуктов их переработки.

Глава 3 посвящена исследованию процессов разделения жидкой и твердой фазы в пульпах кислотного разложения нефелиновых сиенитов и алунитового сырья. Приведены данные по определению оптимальных условий проведения процессов фильтрации серно- и солянокислых пульп от переработки нефелинов и алунитов, а также отстаивания пульп от переработки алунитового сырья.

В главе 4 приведены результаты исследования по получению глинозема из соляно-, азотно- и сернокислых солей алюминия, путем переработки с карбонатом кальция и определены оптимальные условия образования гидроксида алюминия из этих солей. Представлены данные по физико-химическим процессам, лежащие в основе взаимодействия солей алюминия с карбонатом кальция.

Глава 5 посвящена описанию разработанных способов, обеспечивающих селективную и комплексную переработку высоко-кремнистых алюминиевых руд, где также приведены результаты опытно-заводских испытаний этих технологий.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 2 . ПЕРЕРАБОТКА АЛЮМИНИЕВЫХ РУД СЕЛЕКТИВНЫМИ МЕТОДАМИ

Разложение нефелиновых сиенитов Турпи методом двухстадийной кислотной обработки сырья серной и соляной кислотами

Для разложения нефелиновых сиенитов использованы промышленные отходы отработанной серной и абгазной соляной кислот СП «Кимиё». Отработанная серная кислота СП «Кимиё» представляет собой 90-93%-ную серную кислоту с примесями воды (3-5%) и хладореагентов (не более 0,005%); отходы соляной кислоты содержат 28-30% HCl с примесями газообразного хлора (0,005%) и плавиковой кислоты (0,05%).

Нефелиновые сиениты Турпи, имеющие в своем составе, в %: Al_2O_3 - 22,4; Fe_2O_3 - 6,4; Na_2O - 6,5; K_2O - 6,6; CaO - 2,5; SiO_2 - 53,0, являются обеднёнными алюминием рудами, однако содержание в них щелочных и редких металлов, а также полевошпатовых минералов создает перспективу их комплексного использования. Кроме того, переработка этого сырья, в сочетании с утилизацией отходов отработанной серной и соляной кислот промышленности, целесообразна в экономическом и экологическом плане.

По своему минералогическому составу нефелиновые сиениты месторождения Турпи являются полиминеральным сырьем. В их состав входят десятки разновидностей природных минералов, в основном преобладают - нефелин, альбит, микроклин (ортоклаз), биотит и кальцит. Минералогический состав пробы нефелинов Турпи определяли кристаллооптическим методом. Результаты анализов представлены в табл.1.

Исследуемый объект представляет собой среднезернистый, серый минерал с включениями черного цвета. Под микроскопом основные породообразующие минералы - калиевые шпаты - наблюдаются в виде крупных и мелких зерен неправильной формы. Для большинства из них характерно образование простых двойников пертитов самой разнообразной формы. На фоне большого коли-

чества зерен калишпатов выделяются единичные зерна альбита, с ярко выраженными полисинтетическими двойниками, в основном таблетчатой формы, отличающимися от калишпатов большим показателем преломления.

Установлено, что нефелин находится в виде небольших зёрен таблетчатой формы и является одноосным, с прямым угасанием, несовершенной спайностью. Биотит находится в виде зерен неправильной и призматической формы, с четко выраженной спайностью и без нее, а кальцит - зернами неправильной формы, с ромбической спайностью и двойниками по ним.

Таблица 1

Минералогический состав нефелиновых сиенитов

Минералы	**Формула минерала**	**Содержание в руде, %**
Нефелин	$(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	20,5
Альбит	$Na\,[\,AlSi_3O_8\,]$	4,1
Микроклин } Ортоклаз	$K\,[\,AlSi_3O_8\,]$	64,7
Биотит	$K\,(Fe, Mg)_3\,[OH]_2\,[(Al, Fe)\,Si_3O_{10}]$	6,4
Кальцит	$CaCO_3$	2,0

Рентгенофазовый анализ сырья и продуктов, получаемых на отдельных стадиях технологического процесса, выполнялся на дифрактометре ДРОН-2 по методу «порошка». Использовалось излучение CuK_α (фильтр никелевый). Запись дифрактограмм проводилась со скоростью вращения $1\text{-}2^0$/мин при U = 40 кВ, J = 20 мА. Рентгенограмма исходного нефелинового сырья показана на рис.1, где четко наблюдаются линии, соответствующие минералам состава сырья: нефелина, биотита, микроклина (ортоклаза), альбита и кальцита.

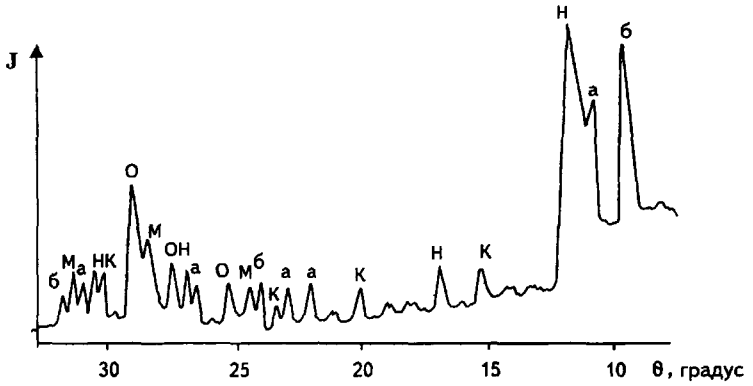


Рис.1. Рентгенограмма исходного нефелинового сырья:
б – биотит; а – альбит; н – нефелин; к – кальцит;
о – ортоклаз; м – микроклин.

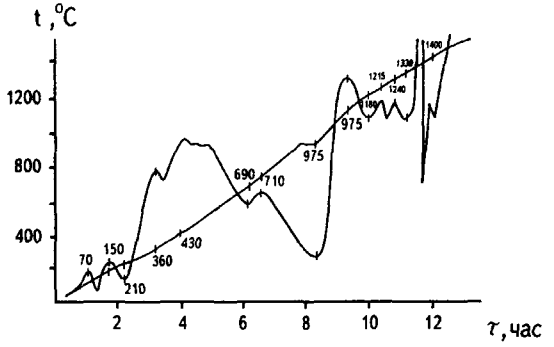


Рис.2. Термограмма исходного нефелинового сырья.

На рис.2 представлена термограмма исходного нефелинового сырья, снятая на дериватографе марки Q-1500Д системы «Паулик-Паулик-Эрдей» при скорости подъёма температуры 7,5^{0}С/мин. На рисунке четко выражены два эндоэффекта при температурах до 230^{0}С соответствующие процессам испарения кристаллизационной воды минералов. В интервале температур 500-700^{0}С происходит процесс окисления железа (II) до железа (III), а

эндоэффект при 975^{0}С соответствует процессу термического разложения минерала кальцита. При температурах 1000-1100^{0}С наблюдается переход низкотемпературного нефелина в высокотемпературный - карнегиит, а далее происходят процессы плавления и перекристаллизации минералов состава руды, главным образом полевошпатовых компонентов

К настоящему времени разработан ряд технологических схем переработки низкокачественного алюминиевого сырья минеральными кислотами до глинозема и других продуктов. Общим для этих технологических разработок является полное вскрытие сырья, с переводом его состава в раствор в форме солей, с дальнейшим разделением жидкой и твердой фазы и переработка раствора с получением сухих продуктов.

Отличительной чертой разработанного нами способа переработки сырья является избирательность извлечения компонентов состава сырья, согласно которой, с целью получения калия и натрия, содержащихся в руде в виде сульфатов, а алюминия и железа в виде хлоридов, руда перерабатывалась двухстадийно: вначале отработанной серной, а затем соляной кислотами.

Исследовали влияние различных факторов, как на сернокислотное разложение нефелиновых сиенитов, так и на солянокислотную обработку твердого остатка (рис.3). Влияние концентрации отработанной серной кислоты на извлечение компонентов сырья в раствор показано на рис.3а. Неизменными факторами являлись: температура обработки - 90^{0}С, длительность выщелачивания - 60 мин и дозировка серной кислоты - 150% от стехиометрически необходимой для сульфатизации натрия, калия и кальция в руде. Как видно из рисунка, при обработке сырья отработанной серной кислотой, с увеличением концентрации кислоты от 3 до 10%, степень извлечения Na_2O, K_2O и CaO возрастает соответственно от 26,1 до 50,0%; от 9,2 до 10%; от 58,3 до 78,3%. При этом степень извлечения оксидов алюминия и железа не превышает 10%.

Дальнейшее увеличение концентрации кислоты приводит к уменьшению степени извлечения компонентов, что объясняется

плохим перемешиванием пульпы, из-за уменьшения отношения Ж:Т (жидкой и твердой фаз). Влияние температуры процесса сернокислотного разложения на степень извлечения компонентов представлено на рис.3б., из которого видно, что температура процесса обработки играет важную роль в извлечении компонентов сырья из состава нефелиновых сиенитов: с ее повышением скорость разложения нефелиновых сиенитов увеличивается. При повышении температуры процесса до 100°С извлечение всех компонентов сырья кроме алюминия, возрастает. Степень извлечения Na_2O, K_2O и CaO при 100°С достигает 52,6; 14,0; 75,1% соответственно, а степень извлечения оксида алюминия в интервале температур 60-100°С уменьшается от 5,9 до 1,5%, вследствие гидролиза образованного сернокислого алюминия.

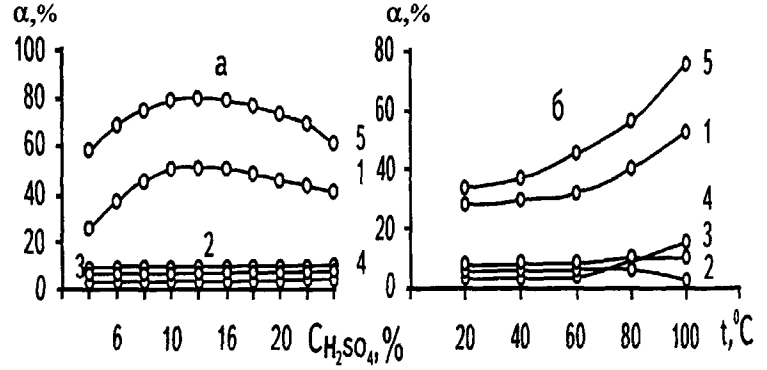


Рис.3 Зависимость степени извлечения компонентов (α) от концентрации серной кислоты (а) и температуры (б).
1-N_2O; 2- Al_2O_3; 3- Fe_2O_3; 4 - K_2O; 5-CaO

С целью установления химических процессов, протекающих при сернокислотном разложении нефелина, проведен рентгенофазовый анализ, как твердого остатка, так и высушенных компонентов жидкой фазы. На рис.4 показана рентгенограмма твердого остатка от сернокислотной обработки нефелиновых сиенитов.

Сравнение рентгенограмм исходного нефелинового сырья и

остатка после сернокислотной обработки показывает, что на этой стадии кислотной обработки, где серная кислота дозирована из расчета кислоторастворимых форм щелочных и щелочноземельных металлов руды, в основном разлагаются минералы нефелин и кальцит.

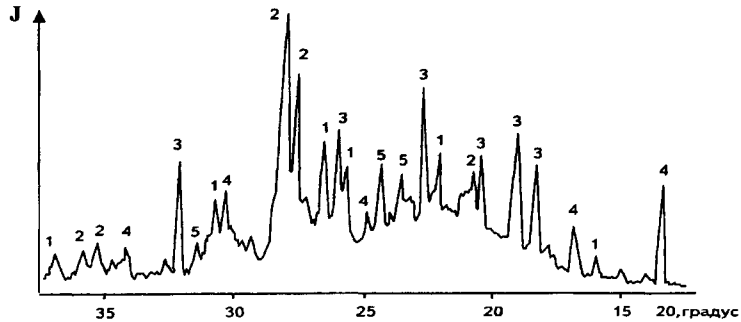


Рис.4 Рентгенограмма твердого остатка от сернокислотной обработки.
1- альбит; 2- ортоклаз; 3- биотит; 4- микроклин.

Влияние различных физико-химических факторов для второй стадии кислотной обработки, т.е. солянокислотного разложения твердого остатка, показано на рис.5. Необходимым актом завершения процесса является практически полное извлечение железа из твердого остатка. Последнее определяет качество полевошпатовых материалов, используемых для фарфоро-фаянсовой промышленности. Допустимые примеси железа в этих материалах находятся в пределах 0,2%.

Влияние продолжительности процесса кислотного выщелачивания твердого остатка показано на рис.5а. На степень извлечения Na_2O, K_2O и CaO продолжительность кислотной обработки влияет незначительно: степень их извлечения в интервале 30-180 мин. практически остается неизменной.

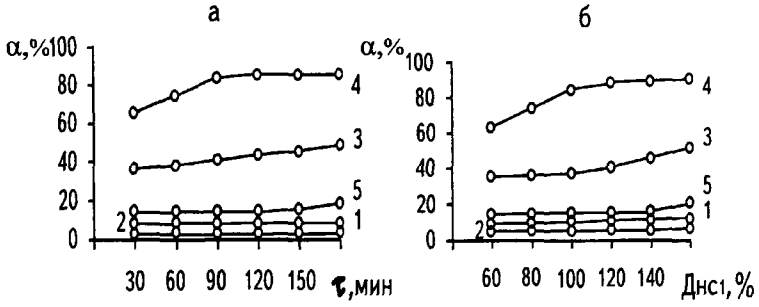


Рис.5 Зависимость степени извлечения компонентов (α) от продолжительности обработки (а) и дозировки кислоты (б). 1-K_20; 2-N_20; 3 -Al_20_3; 4 - Fe_20_3; 5-CaO

Другим фактором, влияющим на степень извлечения компонентов твердого остатка, является дозировка соляной кислоты (рис.5б). Соляная кислота дозирована из расчета содержания легковскрываемой минералогической формы алюминия и железа. С увеличением дозировки кислоты от 60 до 160% стехиометрии степень извлечения всех компонентов увеличивается; так для Al_2O_3 и Fe_2O_3, соответственно, она возрастает от 35,0 до 52,3% и от 63,8 до 90,0%. Твердый остаток белого цвета, после соляно-кислотной обработки, является чистым обезжелезненным полевошпатовым материалом (смесь минералов альбита, микроклина и аморфного кремнезема). Химический состав остатка следующий (в %): Fe_2O_3 - 0,28; K_2O -11,8; Na_2O -2,6; CaO - 0,05; $SiO_{2общ}$ - 74,1; $SiO_{2свобод}$ -28,0. На основе проведенных исследований предложен способ двухстадийной кислотной обработки нефелиновых сиенитов Турпи вначале серной, а затем соляной кислотами, (приложение).

Далее, с целью физико-химического исследования продуктов второй стадии кислотной обработки, т.е. солянокислотного разложения твердого остатка от сернокислотной обработки сырья, твердую фазу разлагали при оптимальном технологическом режиме в соляной кислоте. Полученную солянокислую пульпу фильтровали, промывали твердый остаток, сушили и проводили рентгенографическое исследование. Содержащиеся в фильтрате компоненты

выделили путем упаривания раствора. Рентгенограмма сухого остатка указывает на наличие хлоридов алюминия и железа.

На рис.6 показана рентгенограмма твердого остатка от солянокислотного разложения остатка первой стадии кислотной обработки. Как видно из рисунка, остаток состоит из полевошпатовых минералов. На рентгенограмме видны соответствующие дифракционные характеристики для альбита и ортоклаза: 4,11; 2,95; 2,01; 1,97; 1,71 и 1,85; 1,68; 1,59; 1,49. Железосодержащий минерал биотит при солянокислотной обработке практически полностью разлагается, о чем свидетельствует отсутствие соответствующих линий на рентгенограмме. Также и кислоторастворимые алюминийсодержащие минералы, как гиббсит, растворяясь в соляной кислоте, превращаются в хлориды

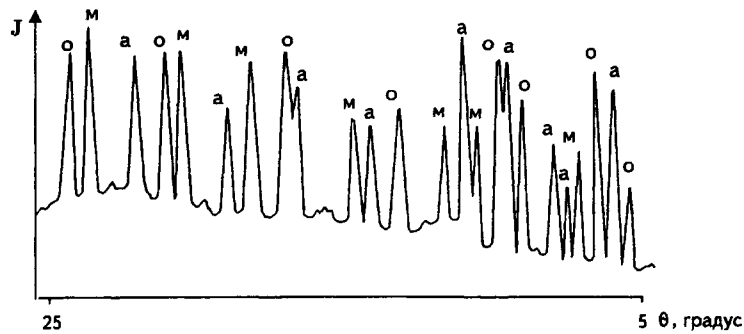


Рис.6. Рентгенограмма твердого остатка от солянокислотного разложения: а- альбит; м - микроклин; о- ортоклаз

Изучена кинетика процессов сернокислотного разложения сырья и солянокислотного разложения остатка. В качестве примера рассмотрим кинетику сернокислотного разложения сырья (рис.7).

Для обработки полученных экспериментальных данных было использовано уравнение, предложенное А.Л.Ротиняном и Б.В.Дроздовым:

$$K = \frac{1}{\tau}\ln\frac{a}{a-x} - \beta\frac{x}{\tau}, \quad (2.1.)$$

где К - константа скорости реакции, мин $^{-1}$;

τ - время реакции, сек;

а - начальная концентрация реагента, %;

х - степень извлечения компонента, %;

β - коэффициент торможения реакции.

Для определения коэффициента торможения реакции (β) строят график зависимости $\frac{1}{\tau}\ln\frac{a}{a-x}$ от $\frac{x}{\tau}$, который дает прямую линию, с тангенсом угла наклона равным β Предельное значение коэффициента торможения стремится к 1/а, но не равно этой величине. Если β = 1/а , то значит, что Д = 0 и, следовательно, реакция заканчивается в поверхностном слое зерен реагирующего вещества.

Условием применимости указанного уравнения является расположение экспериментальных данных на прямой в координатах $\frac{1}{\tau}\ln\frac{a}{a-x}$ от $\frac{x}{\tau}$. Из рис.8 видно, что все опытные данные, полученные при разложении нефелинового сырья серной кислотой, дают прямые линии, следовательно, уравнение применимо к рассматриваемому процессу и свидетельствует о протекании реакции первого порядка. Величины, рассчитанные по $\frac{1}{\tau}\ln\frac{a}{a-x}$, представляют собой константы реакции первого порядка.

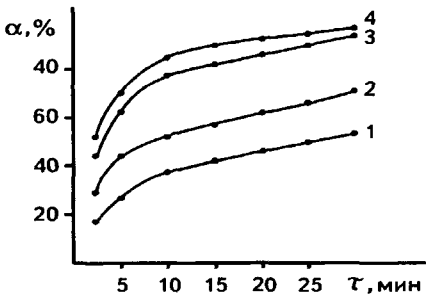


Рис.7. Зависимость степени извлечения оксида натрия (α) от продолжительности кислотной обработки при различных температурах: 1- 40°С; 2- 60°С; 3- 80°С; 4 -100°С

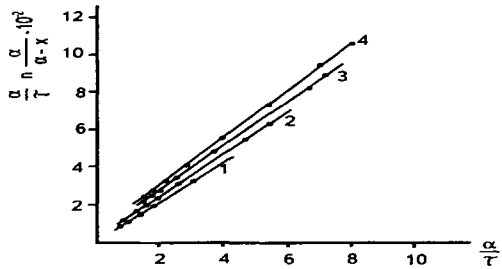


Рис.8. Проверка уравнения на данных разложения нефелиновых сиенитов: 1- 40°С; 2- 60°С; 3 - 80°С; 4-100°С.

Если представить зависимость логарифма средних значений констант скоростей «К» от обратной температуры, то на графике точки не укладываются на одну прямую (рис.9). Подобная форма зависимости логарифма скорости от обратной температуры является довольно типичной для гетерогенных процессов.

Если судить по энергии активации (табл.2), рассчитанной по уравнению Аррениуса:

$$E = 4{,}575\frac{\lg K_2 - \lg K_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \qquad (2.2)$$

то участок ВС (рис.9) соответствует кинетической области протекания процесса, а участок АВ - промежуточной области, где, наряду с кинетическими процессами, начинают действовать и диффузионные.

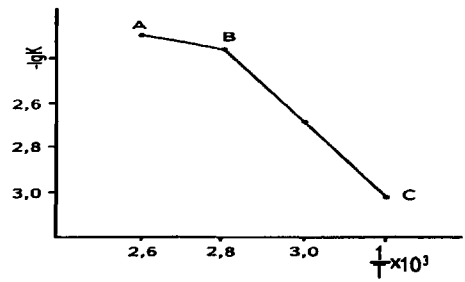


Рис.9. Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры.

На разложение твердого остатка большое влияние оказывает температура, которая способствует увеличению скорости диффузии реагента к непрореагировавшему глинозему. При температуре процесса 100^{0}С и продолжительности 90 мин, извлечение Al_2O_3 из состава кислоторастворимых форм минералов алюминия составляет 49%.

Таблица 2

Зависимость константы скорости реакции от температуры

Температура, К	Константа скорости реакции, мин $^{-1}$	Энергия активации, Ккал/моль
313	$9,6 \cdot 10^{-4}$	-
333	$2,26 \cdot 10^{-3}$	8,50
353	$4,3 \cdot 10^{-3}$	7,80
373	$4,2 \cdot 10^{-3}$	1,22

Кинетические кривые разложения твердого остатка также описываются уравнением Ротиняна-Дроздова. Кажущаяся энергия активации процесса равна 1,40 ккал/моль, что свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области.

ДВУХСТАДИЙНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ ТУРПИ АЗОТНОЙ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТАМИ

Выбор азотной кислоты для разложения нефелиновых сиенитов на первой стадии вызван необходимостью получения нитратов щелочных и щелочноземельных металлов, которые могут быть применены в качестве азотных удобрений. Изучено влияние различных физико-химических факторов на извлечение компонентов сырья (рис.10).

Влияние концентрации азотной кислоты на извлечение Na_2O, K_2O, CaO в раствор показано на рис.10а. Как видно, с увеличением концентрации кислоты от 5 до 20% степень извлечения Na_2O, K_2O и

CaO возрастает, соответственно от 48,8 до 60%; от 14,5 до 19,0% и от 87,8 до 98,3%. В этом интервале степень извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 не превышает 12%. Дальнейшее увеличение концентрации азотной кислоты (до25%)приводит к уменьшению степени извлечения компонентов, что вызвано плохим перемешиванием пульпы, из-за уменьшения отношения жидкой и твердой фазы (Ж : Т). Влияние размера частиц исходной руды на извлечение компонентов ее состава показано на рис.10б. При размерах частиц 0,05 мм извлечение Na_2O составляет 62%, а при 0,2 мм - 51%. Извлечение Fe_2O_3 и Al_2O_3 практически не зависит от размеров частиц сырья и находится на уровне 4%.

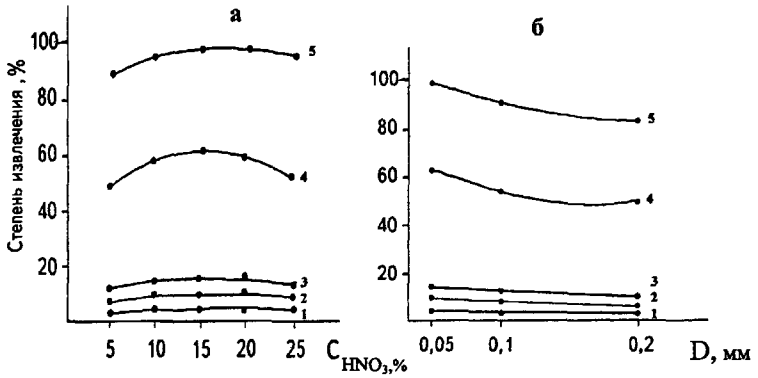


Рис.10. Зависимость степени извлечения компонентов состава сырья при азотнокислотной обработке от концентрации (а) и крупности частиц исходной руды (б). 1 -Al_2O_3; 2 - Fe_2O_3; 3-K_2O; 4-N_2O; 5-CaO

Для определения химических процессов, протекающих при взаимодействии минералов состава нефелиновых сиенитов с азотной кислотой, проводился физико-химический анализ полученных продуктов. С этой целью нефелиновое сырье разлагали при оптимальных условиях: концентрация азотной кислоты-15%; температура обработки-100^{0}C; длительность процесса - 60 мин; дозировка HNO_3 - 140% от стехиометрически необходимого для образования нитратов калия, натрия и кальция; крупность частиц

руды - 0,1 мм и менее.

Полученную пульпу фильтровали, жидкую фазу упаривали, сушили при 80^{0}С и проводили рентгенографический анализ (рис.11) который показал, что сухой продукт состоит из смеси нитратов натрия, калия и кальция. Четко выражены дифракционные пики, соответствующие минералам: калиевой селитры - KNO_3 : 3,73; 3,02; 2,76;2,66; 2,19, натриевой селитры - $NaNO_3$. 3,03 ; 2,53 ; 2,30, кальциевой селитры -$Ca(NO_3)_2$: 5,42 ; 5,14 ; 4,36 ; 3,58 ; 3,12 ; 2,81 ; 2,31.

Твердую фазу азотнокислой пульпы также подвергали рентгенографическому анализу (рис.12). Как видно из рисунка, в состав твердого остатка в основном входят минералы альбит, микроклин, ортоклаз, биотит и гиббсит.

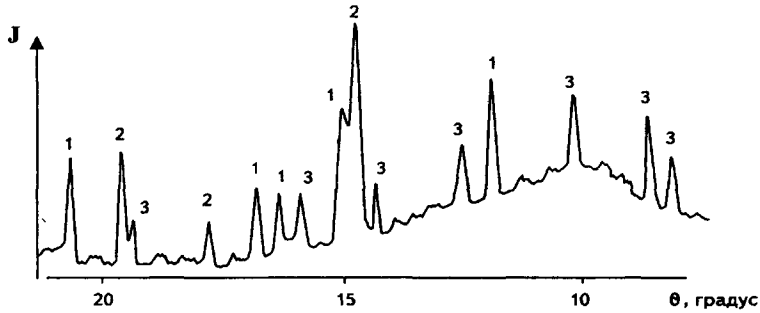


Рис.11. Рентгенограмма фильтратсодержащих компонентов азотнокислой пульпы: 1 - KNO_3; 2 - $NaNO_3$; 3 - $Ca(NO_3)_2$

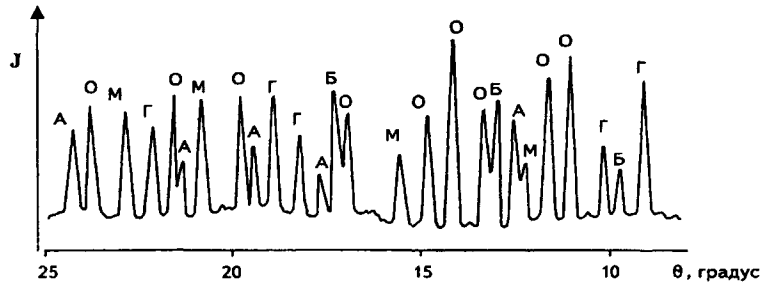


Рис.12. Рентгенограмма твердого остатка от азотнокислотной обработки сырья: А-альбит; Б-биотит; Г- гиббсит; М - микроклин; О-ортоклаз.

На основании данных физико-химического анализа химические процессы взаимодействия минералов нефелиновых сиенитов с азотной кислотой можно представить следующими уравнениями реакции:

$$Na_2O \cdot K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4HNO_3 + 3H_2O \rightarrow$$
$$2NaNO_3 + 2KNO_3 + Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 2SiO_2 + 2H_2O \qquad (1)$$
$$CaCO_3 + 2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Влияние физико-химических факторов на солянокислотное разложение твердого остатка

Влияние концентрации соляной кислоты на извлечение Al_2O_3 и Fe_2O_3 твердого остатка в раствор показано на рис.13а. При увеличении концентрации HCl от 10 до 20% степень извлечения оксидов железа и алюминия повышается от 79 до 90% и от 42 до 45%, соответственно. Дальнейшее увеличение концентрации соляной кислоты приводит к снижению извлечения этих компонентов на 15-20%, в связи с получением густой трудносмешиваемой массы, в результате чего ухудшается доступ кислоты к непрореагировавшим частицам сырья. Степень извлечения примесей CaO,K_2O и Na_2O, с увеличением концентрации кислоты, практически не изменяется и колеблется в пределах 2-7%.Оптимальная концентрация HCl - 20%.

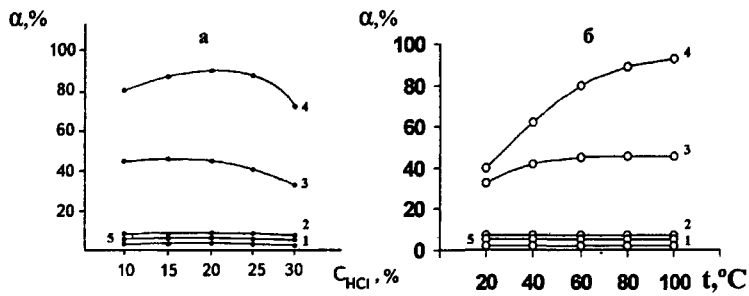


Рис.13. Зависимость степени извлечения компонентов состава твердого остатка (α) от концентрации соляной кислоты (а) и температуры (б)
1- CaO; 2- Na_2O; 3 - Al_2O_3; 4 - Fe_2O_3; 5 - K_2O.

Для установления химических реакций, протекающих при солянокислотном разложении, остаток разлагали при следующих условиях: концентрация соляной кислоты - 20%; температура обработки - 100^{0}C; длительность процесса - 120 мин; дозировка HCl - 160% стехиометрии для образования хлоридов алюминия и железа.

На основании результатов физико-химического анализа продуктов взаимодействия соляной кислоты с твердым остатком от азотнокислотного разложения сырья, суть химических превращений можно показать следующими реакциями:

$$K_2O \cdot 6(Fe, Mg)O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O + 32\ HCl \rightarrow$$
$$2KCl + 6MgCl_2 + 6FeCl_2 + 2AlCl_3 + 6SiO_2 + 18\ H_2O \qquad (2)$$
$$Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 6H_2O$$

Изучена кинетика процессов азотнокислотного разложения сырья и солянокислотного разложения остатка. Обе стадии описываются уравнением А.Л. Ротиняна и Б.В. Дроздова. Кажущаяся энергия активации для азотнокислотного разложения сырья равна 23,1 кДж/моль, а для солянокислотного разложения твердого остатка - 16,6 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процессов в диффузионной области.

ДВУХСТАДИЙНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ РАСТВОРАМИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Особый интерес представляет избирательное извлечение компонентов нефелинового сырья методом последовательной кислотной обработки растворами азотной кислоты, т.е. извлечение на первой стадии кислотной обработки щелочных и щелочноземельных металлов в виде нитратов, а на второй - соединений железа и алюминия в виде азотнокислых солей.

Такой метод намного упрощает разделение нитратов калия, натрия, кальция от нитратов алюминия, железа и является экономически целесообразным, т.к. разделение компонентов осуществляется минуя процессы упаривания растворов и

кристаллизации солей.

Значения параметров первой стадии обработки нефелиновых сиенитов азотной кислотой те же, что в способе двухстадийной азотносолянокислотной обработки. Для второй стадии, т.е. азотнокислотной обработки остатка, установлены оптимальные условия процесса: концентрация HNO_3 - 12-15%; температура обработки - 95-100^{0}C; длительность - 90-100 мин; дозировка HNO_3-140-150% стехиометрически необходимого для образования $Al(NO_3)_3$ и $Fe(NO_3)_3$.

РАЗЛОЖЕНИЕ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ ТУРПИ МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ С ХЛОРИДОМ КАЛЬЦИЯ

Для переработки нефелиновых сиенитов применение кислотных способов ограничено вследствие трудностей извлечения составных компонентов сырья, из-за малой растворимости в минеральных кислотах полевошпатовых минералов (альбит, микроклин), входящих в состав руды.

Трудности можно устранить предварительным активированием перерабатываемого сырья с последующей его кислотной обработкой. Процесс активации сырья включает в себя спекание нефелиновых сиенитов в присутствии минеральных солей.

В качестве активатора для совместного спекания с нефелинами Турпи использовали промышленные отходы хлорида кальция СП "Кимиё", имеющие следующий химический состав, в %: $CaCl_2$ - 90-93; CaClO -2-3; NaCl -2-5; CaF_2 -0,1-2.

Исследовали влияние различных физико-химических факторов как на процесс спекания руды в присутствии активатора $CaCl_2$, так и на результаты водной и солянокислотной обработки полученного спека.

Влияние температуры спекания изучали в интервале от 600 до 1000°C, где неизменными факторами являлись: длительность спекания - 80 мин, массовое соотношение $CaCl_2$: сырье =2 : 1 и крупность частиц <0,2мм. Опыты показали, что процесс разложения полевошпатовых минералов, содержание которых в руде составляет 50-70%, начинается при температуре выше 600°C (рис.14а.). При

повышении температуры от 700 до 850°С степень извлечения компонентов Al_2O_3, Na_2O, K_2O соответственно изменяется от 82,4 до 96,8; от 78,5 до 95,7; от 70,0 до 97,3, а извлечение Fe_2O_3 в этом интервале достигает – 90%. Оптимальной температурой спекания с учетом благоприятного вскрытия сырья, можно считать 850-950°С, при которой использованный $CaCl_2$ существенно не разлагается.

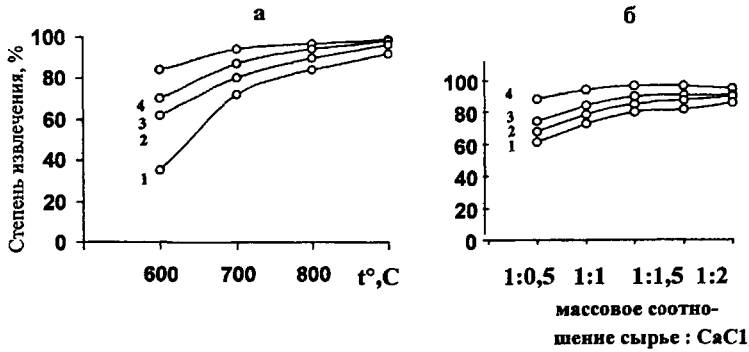


Рис.14. Зависимость степени извлечения компонентов сырья от температуры спекания (а) и соотношения сырья: $CaCl_2$ (б). 1-Fe_2O_3; 2-Al_2O_3; 3-Na_2O; 4-K_2O

Важным фактором, влияющим на разложение нефелиновых сиенитов при совместном спекании с $CaCl_2$, является массовое соотношение $CaCl_2$ к сырью (рис.14б). При температуре 850°С и соотношении $CaCl_2$: сырье =1:1 степень извлечения компонентов сырья превышает 80%, в то время как, такой же показатель извлечения в известном способе спекания алюминиевого сырья с известняком , достигается лишь при температуре 1100°С и массовом соотношении $CaO:SiO_2$=2:1. При массовом соотношении $CaCl_2$: сырье = 2:1 степень извлечения Al_2O_3, Fe_2O_3, Na_2O, K_2O достигает 95% и выше. Увеличение соотношения $CaCl_2$: сырье больше 2:1 практически не изменяет извлечение компонентов, а наоборот, увеличивает массу потока веществ, следовательно, и теплозатраты.

Для определения химического и минералогического составов получаемых спеков проводили спекание нефелина с $CaCl_2$ при оптимальных условиях: температура спекания - 950°С; массовое

соотношение нефелинового сырья к $CaCl_2$ - 1:2; продолжительность процесса - 60 мин; крупность материалов< 0,2мм. Полученный при этом спек подвергали рентгенофазовому анализу. Дифрактограмма спека показана на рис.15. Как видно из рисунка, характерные линии, соответствующие минералам альбита, микроклина, ортоклаза, биотита, кальцита и нефелина отсутствуют, что объясняется разрушением этих минералов и их переходом в другие соединения. На рентгенограмме четко выражены линии, соответствующие хлориду кальция, калия и натрия, анортиту, гематиту и α - кристобалиту.

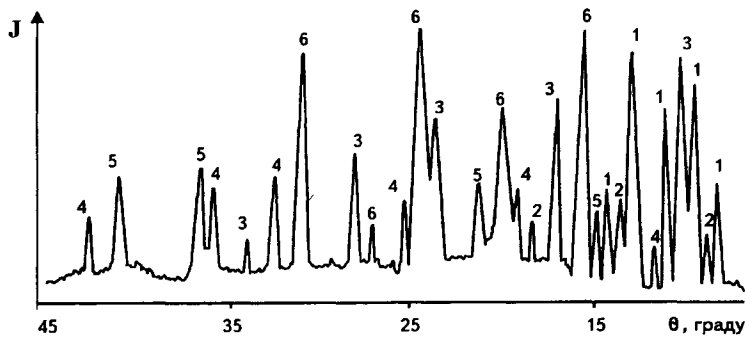


Рис.15. Рентгенограмма исходного спека нефелина с хлоридом кальция. 1.$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; 2- $CaCl_2$; 3- α-SiO_2; 4- KCl; 5- NaCl; 6- Fe_2O_3.

Таким образом, суть химических превращений при спекании нефелиновых сиенитов Турпи с $CaCl_2$ заключается в разрушении кислотонерастворимых минералов - альбит, микроклин, ортоклаз и образованием анортита. Последний хорошо растворяется в соляной и других минеральных кислотах. Что касается других минералов исходной руды, то железосодержащий минерал биотит при спекании также разрушается, и при этом железо переходит в форму минерала гематита, а некоторая часть освободившегося кремнезема минералов альбита, микроклина, ортоклаза, нефелина, биотита превращается в кристобалит - α-SiO_2:

$$2K(Fe)_3(OH)_2[(AI,Fe)Si_3O_{10}] + CaCl_2 + 3O_2 = 2KCl + 4Fe_2O_3 + \\ + CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2 + 2H_2O \qquad (3)$$

Минерал кальцит при спекании разлагается по реакции·

$$CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow , \qquad (4)$$

а его оксид кальция, присоединяя атомы хлора, превращается в $CaCl_2$, либо участвует в образовании минерала анортита.

Кинетика процесса спекания

Кинетику процесса взаимодействия нефелиновых сиенитов Турпи с хлоридом кальция изучали при температурах спекания 650°С; 750°С; 850°С; 950°С, где использовали исходные материалы размером 0,2мм и менее. При этом массовое соотношение нефелиновых сиенитов и $CaCl_2$ равно 1:2. Опыты проводили при продолжительности спекания, (мин): 5; 10; 20; 40; 60; 80 для каждой температуры.

Полученный спек подвергался водной и солянокислотной обработке при оптимальных условиях. В солянокислых растворах комплексонометрическим методом определяли количество извлеченного в раствор оксида алюминия.

Полученные кинетические кривые показаны на рис.16, где наблюдается, что при всех значениях температуры, с увеличением длительности процесса спекания от 5 до 80мин, степень извлечения Al_2O_3 изменяется монотонно. Максимальное извлечение Al_20_3 (95-98%) наблюдается при температуре спекания 950°С и продолжительности 40мин и выше.

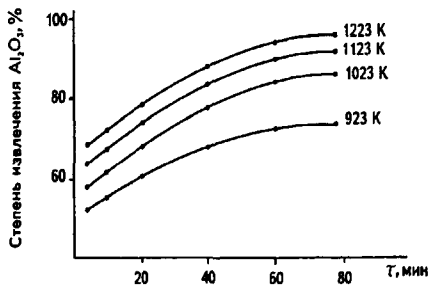


Рис.16. Зависимость степени извлечения оксида алюминия от продолжительности спекания при различной температуре.

Энергию активации реакции определяли по формуле Аррениуса, а также из графика зависимости lgk от обратной температуры 1/T. Значение E в обоих методах идентичны (табл.3).

Таким образом, скорость реакции взаимодействия нефелиновых сиенитов с хлоридом кальция, представляющая собой твердофазный процесс, протекает в кинетической области, о чем свидетельствует среднее значение энергии активации - 67,87 кДж/моль

Таблица 3

Зависимость константы скорости реакции от температуры

Температура процесса, К	Константа скорости реакции, мин $^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
923	$3,5 \cdot 10^{-3}$	67,87
1023	$8,7 \cdot 10^{-3}$	
1123	$1,8 \cdot 10^{-2}$	
1223	$3,0 \cdot 10^{-2}$	

ВОДНАЯ ОБРАБОТКА СПЕКА

Для установления физико-химических процессов, протекающих при водной обработке спека, а также определения химического и минералогического составов промежуточных и конечных продуктов проводили дериватографическое и рентгенофазовое исследования.

На рис.17 показана рентгенограмма жидкой фазы (фильтрат-содержащей), где четко видны линии, соответствующие минералам галлиту- NaCl - 3,10; 2,81; 1,99, антарктикиту - $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ - 3,93; 2,78;2,16, сильвину - KCl - 3,49; 3,16; 2,22.

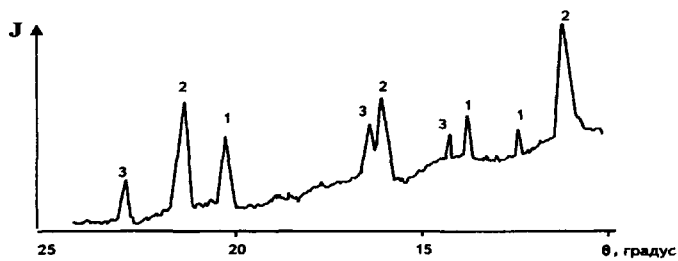


Рис.17. Рентгенограмма продуктов жидкой фазы от водной обработки спека. 1- KCl; 2- $CaCl_2 \cdot 6H_2O$; 3- NaCl

Рентгенограмма высушенной твердой фазы показана на рис.18. Как видно из рисунка, твердая фаза пульпы от водной обработки спека в основном содержит минералы: анортит; гематит; - α-кристобалит. Железо в составе нефелиновых сиенитов Турпи, в

Рис.18. Рентгенограмма продуктов твердой фазы от водной обработки спека. 1- $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; 2- α-SiO_2; 3- Fe_2O_3

основном находится в виде минералов биотита и в меньшей степени, в составе лепидомелана, в двух формах: Fe^{2+} и Fe^{3+}. Отсутствие на рентгенограмме соединений Fe^{2+} объясняется тем, что на стадии спекания, за счет кислорода воздуха Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+}.

СОЛЯНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОСТАТКА ОТ ВОДНОЙ ОБРАБОТКИ СПЕКА

При водной обработке соединения алюминия и железа извлекаются в незначительных количествах (0,1-0,2%), что свидетельствует об их нахождении в спеке в виде нерастворимых в воде соединений, для извлечения которых необходимо проводить кислотную обработку.

На основании полученных результатов физико-химического анализа химические процессы, протекающие на стадии кислотного разложения твердого остатка от водной обработки спека, можно выразить следующим уравнением:

$$\left.\begin{matrix} CaO\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2 \\ Fe_2O_3 \\ SiO_2 \end{matrix}\right\}_{тв.} + 14HCl = CaCl_2 + 2AlCl_3 + 2FeCl_3 + 3SiO_2 + 7H_2O \quad (5)$$

КИНЕТИКА СОЛЯНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОСТАТКА ОТ ВОДНОЙ ОБРАБОТКИ СПЕКА

Константы скорости разложения твердого остатка рассчитывали по кинетическому уравнению первого порядка:

$$K = \frac{1}{0{,}43 \cdot \tau} \lg \frac{1}{1-x}, \qquad (2.3)$$

где x - степень извлечения Al_2O_3 из остатка в раствор, %; τ - время протекания процесса, мин.

Построенный график зависимости lg1/1-x от времени представляет собой прямые линии, с наклоном, равным 0,43K. Изменение константы скорости разложения твердого остатка от температуры подчиняется закону Аррениуса, что подтверждается прямолинейной зависимостью lgk от 1/T.

Среднее значение кажущейся энергии активации процесса кислотного разложения твердого остатка составляет 11,27 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области, т.е. реагируемые ионы водорода диффундируют сквозь кремнеземсодержащие соединения к алюминийсодержащим компонентам.

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС РАЗЛОЖЕНИЯ АЛУНИТОВЫХ РУД

Алунитовые руды месторождения Токмак выявлены впервые в 1935 г. Коршуновым. Токмаковские алунитовые поля расположены в легкодоступном и экономически освоенном районе Кураминского хребта (пос. Табошар) Таджикистана и характеризуются следующим химическим составом: 19,3% Al_2O_3; 63,09% SiO_2; 3,53% Fe_2O_3; 0,86% $Ti0_2$; 3,2% K_20; 1,14 Na_20; 3,6% SO_3 ; 0,84% Mg0; 4,42% H_20; 0,02% п.п.п. Природные алуниты трудно вскрываются серной кислотой. Обычно для облегчения разложения их подвергают обжигу. До

500^0C алунит практически не претерпевает никаких изменений, а начиная с 450^0C и, особенно, в интервале 500^0C-550^0C, удаляется 6 моль гидроксильной воды, с первоначальным образованием псевдоморфозы по алуниту, которая затем превращается в безводные алюмокалиевые (алюмонатриевые) квасцы и аморфный глинозем.

С целью определения качественной и количественной характеристики минералов состава алунитов месторождения Токмак был проведён рентгенографический анализ усредненной пробы этих руд на дифрактометре ДРОН-2 по методу порошка с излучением CuK_α (фильтр никелевый). Рентгенограмма исходного алунитового сырья показана на рис.19, где четко выражены линии минералов-иллита, ярозита, кварца, алунита. Характерные линии каолинита не наблюдаются, что свидетельствует об отсутствии этого минерала в руде.

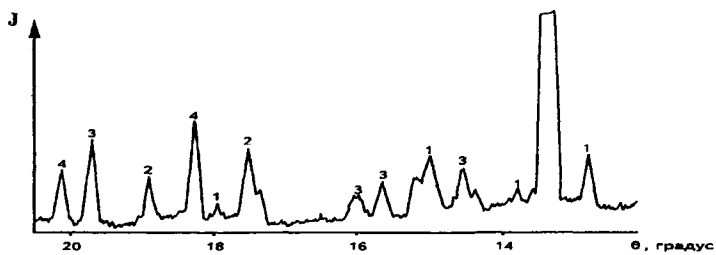


Рис.19. Рентгенограмма алунитовых руд месторождения Токмак 1-алунит; 2-иллит; 3-ярозит; 4-кварц

Качественная и количественная характеристики минералов состава алунитов Токмака, которые определены на основании кристаллооптического и рентгенофазового методов анализа, представлены в табл. 4.

В целях определения оптимальных условий процесса дегидратирующего обжига алунита изучено влияние различных физико-химических факторов на степень извлечения компонентов состава сырья.

Таблица 4

Некоторые характеристики минералов состава алунитов Токмак

Минералы	Химическая формула минерала	Содержание минерала в руде, %	Рентгенометрические характеристики минералов, θ
Алунит	$(K,Na)_2[Al_6(SO_4)_4(OH)_{12}]$	15,4	3,48; 3,25; 2,98; 2,3
Иллит	$K_{\angle 1}Al_2[OH]_2\{AlSi_3O_{10}\}\cdot nH_2O$	38,0	2,56; 2,38
Ярозит	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	2,8	3,07;2,85;2,79; 2,28
Кварц	α-SiO_2	38,0	3,34; 2,45; 2,23
Прочие примеси	Fe_2S и др.	5.8	-

На рис 20 показано влияние температуры обжига на степень извлечения в раствор Al_2O_3, Fe_2O_3, Na_2O, K_2O. Как видно, с увеличением температуры обжига от 300°С до 500°С степень извлечения Al_2O_3 увеличивается от 5,1% до 84,3%, Fe_2O_3 - от 49,8% до 88,5%, Na_2O - от 1,2% до 74,6%, K_2O - от 30,0% до 79,7%.

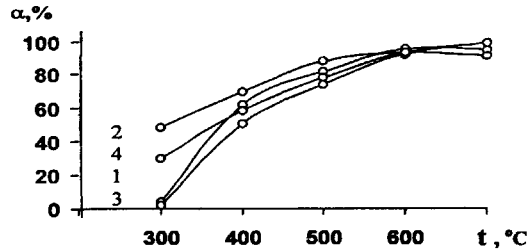


Рис.20. Зависимость степени извлечения компонентов состава алунита (α) от температуры обжига
1-Al_2O_3, 2-Fe_2O_3, 3-Na_2O, 4-K_2O.

Оптимальная температура обжига сырья - 580-620°С, где степень извлечения компонентов, составляющих руду, достигает 95,0-99,8%. Неизменными факторами при этом являлись: размер

РОС НАЦИОНАЛЬНАЯ БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
200 РК

частиц исходного сырья - 0,16 мм и менее; продолжительность процесса обжига - 20 мин.

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ДЕГИДРАТИРУЮЩЕГО ОБЖИГА АЛУНИТОВОГО СЫРЬЯ

Кинетику процесса дегидратирующего обжига алунитового сырья исследовали при температурах 550°С, 580°С, 600°С, обеспечивающих максимальное разложение минерала алунита согласно реакции:

$$K_2[Al_6(SO_4)_4(OH)_{12}] \longrightarrow K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 + 6H_2O, \quad (6)$$

где продолжительность опытов при каждой температуре составила 2, 4, 6, 8, 10 мин. На основании полученных данных строили кинетические кривые (рис.21.), из которых видно, что при одном и том же значении времени степень извлечения оксида алюминия, в зависимости от температуры, разная. При продолжительности обжига 2 мин и температуре 550°С степень извлечения Al_2O_3 составляет 4,6 %, а при 600°С – 20,5%: с увеличением продолжительности процесса обжига степень извлечения Al_2O_3 возрастает, максимальное извлечение Al_2O_3 наблюдается при продолжительности обжига – 10 мин.

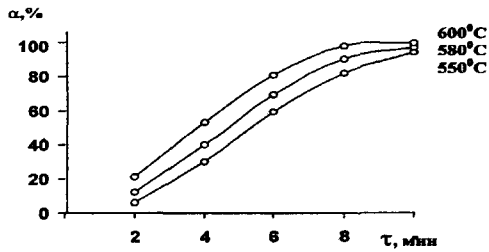


Рис.21.Зависимость степени извлечения глинозема алунита от продолжительности обжига при различных температурах

Для описания полученных кинетических кривых применяли топокинетическое уравнение Колмогорова-Ерофеева:

$$1 - \alpha = e^{-k_\tau^n} \quad (2.4)$$

где α- степень извлечения компонентов ко времени τ; k-константа; n-параметр, зависящий от формы ядра частицы.

Значение константы скорости находили по уравнению Саковича:

$$K = n\kappa^{1/n}, \qquad (2.5)$$

где K - константа скорости реакции; τ-время; n-кинетический параметр.

Зависимость в координатах $\lg[\lg(1-\alpha)]$ от $\lg\tau$ (рис.22) представляет собой прямую линию, что удовлетворяет условию применимости указанного уравнения, при этом значение $n<1$. При таких значениях n реакция дегидратирующего обжига алунита протекает в кинетической области. Для нахождения энергии активизации и более точного определения области протекания процесса, строили график зависимости логарифма средних значений констант скоростей реакции от обратной температуры (рис.23), которая дает прямую линию. По тангенсу угла наклона которой, рассчитывали значение энергии активации:

$$E = 2{,}3 \cdot R \cdot / \operatorname{tg}\alpha / \cdot \xi, \qquad (2.6)$$

где: R- универсальная газовая постоянная; α- угол наклона прямой линии;

ξ- отношение масштаба по оси абсцисс к масштабу по оси ординат

$E = 2{,}3 \cdot 8{,}314 \cdot 31 \cdot 2/30 = 39$ кДж/моль.

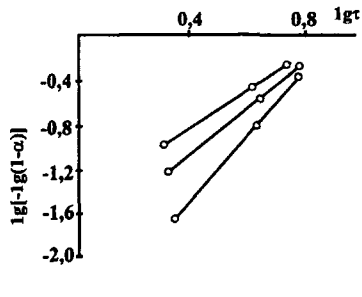


Рис.22. Зависимость $\lg[\lg(1-\alpha)]$ от $\lg\tau$ при разных температурах

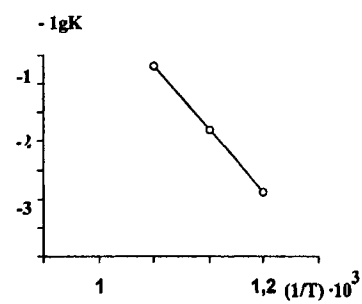


Рис.23. Зависимость lgK от величины обратной температуры

СЕРНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АЛУНИТОВОГО СПЕКА

Влияние концентрации серной кислоты на процесс разложения алунитового спека изучали в интервале 5-25 %. При этом неизменными факторами являлись: температура процесса -100^{0}С; дозировка кислоты-120% от стехиометрии для сульфатизации компонентов спека, продолжительность процесса кислотного разложения -60 мин.

В интервале дозировки кислоты 8-12% фактор концентрации кислоты не влияет на извлечение компонентов спека: при 10%-ной H_2SO_4 степень извлечения компонентов такая же как при -12%-ной и составляет 94 % и выше. При концентрации H_2SO_4 20% степень извлечения Al_2O_3, Fe_2O_3, Na_2O, K_2O соответственно составляет 92,1; 87,4; 90,3; 96,2%.

Для установления химических процессов, протекающих при сернокислотном разложении алунитового спека, были сняты рентгенограммы алунитового спека и компонентов твердой фазы сернокислой пульпы (рис.24,25). На рисунке четко выражены дифракционные линии, характерные минералам: α-кварцу (4,24; 3,34; 2,45; 2,23; 2,12) и иллиту (2,98; 2,56; 2,38; 2,24). Жидкая фаза сернокислой пульпы от кислотного разложения алунитового спека, в целом состоит из смеси сульфатов алюминия, железа, калия и натрия.

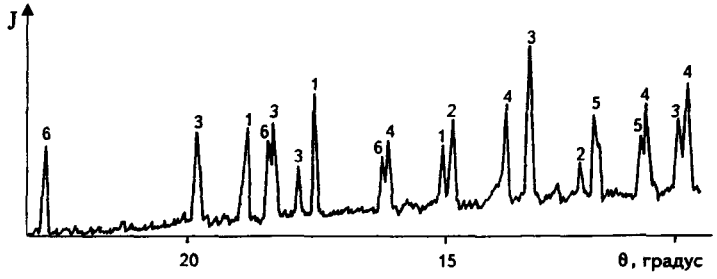


Рис.24. Рентгенограмма исходного алунитового спека 1-иллит; 2-ярозит; 3- α–кварц; 4-калиевые квасцы; 5-натриевые квасцы; 6- γ-глинозем.

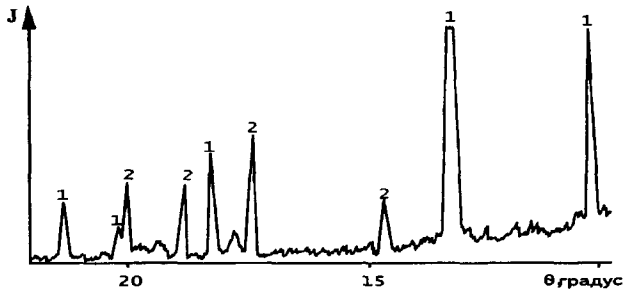


Рис.25. Рентгенограмма остатка от сернокислотной обработки алунитового спека. 1- α-кварц; 2-иллит.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКОЙ И ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В ПУЛЬПАХ КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ РУД

Изучены фильтрационные характеристики солянокислых, сернокислых и азотнокислых пульп, полученных при переработке нефелиновых сиенитов и алунитовых руд. Определены оптимальные условия проведения процессов фильтрации. Установлены фильтрационные характеристики пульп: сопротивление фильтровальной перегородки и слоя кремнеземистых остатков, а также производительность фильтрации во всех предложенных технологиях. Например, для переработки нефелиновых сиенитов методом двухстадийного разложения - «серной-соляной» кислотами определены рациональные условия проведения процесса фильтрации:

для сернокислых растворов:

температура пульпы - 60-70°С; концентрация пульпы (по Na_2SO_4) - 45-65 г/л; разрежение системы - 78-88 кПа; высота слоя осадка - 0,5-0,8 см. При этом удельная производительность фильтрации составляет 1,32 $м^3/м^2 \cdot$час.

для азотнокислых пульп:

температура - 80°С; концентрация (по KNO_3)-50,2 г/л; разрежение системы - 80 кПа; высота слоя осадка - 0,5 см. При этом сопротивление осадка составляет $9{,}1 \cdot 10^6$ $м^{-2}$, а сопротивление фильтро-

вальной перегородки-8,4·10 $^{-9}$м $^{-1}$. Удельная производительность фильтрации достигает - 0,915 м^3/м^2 · час.

для солянокислых пульп:

концентрация (по Al_2O_3) -26,8-33,3 г/л; температура - 60-90°С; разрежение системы 76-78 кПа; концентрация полиакриламида (ПАА) -0,6-1,0 мг/л. При этом удельная производительность фильтрации составляет 0,54 м^3/м^2·час.

ГЛАВА 4 . ПОЛУЧЕНИЕ ГЛИНОЗЕМА ИЗ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ, С ПРИМЕНЕНИЕМ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

ПОЛУЧЕНИЕ ГЛИНОЗЕМА ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ АЛЮМИНИЯ

Солянокислый раствор помещали в реактор с магнитной мешалкой, соединенной с термостатом и туда же добавляли порции карбоната кальция из расчета замещения алюминия и железа солянокислых солей на кальций, по реакции:

$$2AlCl_3 + 3H_2O + 3CaCO_3 = 2Al(OH)_3 + 3CaCl_2 + 3CO_2\uparrow$$

$$2FeCl_3+3H_2O+3CaCO_3=2Fe(OH)_3+3CaCl_2+3CO_2\uparrow \qquad (7)$$

После завершения процесса обработки полученную пульпу фильтровали. Рентгенограмма высушенного при 105°С продукта жидкой фазы показала, в основном, наличие линии $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (рис.26). Твердая фаза от переработки $AlCl_3$, $FeCl_3$ с $CaCO_3$ представляет собой смесь $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$, дериватограмма которой представлена на рис.27.

Далее, смесь $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ подвергали щелочной обработке по Байеру. Полученная при этом пульпа в жидкой фазе содержит алюминат натрия - $NaAlO_2$, а в твердой - $Fe(OH)_3$.

Изучали влияние различных физико-химических факторов на процесс образования $Al(OH)_3$ из $AlCl_3$, а также $Fe(OH)_3$ из $FeCl_3$ при обработке карбонатом кальция. Оптимальными являются: температура обработки - 80°С; отношение твердой к жидкой фазе - Т:Ж=1:10; дозировка известняка к хлоридам-100% от стехиометрии по реакции замещения Al, Fe на кальций в хлоридах; длительность процесса обработки с $CaCO_3$ - 30-40 мин.

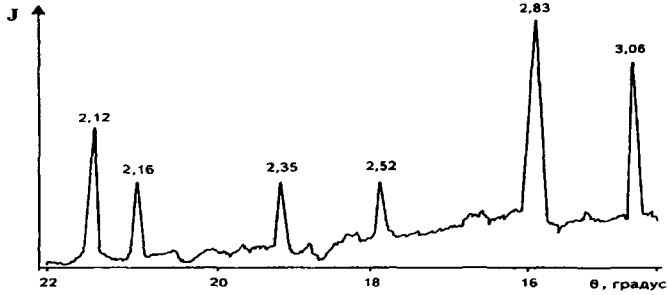


Рис.26. Рентгенограмма хлорида кальция ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$).

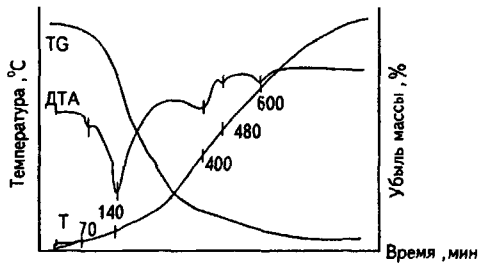


Рис.27. Дериватограмма твердой фазы от переработки $AlCl_3$ и $FeCl_3$ с $CaCO_3$

ПОЛУЧЕНИЕ ГЛИНОЗЕМА ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ

Изучение процесса взаимодействия $Al(NO_3)_3$, $Fe(NO_3)_3$, KNO_3, $NaNO_3$ и $Ca(NO_3)_2$ с карбонатом кальция, в зависимости от условий проведения опытов, заключалось в рассмотрении влияния таких физико-химических факторов, как температура обработки, продолжительность процесса, массовые соотношения жидкой и твердой фазы (Ж : Т), дозировка карбоната кальция, что необходимо для установления технологического режима процесса и определения технико-экономических показателей.

Взаимодействие компонентов азотнокислой пульпы с $CaCO_3$ происходит согласно уравнениям::

$$2Al(NO_3)_3 + 3CaCO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3Ca(NO_3)_2 + 3CO_2\uparrow$$
$$2Fe(NO_3)_3 + 3CaCO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 3Ca(NO_3)_2 + 3CO_2\uparrow \quad (8)$$

Нитраты калия, натрия и кальция при этом не реагируют с $CaCO_3$ и их состав не изменяется. Доказательством этого служит рентгенограмма высушенных при 70°С солей компонентов, содержащихся в фильтрате азотнокислой пульпы, где четко наблюдаются пики, соответствующие минералам: $NaNO_3$ -3,02; 2,53; 2,30; KNO_3 - 3,73; 3,02; 2,76; 2,66; 2,19; $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ - 5,42; 5,14; 4,36; 3,58; 3,12; 2,81; 2,31.

Процесс гидролиза и взаимодействия нитратов алюминия и железа с $CaCO_3$ можно представить следующими уравнениями:

$$Al(NO_3)_3 + 3HOH \rightarrow Al(OH)_3 + 3HNO_3$$
$$Fe(NO_3)_3 + 3HOH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3HNO_3 \qquad (9)$$
$$CaCO_3 + 2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

При соотношении Ж : Т = 1 : 1 степень образования $Al(OH)_3$ из смеси нитратов достигает 85,0%, а $Fe(OH)_3$ - 74,8%. Увеличение Ж : Т до 10 : 1 обеспечивает высокий выход $Al(OH)_3$ - 99,5% и $Fe(OH)_3$ - 96,6%. Большое увеличение Ж : Т, т.е. разбавление реагирующих веществ технологически нецелесообразно, в связи с увеличением массы потока воды в системе и трудностью аппаратурного оформления процесса.

ПОЛУЧЕНИЕ ГЛИНОЗЕМА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ

Сернокислый раствор, содержащий: $Al_2(SO_4)_3$-93,88 г/л; $Fe_2(SO_4)_3$-13,50 г/л; K_2SO_4-9,1 г/л; Na_2SO_4-12,6 г/л, получали следующим образом: алунитовую руду химического состава (в %): 27,5Al_2O_3; 7,2K_2O; 0,15Na_2O; 26,3SO_3; 1,3Fe_2O_3; 1,08 CaO; 24,1SiO_2 и п.п.-12,37 подвергали спеканию в интервале температур от 580-650°С, затем полученную массу обрабатывали раствором 10-20%-ной серной кислоты при 100°С в реакторе для разложения. Полученную сернокислую пульпу разделяли фильтрованием на твердую фазу, представляющую собой соединение кремнезема, и жидкую фазу, состоящую из сульфатов алюминия, железа, калия,

натрия и др.

В сернокислый раствор добавляли карбонат кальция из расчета осаждения алюминия и железа в виде их гидроксидов по реакции:

$$Al_2(SO_4)_3+3CaCO_3+3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_{3\downarrow} +3CaSO_{4\downarrow} +3CO_2\uparrow$$

$$Fe_2(SO_4)_3+3CaCO_3+3H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_{3\downarrow} +3CaSO_{4\downarrow} +3CO_2\uparrow \quad (10)$$

Для установления оптимальных условий обработки сернокислых солей карбонатом кальция, изучали влияние различных физико-химических факторов на процесс образования гидроксидов алюминия и железа.

На основании полученных результатов оптимальными условиями проведения процесса можно считать: температура обработки-50-100°С; продолжительность процесса - 40-60 мин; дозировка $CaCO_3$ -100% стехиометрии; отношение Ж:Т- 6:1÷10:1.

Для исследования химических процессов, протекающих при взаимодействии смеси сульфатов алюминия, железа, калия и натрия с карбонатом кальция, проведён рентгенофазовый анализ продуктов жидкой и твердой фазы полученной пульпы.

Для этого жидкую фазу пульпы от взаимодействия сульфатов с $CaCO_3$ отделяли, упаривали до определенного объема и кристаллизовали содержащиеся в ней соли, сушили при 120°С и проводили рентгенографический анализ. Рентгенограмма компонентов жидкой фазы представлена на рис.28., из которой видно, что в состав жидкой фазы входят сульфаты калия и натрия. Калий находится в форме минерала араканита - K_2SO_4 с характерными дифракционными линиями: 4,23; 3,018; 2,98, а натрий- в виде минерала тенардита - Na_2SO_4, которому соответствуют следующие дифракционные линии: 4,62; 3,84; 3,10; 2,82.

Твердую фазу пульпы от переработки сернокислых солей с $CaCO_3$, которая представляет собой смесь гидроксидов алюминия, железа, а также сульфата кальция, сушили при 105°С и подвергали рентгенофазовому анализу.

На основании результатов рентгенографических исследований процесс взаимодействия сернокислых солей алюминия, железа,

калия и натрия с карбонатом кальция можно описать следующим уравнением:

$$\left.\begin{matrix}Al_2(SO_4)_3\\ Fe_2(SO_4)_3\\ K_2SO_4\\ Na_2SO_4\end{matrix}\right\}_{(ж)} + 6CaCO_{3\,(т)} + 6H_2O \rightarrow \left.\begin{matrix}2Al(OH)_3\\ 2Fe(OH)_3\\ 6CaSO_4\cdot 2H_2O\end{matrix}\right\}_{(т)} + \left.\begin{matrix}K_2SO_4\\ Na_2SO_4\end{matrix}\right\}_{(ж)} + 6CO_2 \qquad (11)$$

т.е. сернокислые соли калия, натрия не взаимодействуют с карбонатом кальция и остаются в растворе.

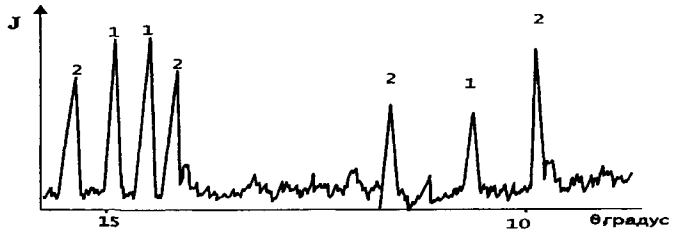


Рис.28. Рентгенограмма компонентов жидкой фазы от карбонатной обработки сернокислых солей.
1-арканит; 2-тенардит

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ РУД И ИХ ОПЫТНО-ЗАВОДСКИЕ ИСПЫТАНИЯ

На основании проведенных исследований разложения нефелиновых сиенитов и алунитов кислотными и комбинированными способами предложены следующие технологические схемы: двухстадийная переработка нефелиновых сиенитов серной и соляной кислотами; двухстадийная переработка нефелиновых сиенитов азотной и соляной кислотами; переработка нефелиновых сиенитов методом их спекания с хлоридом кальция; комплексная переработка алунитов Токмак; получение глинозема из солянокислых, азотнокислых и сернокислых солей алюминия.

Принципиальные технологические схемы этих способов представлены в приложении. Для всех технологий составлен материальный баланс. Проведены опытно-заводские испытания полученных полевошпатовых материалов в составе фарфоровых

масс и солей алюминия, в качестве коагулянта в процессе очистки вод. Акты испытаний подтверждают эффективность и целесообразность использования полученных продуктов для указанных целей.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы селективные способы разложения нефелиновых сиенитов методом двухстадийного разложения сырья «серно-соляной», «азотно-соляной» и «азотно-азотной» кислотами с получением сульфатов, нитратов калия, натрия, кальция, хлоридов алюминия и железа. Определены рациональные условия кислотного разложения сырья и промежуточных продуктов переработки, а также оптимальные технологические режимы ведения процессов.

На основании рентгенофазового, дифференциально-термического, кристаллооптического и силикатного методов анализа изучены физико-химические свойства исходных нефелиновых сиенитов, промежуточных и конечных продуктов их разложения серной, азотной и соляной кислотами. Установлено, что на первой стадии кислотного разложения, в зависимости от выбора кислоты, разлагаются минералы нефелин и кальцит, с образованием сульфатов, нитратов калия, натрия и кальция, а на второй стадии разлагаются минералы биотит, гиббсит с образованием хлоридов алюминия и железа. Выявлено, что твердый остаток от кислотного разложения представляет собой смесь полевошпатовых минералов (альбит, микроклин, ортоклаз) и кремнезема, являющихся исходным сырьем для фарфорофаянсового производства.

Изучена кинетика процессов кислотного разложения сырья и промежуточных продуктов с применением уравнения Ротиняна-Дроздова. Установлена кажущаяся энергия активации реакции взаимодействия минералов состава сырья с серной, азотной, соляной кислотами и область протекания процессов.

2. Изучен процесс взаимодействия нефелиновых сиенитов с хлоридом кальция при совместном их высокотемпературном спекании. Определены оптимальные условия переработки сырья на стадии спекания с $CaCl_2$, водного и кислотного разложения спека и

твердого остатка.

На основании кинетических данных установлено, что процесс спекания нефелиновых сиенитов с $CaCl_2$ протекает в кинетической области, о чем свидетельствует среднее значение кажущейся энергии активации, равной 67,87 кДж/моль, а среднее значение энергии активации процесса кислотного разложения твердого остатка составляет 11,27 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области.

На основании физико-химических методов анализа установлены химические реакции, протекающие на стадиях спекания сырья с $CaCl_2$ и кислотного разложения твердого остатка от водной обработки спека.

3. Исследовано влияние различных физико-химических факторов на процесс разложения алунитовых руд месторождения Токмак, на стадии дегидратирующего обжига сырья и сернокислотного разложения спека. Определены оптимальные технологические условия проведения процессов.

Изучена кинетика процессов дегидратирующего обжига алунитового сырья и сернокислотного разложения алунитового спека. Установлено, что процесс обжига алунита описывается уравнением Колмогорова-Ерофеева, а процесс кислотного разложения алунитового спека уравнением Ротиняна-Дроздова. Значение кажущейся энергии активации процесса обжига алунита, равное 39 кДж/моль, свидетельствует о протекании процесса в кинетической области, а значение энергии активации реакции взаимодействия спека с H_2SO_4, равное 4,5 кДж/моль о протекании процесса в диффузионной области.

На основании физико-химических методов анализа установлены химические процессы, протекающие на стадии дегидратирующего обжига сырья и сернокислотного разложения алунитового спека. Обжиг сырья при 450 - 580^{0}С сопровождается заметным выделением конституционной воды алунита, с образованием безводных алюминиевых и алюмонатриевых квасцов, а также γ-Al_2O_3. При сернокислотной обработке спека разлагаются минералы

ярозит и γ-AI_2O_3, в результате чего образуются сульфаты алюминия и железа. Кремнезем алунитового спека выделяется в форме α-SiO_2 и частично остается в составе кислотонерастворимого минерала иллита.

4. Исследованы процессы получения глинозема из солянокислых, азотнокислых и сернокислых солей алюминия, полученных при переработке нефелиновых сиенитов, алунита и других алюминийсодержащих руд с применением карбоната кальция. Определены оптимальные условия технологического процесса проведения карбонатной обработки растворов: температура обработки - 50^0C; продолжительность процесса - 30 мин; соотношение твердой и жидкой фаз пульпы от 1:6 до 1:10; дозировка $CaCO_3$–100% от стехиометрии. На основании физико-химических методов исследования определены химические реакции, лежащие в основе образования $AI(OH)_3$ из солей алюминия. Установлено, что процесс взаимодействия хлоридов, нитратов и сульфатов алюминия с карбонатом кальция в водной среде основан на реакции гидролиза солей, которые инициируют за счет молекул карбоната кальция.

5. Изучен процесс разделения жидкой и твердой фазы пульп, полученных при переработке нефелинов и алунитов. Определены оптимальные условия и технологические режимы проведения процессов фильтрации в солянокислых, сернокислых и азотнокислых пульпах.

6. На основании проведенных исследований разработаны и предложены: способ двухстадийной переработки нефелиновых сиенитов серной и соляной кислотами; способ двухстадийной переработки нефелиновых сиенитов азотной и соляной кислотами; переработка нефелиновых сиенитов методом их спекания с хлоридом кальция; способ комплексной переработки алунитов; метод получения глинозема из солянокислых, сернокислых и азотнокислых солей алюминия.

Для разработанных технологий составлен материальный баланс, проведены технико-экономические расчеты и опытно-заводские испытания.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Назаров Ш.Б., Сафиев Х.С., Запольский А.К. Солянокислотная переработка нефелиновых сиенитов методом предварительной активации. // Тез. Докл Всесоюзного совещания «Кислотные методы комплексной переработки алюмосиликатного сырья».- Апатиты, 1990.- С.17-18.

2. А.с. 1731035 (СССР), Способ переработки щелочных алюмосиликатов. / Ш.Б. Назаров, А.К. Запольский, Х. Сафиев, М.А. Саттарова - Опубл. в Б.И., 1992.- № 27.

3. Назаров Ш.Б., Запольский А.К., Сафиев Х., Мирсаидов У., Саттарова М.А. О применении отходов хлорида кальция и абгазной соляной кислоты при переработке нефелиновых сиенитов // Комплексное использование минерального сырья,1992.- № 1.- С. 42-44.

4. Назаров Ш.Б., Запольский А.К., Сафиев Х. Комплексная переработка сырья и отходов//Материалы Республиканской научно-практической конференции «Утилизация, обезвреживание и захоронение промышленных и бытовых отходов». Душанбе, 1992.- С. 2-3.

5. Назаров Ш.Б., Запольский А.К., Сафиев Х.И. Фильтрационные свойства пульп от сернокислотной переработки нефелинов Турпи // Деп. в СИФ ТаджикНИИНТИ.- Душанбе,1992.- вып. 2, № 16 (805) – Та 92.

6. Назаров Ш.Б., Запольский А.К., Сафиев Х., Мирсаидов У. Использование промышленных отходов при переработке алюминиевого сырья // Комплексное использование минерального сырья. - 1992, № 5.- С. 72-75.

7. Назаров Ш.Б., Запольский А.К., Сафиев Х. Водная и кислотная обработка спеков от переработки нефелинов Турпи // Деп. в СИФ Таджик НИИНТИ. – Душанбе, 1992.- вып.2, № 15 (804) – Та 92.

8. Рузиева Д.Д., Амиров О.Х., Назаров Ш.Б., Мирсаидов У. Особенности селективных методов переработки низкокачественного алюминиевого сырья // Тез. докл. Международной научно-практической конференции, посвященной 80-летию со дня рождения одного из основателей ТТУ Сулейманова А.С. – Душанбе, 1998.- С. 62-63.

9. Рузиева Д.Д., Амиров О.Х., Назаров Ш.Б. Плотность и вязкость сернокислых растворов от переработки нефелинов Таджикистана // Доклады АН РТ.-1997.- т.11, № 11-12 -С.59-61.

10. Рузиева Д.Д., Амиров О.Х., Назаров Ш.Б., Сафиев Х., Мирсаидов У. Исследование комплексной переработки местного алюминиевого сырья.//Вестник ТГНУ.- Душанбе, 1998.- №6.-С.17-20.

11. Патент №298 TJ (Таджикистан). Способ переработки глинозем- содержащего сырья /Назаров Ш.Б., Запольский А.К., Мирсаидов У., Сафиев Х., Рузиева Д.Д., Амиров О.Х., -Опубл. в Б.И. №12, 1998.

12. Рузиева Д.Д., Амиров О.Х., Назаров Ш.Б. Рентгенофазовый анализ нефелиновых сиенитов Турпи и продуктов их кислотного разложения. - Деп. в НПИ Центре .- Душанбе, 1999.- №017 (1258). – 6с.

13. Назаров Ш.Б., Рузиева Д.Д., Сафиев Х., Мирсаидов У. Получение глинозема из азотнокислых солей алюминия.- Деп.в НПИ Центре.- Душанбе, 1999.-№ 018(1259).-5 с.

14. Сафиев Х., Амиров О.Х., Рузиева Д.Д., Назаров Ш.Б. Производство отечественного глинозема – веление времени // Тез.докл. Юбилейной международной конференции, посвященной 80- летию со дня рождения одного из основателей Таджикского технического университета Сулейманова А.С. – Душанбе, 1998.- С.66.

15. Назаров Ш.Б., Амиров О.Х., Рузиева Д.Д., Мирсаидов У., Сафиев Х. Новый способ получения глинозема.// Доклады. АН РТ.- 1998.- т.12, №1-2.- С.67.

16. Амиров О.Х., Рузиева Д.Д., Назаров Ш.Б., Сафиев Х. Мирсаидов У. Производство отечественного глинозема – веление времени. // Вестник ТГНУ.- Душанбе, 1999.- №6.- С.20.

17. Амиров О.Х., Назаров Ш.Б., Сафиев Х., Мирсаидов У. Кинетика процесса спекания нефелиновых сиенитов Турпи с хлоридом кальция. // Изв. АН РТ, Сер.физ.-мат., хим. и геол. наук.- 1999.- №1.- С.74-77.

18. Амиров О.Х., Рузиева Д.Д., Назаров Ш.Б., Мирсаидов У. Химизм взаимодействия нефелиновых сиенитов с хлоридом кальция при их совместном спекании.// Доклады АН РТ.- 1999.- №1.-С.35-38.

19. Мирсаидов У.М., Сафиев Х.С., Исматдинов М., Назаров Ш.Б. Комплексная переработка алюминиевых руд некоторых

месторождений Таджикистана // Изв. АН РТ, Сер. Физ.- мат., хим. и геол. наук. –1999.- № 1.- С.74-77.

20. Сафиев Х., Назаров Ш.Б., Амиров О.Х. Технология переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи. // Информационный листок НПИЦентра.- Душанбе, 2001.-Серия 61.31.- №33.

21. Сафиев Х. Назаров Ш.Б., Амиров О.Х. Исследование коагулирующих свойств смеси хлоридов алюминия и железа // Информационный листок НПИ Центра.- Душанбе, 2001.-Серия 70.25. - №34.

22. Сафиев Х., Назаров Ш.Б., Амиров О.Х. Кинетика солянокислотного разложения остатка от водной обработки спека нефелиновых сиенитов // Информационный листок НПИЦентра, 2001,Серия 61.31 - №38.

23. Сафиев Х., Назаров Ш.Б., Амиров О.Х. Технология получения глинозема из солянокислых растворов алюминия // Информационный листок НПИ Центра. Душанбе, 2000.- Серия 61.31.-№77.

24. Назаров Ш.Б., Гулахмадов Х.Ш., Хакдодов М.М., Аминов Ш.Г. Переработка сульфатов алюминия на глинозем // Ж. Прикладной химии, 2001.- т. 74. Вып. 8.-С. 1356-1358.

25. Сафиев Х., Назаров Ш.Б., Амиров О.Х. Метод разложения нефелиновых сиенитов Турпи // Информационный листок НПИ Центра.- Душанбе, 2000.-, серия 61.31. №76

26. Гулахмадов Х.Ш., Хакдодов М.М., Назаров Ш.Б. Алуниты - перспективное сырье алюминиевой промышленности // Сборник трудов научно-практического семинара «Внедрение разработок ученых Таджикистана в промышленность».- Душанбе, 2001.- С.92-94.

27. А.с. 1729089 (СССР), Способ переработки щелочных алюмосиликатов /Ш.Б.Назаров, А.К.Запольский, У.Мирсаидов. Зарегистрировано в Госпатенте СССР 22.02.91 г.

28. А.с. 1811145 (СССР), Способ комплексной переработки нефели-новых сиенитов /Ш.Б.Назаров, А.К.Запольский, У. Мирсаидов .Зарегистрировано в Госпатенте СССР 10.10.92 г.

29. Назаров Ш.Б., Гулахмадов Х.Ш., Сафиев Х., Хакдодов М.М. Переработка высококремнистого алюминиевого сырья на глинозем// Координационные соединения и аспекты их применения .- Душанбе, 1999.- Вып.3.-С. 155.

30 Назаров Ш Б , Гулахмадов Х Ш . Хакдодов М М Сафиев Х , Мирсаидов У М Получение коагулянтов из местного алюминиевого сырья // Материалы Международной конференции «Водные ресурсы и водохозяйственные проблемы» Душанбе, 1999 -С 61-64

31 Назаров Ш Б , Запольский А К , Сафиев Х Мирсаидов У Отходы производства – сырья для получения коагулянтов // Доклады АН РТ, 1992 -т 35, № 9-10.- С 448

32 Гулахмадов Х Ш , Назаров Ш Б , Хакдодов М М Комплексная переработка алунитов месторождения Токмак // Тезисы докладов конференции «Химия в начале 21 века» посвященной 80-летию академика АН РТ – М С Осими - Душанбе, 2000,С 10

33 Назаров Ш.Б , Гулахмадов Х.Ш., Сафиев Х С Мирсаидов У М Комплексная переработка алюминийсодержащих руд и промышленных отходов //Тез.докл Республиканской научно-практической конференции «Размещение отходов и их влияние на окружающую среду» -Душанбе , 2003 -С.47.

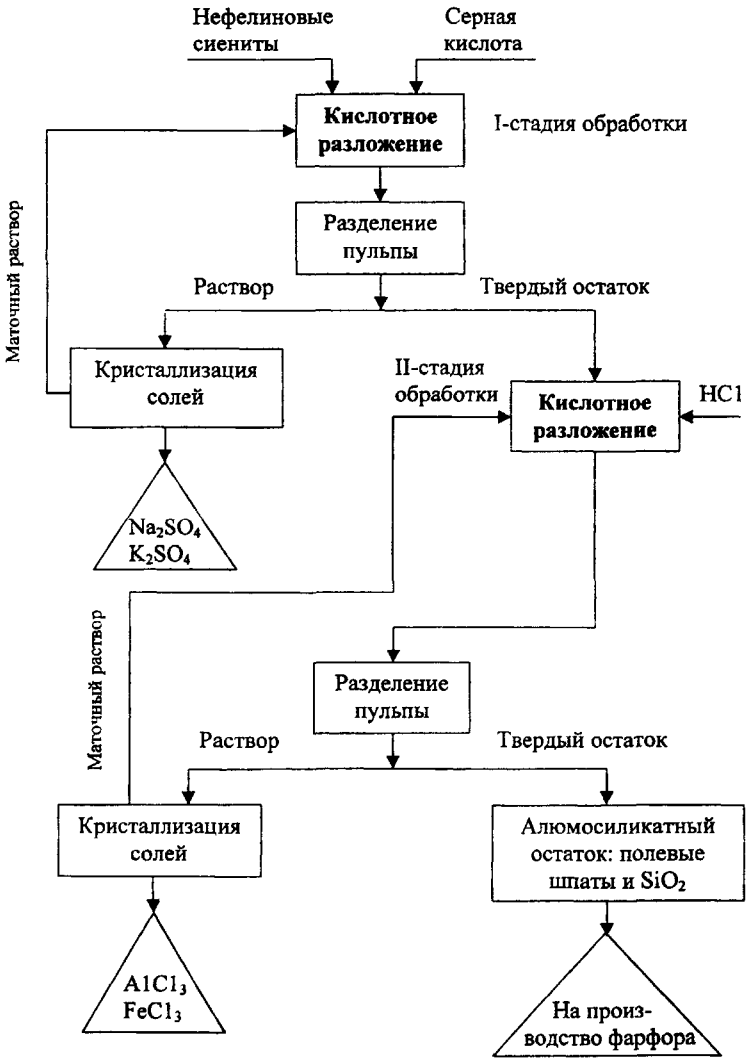
34. Назаров Ш.Б., Гулахмадов Х.Ш., Сафиев Х С , Мирсаидов У М Утилизация отходов строительной промышленности//Тез докл. Республиканской научно-практической конференции «Размещение отходов и их влияние на окружающую среду». -Душанбе , 2003 -С 125

35. Назаров Ш Б , Гулахмадов Х Ш , Сафиев Х С , Мирсаидов У М Отходы производства-сырьё для получения коагулянтов//Тез докл Республиканской научно-практической конференции «Размещение отходов и их влияние на окружающую среду». -Душанбе . 2003 -С 125

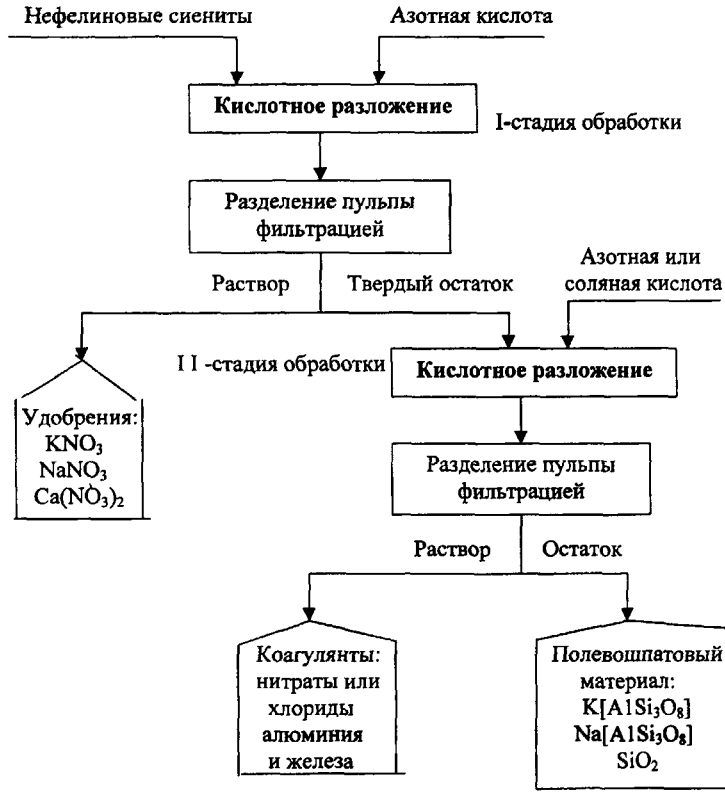
36 Назаров Ш Б., Гулахмадов Х.Ш Хакдодов М.М Основные требования к созданию малоотходных и безотходных производств //Тез докл Республиканской научно-практической конференции «Размещение отходов и их влияние на окружающую среду» Душанбе , 2003.-С 45.

37..Назаров Ш Б , Запольский А К , Амиров О.Х . Сафиев Х , Мирсаидов У Переработка хлорида алюминия на глинозем //Журнал прикладной химии, 2000 - т 73, вып 2.- С 324

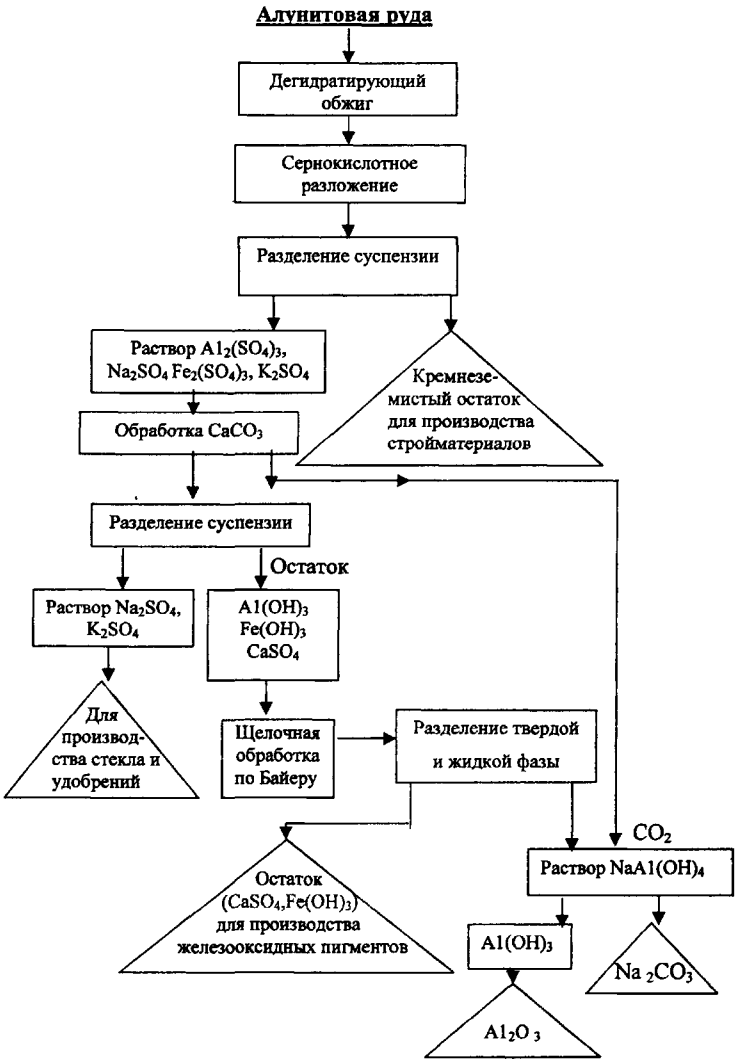
ПРИЛОЖЕНИЕ



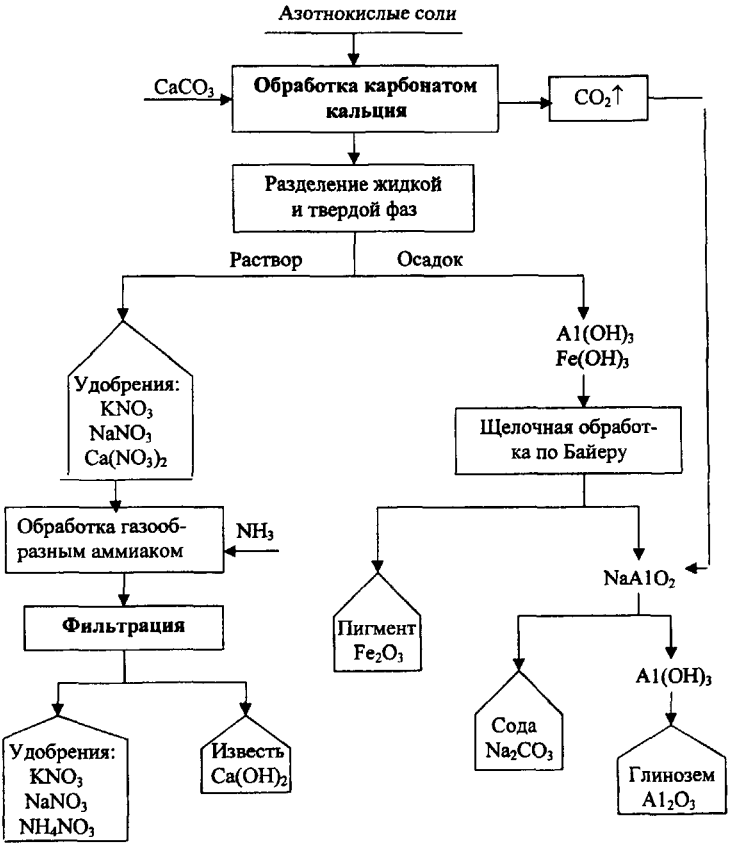
Принципиальная технологическая схема двухстадийной переработки нефелиновых сиенитов серной и соляной кислотами



Принципиальная технологическая схема двухстадийной переработки нефелиновых сиенитов Турпи азотной и соляной кислотами (или «азотной-азотной» кислотой)



Принципиальная технологическая схема комплексной переработки алунитов



Принципиальная технологическая схема получения глинозема, удобрения и извести из азотнокислых солей алюминия

Формат 60/90/16. Бумага фин.копир.
Гарнитура Times New Roman. Усл.п.л. 2,3.Заказ №18,Тираж 100 экз.
ООО «Хайём» 734025, г.Душанбе, ул.Бохтар 3.

РНБ Русский фонд

2003-4
24699