

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э.Д.Маматов,

Институт химии им. В.И.Никитина, АН Республики Таджикистан

Абдул Куддус Хомиди

Институт химии им. В.И.Никитина, АН Республики Таджикистан

РАЗЛОЖЕНИЕ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ РУД С ПРИМЕНЕНИЕМ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ГАЗООБРАЗНОГО ХЛОРА

Представлены результаты изучения кислотного разложения аргиллитов и хлорирования сиаллитов. Изучены физико-химические свойства исходных руд и найдены оптимальные условия их взаимодействия серной кислотой и хлором. Разработаны соответствующие принципиальные технологические схемы и указаны пути получения оксида алюминия из солей алюминия.

Ключевые слова: *кислотное выщелачивание – хлорирование - порода аргиллита - соли алюминия и железа.*

Адрес для корреспонденции: *Маматов Эргаш Джумаевич. 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2, Институт химии АН РТ, E-mail:ergash76@mail.ru*

К настоящему моменту в мире выявлено достаточно много алюминийсодержащих месторождений различных минеральных типов, в том числе месторождений, имеющих промышленное значение.

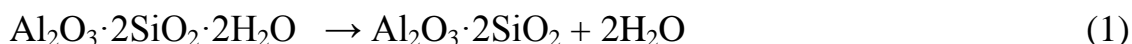
Как известно, некоторые из руд применяются в народном хозяйстве в изначальном природном состоянии, а для некоторых пород необходимо специальное обогащение. Также имеются руды, при разложении которых образуется ряд компонентов, представляющих практический интерес [1-4]. К таким рудам можно отнести сиаллиты и аргиллиты месторождения Зидды.

Цель данного исследования заключалась в разработке кислотного разложения аргиллита и хлорной переработки сиаллита с применением хлор газа и отходов производства для получения солей алюминия и железа.

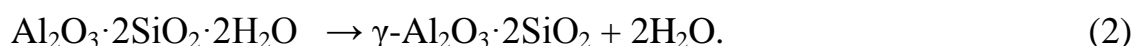
Обсуждение результатов

Согласно результатам проведенных опытов можно предположить следующие химические превращения алюминийсодержащих руд при обжиге в интервале температур 400-800⁰С:

500⁰С



900⁰С



Физико-химические исследования сиаллитов месторождения Зидды показывают, что в состав этих пород входят минералы: кварц, каолинит, иллит и гетит, а их химический состав состоит из следующих оксидов (мас%): Al₂O₃ – 30.05; Fe₂O₃ – 14.2; SiO₂ – 50; Na₂O – 0,1; K₂O – 1,2; CaO – 1,0; MgO – 1,0; п.п.п. – 3.

Процесс термолиза исходного и обожжённого сырья – сиаллитов, изучали в интервале температур 100-1000⁰С на дериватографе марки «Q-1000» системы Паулик-Паулик-Эрдей при скорости подъёма температуры 10⁰С/мин (рис. 1).

Установлено, что изменение в структуре минералов сиаллита начинается при температуре 140⁰С со значительной потерей веса (кривая TG) до температуры 600⁰С. В интервале температур 350-600⁰С наблюдается глубокий эндотермический эффект с максимумом при 500⁰С (кривая ДТА, TG), который указывает на разложение и перестройку структуры каолинита и гетита. Минералы кварц в этом интервале температур изменений не претерпевают. В

интервале температур 900-1000°C наблюдается неглубокий экзотермический эффект с максимумом при 920-930°C, который свидетельствует о возможном взаимодействии метакаолинита и других неразложившихся минералов породы образованием - муллита.

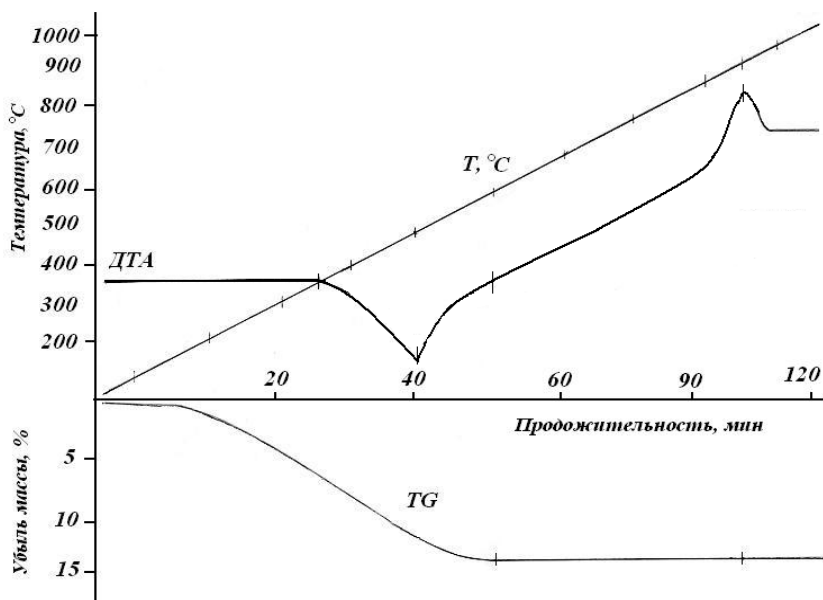


Рис.1. ДТА исходного сиаллита.

Содержание оксидов Al, Fe и Si в исходном сырье определяли как весовым, так и комплексонометрическим методами. Содержание щелочных металлов Na, K, Ca, Mg определяли спектральным методом и методом пламенной фотометрии на установке ПФМ-2.

Съёмка рентгенограмм аргилитов проводилась на аппарате «Дрон-3» в камерах РКД-57 и –86 с медным анодом и никелевым фильтром. Метод съёмки – асимметричный. Условия съёмки следующие: U - 36 кВ; I – 10 мА; диапазон импульса (секунд) - $10^3 \cdot 1$; постоянное вращение – S10.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) исходного аргиллита, а также результаты рентгенофазового анализа (РФА) прокаленного при температуре 600°C аргиллита месторождения Зидды и остатка после кислотного разложения (40-50%-ной H_2SO_4 при 95°C с продолжительностью процесса 1 ч), приведены на рис.2 (а и б). Установлено, что в состав

аргиллитовых пород входят минералы: кварц, каолинит, иллит, гетит, наличие которых подтверждено рентгенофазовым анализом. После прокаливании аргиллита при температуре 600°C и обработки 40%-ной H₂SO₄ на рентгенограмме остатка (рис.2б) отмечаются линии минералов кварца и иллита, при этом каолинит и гетит переходят в раствор. Очевидно, при прокаливании происходит термодиструкция этих минералов и перестройка кристаллической структуры α -модификаций в растворимую форму, то есть каолинит превращается в более легковскрываемую форму - метакаолинит.

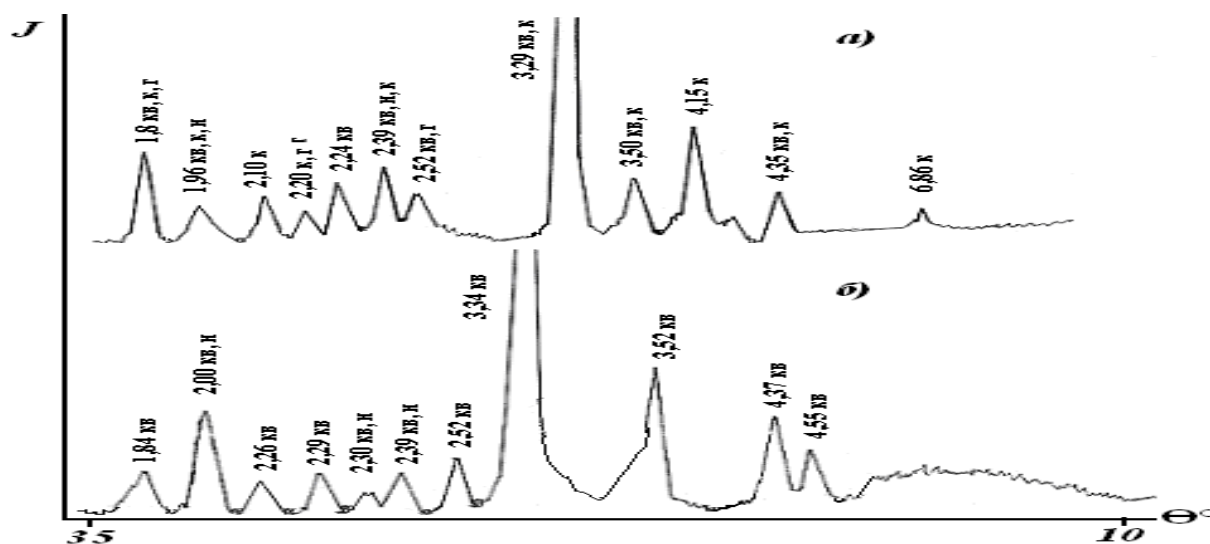


Рис.2. Рентгенограмма исходного аргиллита (а) и осадка (остатка) после прокаливании при температуре 600°C (б). кв – кварц; к – каолинит; и – иллит; г – гетит.

В условиях Таджикистана, имеющего большие запасы сиаллитов и аргиллитов, которые являются доступным сырьем, применение кислотной и хлорной технологии переработки эффективно, так как все продукты переработки сырья находят практическое применение в химической, стекольной и фарфоровой промышленности.

Наличие большого количества выбрасываемых отходов серной кислоты (используемых для сушки газообразного хлора) и газообразный хлор на АОТ «Таджикхимпром» даёт реальную возможность налаживания технологии переработки алюмосодержащего сырья - аргиллитов кислотным и сиаллитов хлорными способами.

Экспериментальная часть

Изучение операций выщелачивания проводили в термостатированном реакторе – сосуде с рубашкой ёмкостью 0.20 л, снабжённом мешалкой и обратным холодильником. После достижения необходимой температуры исходный материал загружали в реактор и добавляли к нему серную кислоту в определенном соотношении. По окончании процесса кислотного разложения пульпу фильтровали и определяли химический состав твёрдой (остатка) и жидкой (аликвотной) фаз.

Хлорирование проводили на установке, состоящей из: кварцевого реактора; конденсатора со сборником хлоридов; поглотителя с раствором щелочи и иодида калия для улавливания остаточного хлора и системы контрольно-измерительных приборов (милливольтметр с термопарой и газорасходомер). Хлор подавался из баллона, средний расход которого составлял 10-20 мл/мин.

На рис.3 приведена зависимость степени извлечения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 из состава обожжённой породы: от температуры (рис.3а); от продолжительности процесса (рис.3б); от концентрации серной кислоты (рис.3в).

Из рис.3а видно, что с повышением температуры от 20 до 100⁰С извлечение Al_2O_3 и Fe_2O_3 возрастает и достигает максимума – 59.7% для Al_2O_3 и 91.6% для Fe_2O_3 при 100⁰С.

Зависимость степени извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 от продолжительности процесса сернокислотной обработки аргиллитов изучали в интервале от 15 до 60 мин (рис.3б). С увеличением длительности процесса переработки до 60 мин при оптимальной температуре 95°C извлечение Fe_2O_3 возрастает от 87.5 до 91.8% , а Al_2O_3 – от 43.9 до 60.1%. Концентрация кислоты изменялась от 20 до 70% (рис.3в), а неизменными факторами в данном процессе являлись: температура - 95°C , продолжительность процесса – 60 мин. С ростом концентрации кислоты от 20 до 60% степень извлечения компонентов возрастает, достигая максимального значения 46.8-60.4% Al_2O_3 и 90.3-91.9% Fe_2O_3 .

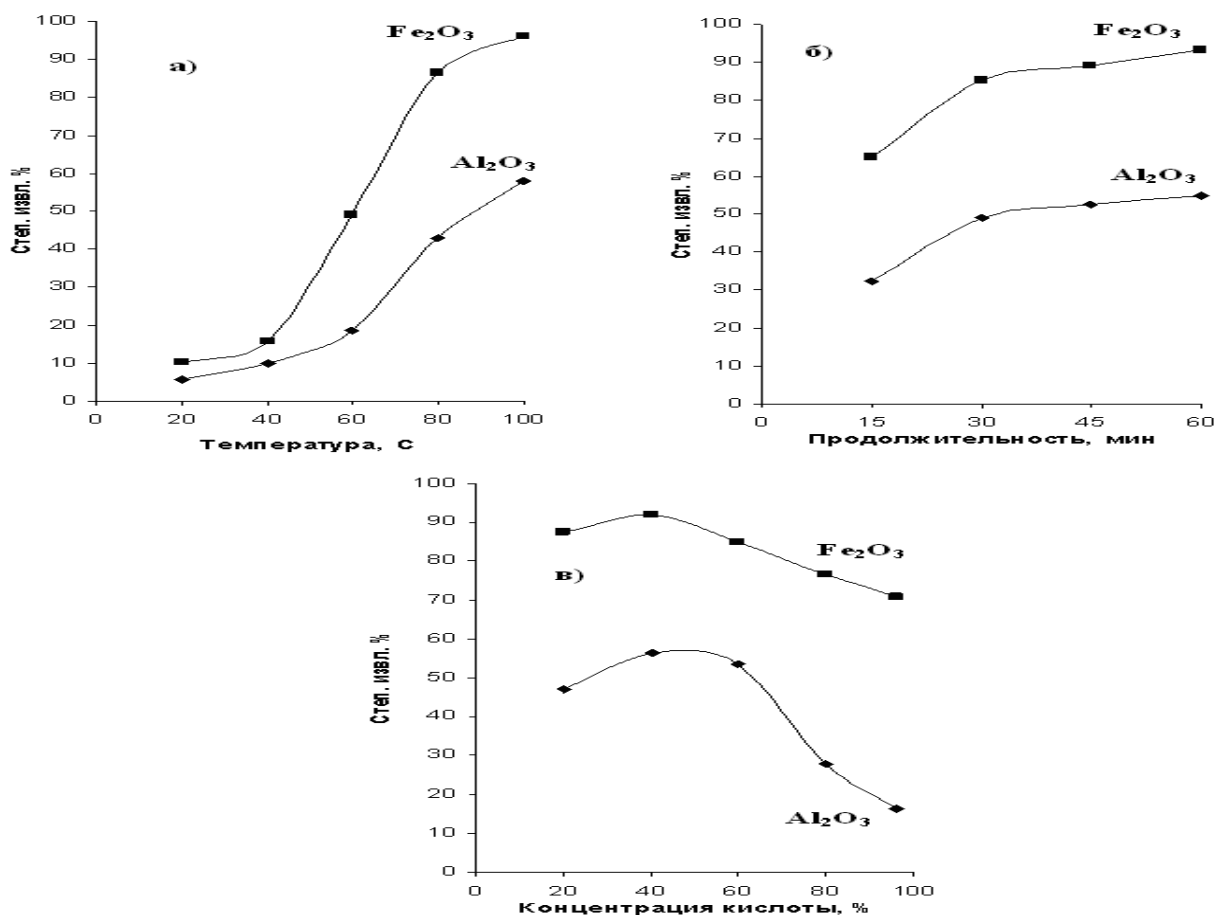


Рис.3. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 от: температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации кислоты (в) при сернокислотном разложении аргиллита.

Результаты хлорирования сиаллита приведены на рис. 4. Как показывают результаты опытов, максимальное хлорирование оксидов наблюдается при расходе хлора 14-15 мл/мин, где степень извлечения оксидов достигает: Al_2O_3 – 92,6% и Fe_2O_3 – 96,5% соответственно..

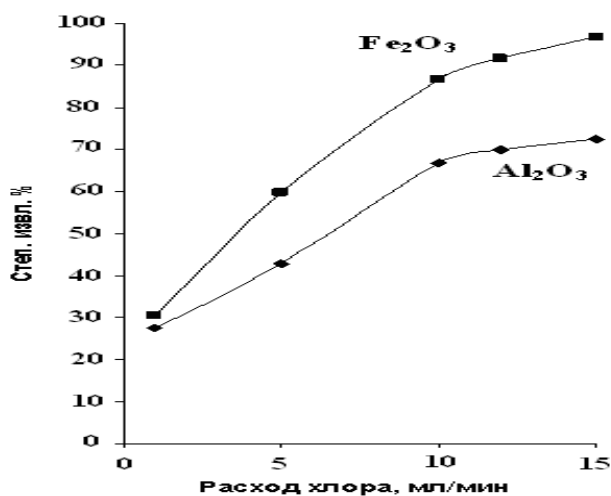


Рис.4. Зависимость степени извлечения оксида алюминия и железа от расхода хлора из аргиллита.

На основе проведённых исследований разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки аргиллитов кислотным и двухстадийная переработки сиаллитов хлорными способами рис. 6и7.

Способ кислотной обработки включает в себя следующие основные стадии (рис. 6):

- измельчение сырья;
- отсеивание частиц размером 0.5-0.1 мм;
- дегидратирующий обжиг при температуре 500-600°C в течение 60 мин;

- подача измельченного сырья и серной кислоты в реактор;
- кислотное разложение сырья при температуре 85-95°C в течение 60 мин;
- разделение пульпы отстаиванием и фильтрованием.

Раствор, представляющий собой в основном смесь солей алюминия и железа, испытан в качестве смешанного коагулянта для очистки промышленных и сточных вод от взвешенных примесей.

Проведенные исследования показали, что по своему коагулирующему действию полученные сернокислые растворы алюминия и железа не уступают широко используемому в качестве коагулянта сернокислому алюминию.

Твердый осадок, состоящий в основном из нерастворимых сульфатов кальция, магния, SiO_2 , иллита, солей тяжелых металлов может быть использован для производства стройматериалов.

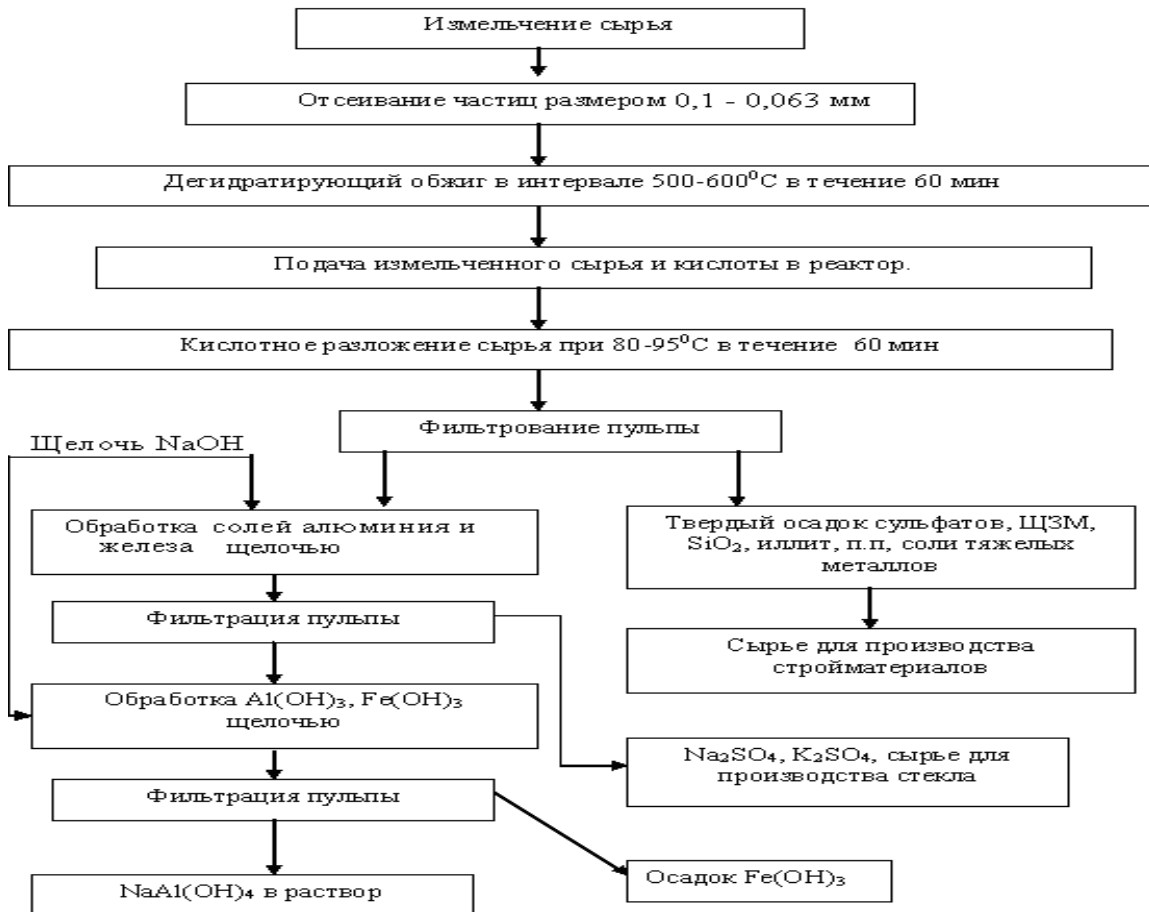


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки аргиллитов Зидды сернокислотным способом.

Из раствора, содержащего сульфаты алюминия и железа и незначительное количество сульфатов натрия и калия, при переработке гидроксидом натрия выпадают в осадок гидроксиды алюминия и железа, в растворе остаются сульфаты и гидроксиды натрия и калия. После отделения твердого осадка гидроксидов алюминия и железа от солей натрия и калия фильтрованием и при изменении рН раствора в осадок выпадает нерастворимый $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а в раствор переходит $\text{NaAl}(\text{OH})_4$, который после карбонизации и нагревания разлагается на Al_2O_3 и H_2O . Полученный глинозем может быть использован как сырье для получения металлического алюминия.

Сущность двухстадийной хлорной переработки заключается в получении хлоридов железа и алюминия по отдельности при каждой стадии переработки рис.7.

Предлагаются две стадии хлорирования: в первой стадии – без восстановителя, а во второй – с восстановителем. В качестве восстановителя вместо активированного угля использовался уголь Зиддинского месторождения.

В первой стадии (без восстановителя) проводится хлорирование исходного сырья. Во второй стадии предварительно готовится шихта, состоящая из обезжелезненного твердого остатка от первой стадии и угля, которая затем гранулируется и при оптимальных условиях хлорируется.

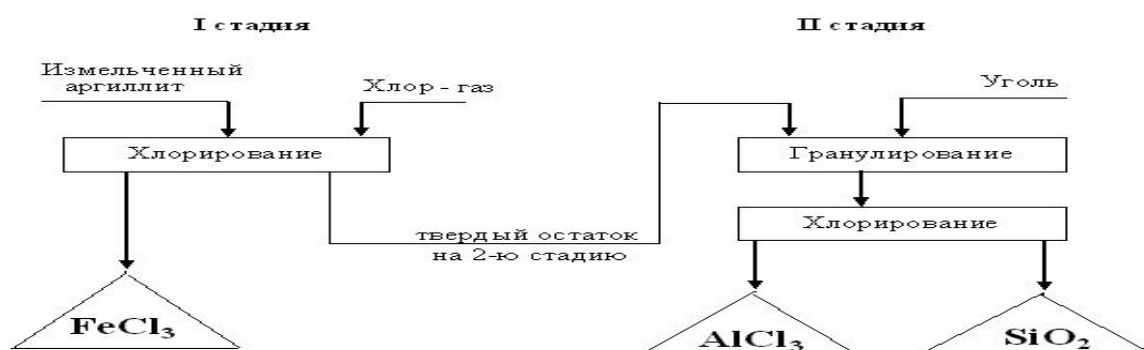


Рис.7. Принципиальная технологическая схема двухстадийной переработки аргиллитов хлорным методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мирсаидов У.М., Сафиев Х.С. Комплексная переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья. – Душанбе: Дониш, 1998, 238 с.
2. Сафиев Х., Мирзоев Б., Мирсаидов У.М. Промышленные отходы – эффективные реагенты при комплексной переработке местного сырья

Таджикистана // I междунар. научно.-техн. конф. «Технические системы и социально-правовые принципы экологической безопасности» - Сборник докл. – Л., 1991,– с.125-128.

3. Саттарова М.А., Таджибаев Г., Сафиев Х., Мирзоев Б. Физико-химическое исследование продуктов солянокислотного разложения нефелиновых сиенитов Турпи. - Комплексное использование минерального сырья, 1992, №4, – с.51-55.
4. Назаров Ш.Б., Запольский А.К., Сафиев Х., Мирсаидов У.М. Использование промышленных отходов при переработке алюминиевого сырья. - Комплексное использование минерального сырья, 1992, №5, – с.72-75.