

ISSN 2091-5527
№ 2/2025

Ўзбекистон

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Ўзбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ ГЛИНОЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

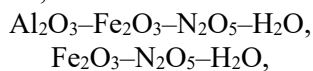
Эшонкулов Учкун Худайназар угли, Рузиев Улугбек Мамарасулович, Каюмов Ойбек Азамат угли, Нормуминов Уйгун Шаймардон угли, Абдуллаев Фаррух Одилжон угли

Каршинский государственный технический университет

Аннотация. В данной статье исследуется процесс получения глинозема азотнокислотным методом, особое внимание уделяется процессам автоклавной промывки сырья и гидролитической очистки нитратных растворов. В исследовании проанализированы равновесные состояния в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$, растворимость соединений алюминия и железа под влиянием температуры и концентрации. Результаты исследования показали, что ионное взаимодействие между железом и алюминием играет важную роль в процессе растворения, что указывает на необходимость оптимизации процесса с учетом состава сырья.

Ключевые слова: азотнокислотный способ, получение глинозема, автоклавное выщелачивание, алюминийсодержащее сырье, азотная кислота, кинетика растворения, бокситы, взаимодействие ионов алюминия и железа.

Введение. В связи с разработкой азотнокислотного способа получения глинозема и с целью изучения процессов, происходящих при автоклавном выщелачивании сырья и гидролитической очистке нитратных растворов, а также для изыскания возможностей управления и оптимизации данных процессов нами были предприняты исследования равновесных состояний в системах, включающих основные составляющие алюминийсодержащего сырья и азотную кислоту, таких, как:



$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ и других при температурах $150\div 225^\circ\text{C}$.

Изучение данных систем позволило установить температурную и концентрационную зависимость растворимости соединений алюминия и железа. Однако результаты по равновесным составам дают

возможность получить лишь конечный результат взаимодействия в системе и не характеризуют всех превращений, происходящих во времени. Поэтому представляло интерес изучить кинетику растворения в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ в зависимости от соотношения алюминия и железа и форм железа, присутствующих в исходной смеси, а также твердофазные превращения в процессе. Выбор соотношений обусловлен прежде всего составом сырья, которое намечается перерабатывать азотнокислотным способом, и тем, что чистота раствора по железу после выщелачивания, являющаяся одним из важнейших факторов при переработке глиноземсодержащего сырья, в значительной мере зависит от содержания в нем железистых соединений.

Приведем возможные варианты соотношений окисей железа и алюминия в сырье:

Сырье	Al_2O_3 , вес. %	Fe_2O_3 , вес. %	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$
Каолин	22.46	1.2	18.4
	21.48	2.3	9.3
	46.66	11.9	3.9
Бокситы	38.31	11.94	3.2
	39.08	23	1.7
	34.4	24.6	1.4

Рядом авторов были предприняты попытки освободиться от железа в самом начале процесса или же перевести его в нерастворимую форму. Однако предварительная обработка сырья не дает достаточно полной очистки от железа, кроме того, вопрос предварительной подготовки сырья является спорным, так как до сих пор отсутствуют подробные сведения о физико-химической стороне процесса выщелачивания в зависимости от количественного содержания в нем соединений железа и его формы. Имеются

лишь некоторые сведения по этому вопросу, например, Иштван и Альберт при сравнении разных сортов бокситов с точки зрения технологии их переработки и ее экономики указали, что следует учитывать содержание в них Fe_2O_3 . Самой распространенной группой соединений железа в глиноземсодержащем сырье является класс окислов и гидроокислов, поэтому в опытах использовалась гидроокись железа, полученная по методу, описанному в, и реактивная окись железа-гематит-марки х. ч.

Опыты показали, что все основные процессы в системе протекают в течение 30 минут, причем сначала преимущественно растворяется гидроокись железа (рис. 1).

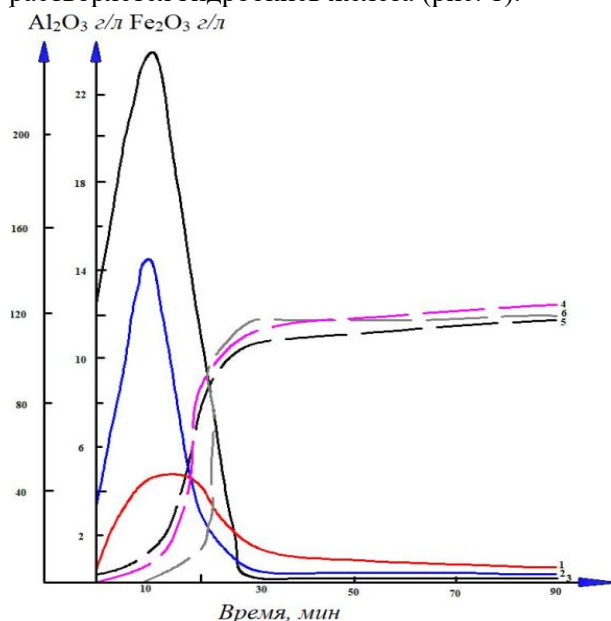


Рис. 1. Кривые изменения содержания Al_2O_3 (пунктир) и Fe_2O_3 (сплошная линия) в системе $Al_2O_3-Fe_2O_3-N_2O_5-H_2O$ при соотношениях $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$ 1,4 - 20; 2,5 - 10; 3, 6 - 2,5.

Кинетические кривые растворения гидроокисей алюминия и железа совершенно различны. Для железа большинство кривых имеет явно выраженный максимум. Характерная форма кинетических кривых с максимумом обычно объясняется следующим образом. В системе в процессе наступления динамического равновесия протекают два процесса - растворение гидроокиси или окиси железа и ее выпадение из раствора.

В начальный период скорость растворения окиси железа превышает скорость выпадения ее из раствора. На кинетических кривых этому периоду отвечают восходящие ветви, крутизна которых находится в прямой зависимости от содержания окиси железа в исходной смеси.

Растворение гидроокиси алюминия описывается круто возрастающими кинетическими кривыми, которые при некотором почти равновесном содержании Al_2O_3 в растворе становятся более плавными и идут параллельно оси абсцисс. В данном случае, как и при изучении равновесных состояний в системе $Al_2O_3-Fe_2O_3-N_2O_5-H_2O$, прослеживается значительное взаимное влияние ионов алюминия и железа, выражающееся в том, что в начальный период (10 мин.) переход алюминия в раствор с увеличением содержания гидроокиси железа в смеси замедляется, а при $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} = 2,5$ почти совсем подавлен, и лишь по

мере осаждения Fe_2O_3 из раствора скорость растворения гидроокиси алюминия возрастает и со временем достигает максимума. Если же железо в смеси присутствует в виде гематита, влияние его на кинетику растворения $Al(OH)_3$ выражено слабее.

Исследование твердых фаз методами химического, кристаллооптического, термо и рентгенографического анализов показало, что их состав со временем меняется. В начальный период взаимодействия осадки независимо от соотношения $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$ в исходной смеси состоят из гидраргиллита с $N_{cp}=1,560$ и аморфной гидроокиси железа, что подтверждается термографически. На термограмме присутствует экзотермический эффект при $400^\circ C$, характерный для кристаллизации аморфной гидроокиси железа.

Осадки второго периода (20 мин.), отвечающего максимуму на кинетических кривых растворения железа, $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} = 20$ состоят лишь из зерен корродированного гидраргиллита, а при $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} = 2,5$ из аморфной гидроокиси железа т.е. в первом случае железо полностью переходит в раствор, а во втором — часть его остается нерастворенным.

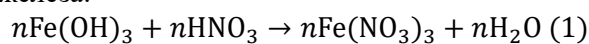
Термографическими исследованиями осадков третьего периода

(30 мин.) установлено, что они аналогичны независимо от значения $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$ исходной смеси. Однако кристаллооптический анализ показывает, что при $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} = 20$ осадок монофазен и представлен гидраргиллитом.

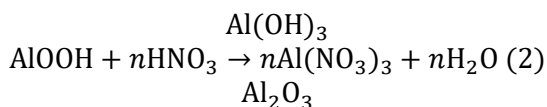
При $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} = 10$ и $2,5$ осадки состоят из двух фаз: наряду с гидраргиллитом присутствуют плотные зерна и агрегаты гематита.

Рентгенограммы также подтверждают наличие в осадках гематита — на них появляются дополнительные дифракционные пики d/n : 3,6743,2; 2,6948; 2,5201; 1,6939 А и др., характерные для гематита.

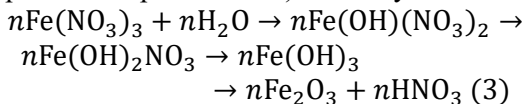
Анализ полученных кинетических кривых и исследование твердых фаз позволяют следующим образом объяснить процессы, происходящие в системе $Al_2O_3-Fe_2O_3-N_2O_5-H_2O$ во времени. Начальная стадия взаимодействия характеризуется преимущественным растворением соединений железа:



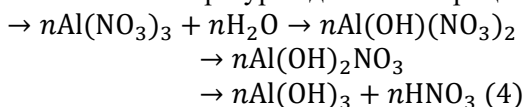
При малом содержании его $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} = 20$ или присутствии в виде труднорастворимых форм (гематит) одновременно происходит реакция



В следующий период (30 мин.) наблюдается выпадение из раствора гидроокиси или окиси железа (частично за счет коагуляции коллоидных частиц и в большей степени из-за гидролиза нитрата железа) по следующей схеме:



с одновременной интенсификацией реакции (2). При недостатке кислоты и повышенной температуре идет также процесс



Преобладание реакций (1) или (2), (1) или (3), (2) или (4) определяется соотношением основных компонентов — соединений алюминия и железа, их формой, температурой, дозировкой азотной кислоты и продолжительностью процесса.

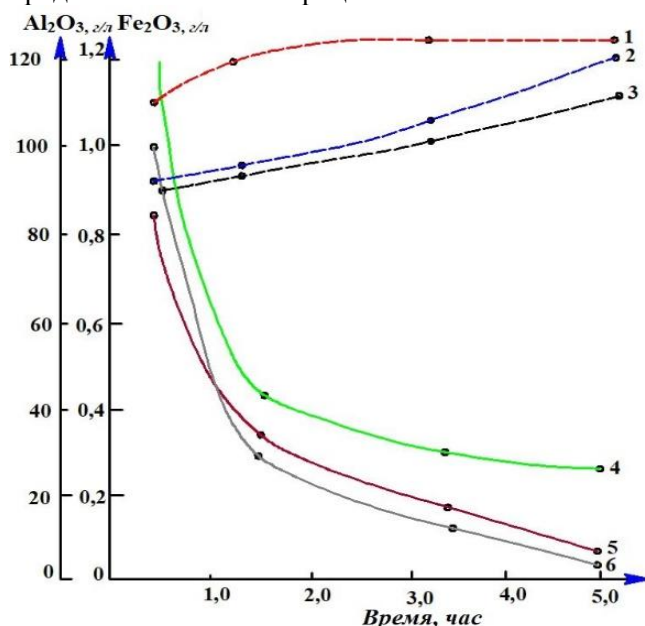


Рис. 2. Кривые изменения содержания Al₂O₃ (пунктир) и Fe₂O₃ (сплошная линия): 1, 4 в системе Al₂O₃–Fe₂O₃–N₂O₅–H₂O; 2, 5—в системе Al₂O₃–Fe₂O₃–N₂O₅–H₂O; 3, 6—в системе Al₂O₃–Fe₂O₃–N₂O₅–H₂O;

В глиноземсодержащем сырье присутствует ряд малых примесей, таких, как соединения калия, натрия, кальция и др. Содержание их невелико, однако роль при выщелачивании сырья и поведение в последующих переделах схемы представляют интерес и почти совсем не изучены. Имеющиеся литературные данные отрывочны и касаются главным образом процессов кристаллизации азотнокислых солей из растворов. Нами изучалась кинетика

растворения гидроокиси алюминия и железа в присутствии примесей (рис. 2).

При изучении кинетики и равновесных состояний в системах

Al₂O₃–Fe₂O₃–N₂O₅–H₂O и Al₂O₃–Fe₂O₃–CaO–N₂O₅–H₂O соотношение $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ оставляло 2,5, содержание K₂O и CaO менялось в широких пределах: от 0,2 до 5 вес. % от Al₂O₃.

Исследованием указанных систем установлено, что примеси соединений K и Ca независимо от их количества и формы полностью переходят в раствор и влияют на переход в раствор алюминия и железа. При содержании K и Ca в Исходных реакционных смесях от 0,2 до 0,5—1 % концентрация Al₂O₃ в растворе практически не изменяется, а концентрация Fe₂O₃ несколько падает. Увеличение количества примесей приводит к заметному снижению растворимости не только окиси железа, но и окиси алюминия. Так, при содержании примесей до 5% концентрация Al₂O₃ в растворе уменьшается на 10—15%, а Fe₂O₃— на 40—45%.

Скорость их растворения, а следовательно, и степень перехода в раствор различны. В первые полчаса в отсутствие примесей скорость растворения гидроокиси алюминия составляет ~ 4, железа 0,011 г/л·мин. Присутствие K₂O и CaO увеличивает скорость растворения железа до 0,033 — г/л·мин.

На основании ранее проведенных нами исследований взаимодействия железа с азотной кислотой установлено, что растворение его подчиняется коллоидно-химическим закономерностям и идет по пути диссолюционной пептизации, причем наличие в растворах катионов щелочных металлов способствует этому процессу: они играют роль пептизаторов. Увеличение скорости растворения железа в данном случае также может быть объяснено пептизирующим действием K₂O и CaO. С другой стороны, эти примеси реагируя с кислотой, действуют как нейтрализаторы. С течением времени, когда значительная часть кислоты оказывается связанной ионами алюминия, pH растворов в присутствии примесей (в количестве более 1%) оказывается значительно выше, чем без них. Так, например, значение pH растворов, полученных после пятичасовой обработки реакционной смеси без примесей равна 1,49, в то время как с калием и кальцием - 2,34 и 2,55 соответственно. В этих условиях чистота растворов по же лезу значительно выше однако может происходить гидролиз нитрата алюминия с выпадением в твердую фазу гидроокиси алюминия, за счет чего величина железистого модуля растворов

будет незначительно возрастать. При гидролитическом обезжелезивании растворов, где указанные примеси присутствуют в виде нитратных солей, их влияние проявляется односторонне - они играют роль пептизаторов. Поэтому при большом содержании этих примесей железистый модуль не достигает высокого значения. Увеличение времени процесса и проведение его при 200-225°C способствует полной кристаллизации гидролизованной окиси железа в плохопептизируемый гематит и устраняет влияние примесей.

Таким образом, в системах: $Al_2O_3-Fe_2O_3-N_2O_5-H_2O$, $Al_2O_3-Fe_2O_3-CaO-N_2O_5-H_2O$ и $Al_2O_3-Fe_2O_3-N_2O_5-H_2O-K_2O$ при температуре 200°C скорость процесса и равновесные содержания Al_2O_3 и Fe_2O_3 в растворах определяются соотношением $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$ в исходной смеси и зависят от формы соединений железа. На растворимость алюминия и железа влияют также соединения калия и кальция, причем характер их влияния зависит от количества этих примесей и времени обработки реакционной смеси.

Заключение. Исследование посвящено азотнокислотному методу получения глинозема, в частности, изучению автоклавного выщелачивания сырья и гидролитической очистки нитратных растворов. Авторы провели анализ равновесных состояний в системах, содержащих оксиды алюминия, железа и азотную кислоту, в диапазоне температур 150–225°C. Установлена температурная и концентрационная зависимость растворимости соединений алюминия и железа.

Также изучена кинетика растворения в системе $Al_2O_3-Fe_2O_3-N_2O_5-H_2O$, учитывая различные соотношения компонентов и формы присутствия железа. Выявлено, что растворение гидроокиси железа происходит быстрее, чем гидроокиси алюминия, причем скорость последнего зависит от содержания железа в растворе. Если железо присутствует в виде гематита, его влияние на растворимость алюминия менее выражено. Эти данные важны для управления процессами переработки глиноземсодержащего сырья и оптимизации его очистки от железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каримов Р.З., Исметов Х.Р. «Узб. хим. ж.», 1968, № 3, стр. 59.
2. Каримов Р.З., Исметов Х.Р. «Узб. хим. ж.», 1969. № 2. стр. 78.
3. Исметов Х.Р., Богачева Л.М. ЖНХ, т. 16, вып. 12, 1971, стр. 3330.
4. Богачева Л.М., Исметов Х.Р., Каримов Р. З. «Узб. хим. ж.», 1972, № 5, стр. 44.
5. Хужакулов, Н.Б., Рузиев, У.М., & Насирова, Н.Р. (2021). Исследования влияния качества биокека на показатели сорбционного выщелачивания. *Universum: технические науки*, (5-2 (86)), 20-23.
6. Хужакулов, Н.Б., Рузиев, У.М., Бозоров, М. Ф.У., & Гойибназаров, Р. Г. У. (2021). Извлечение железного концентрата из золотосодержащих хвостовых пульп гидрометаллургического производства. *Universum: технические науки*, (3-1 (84)), 92-95.
7. Djurayevich, K. K., Kxudoynazar O'g'li, E. U., Sirozhevich, A. T., & Abdurashidovich, U. A. (2020). Complex Processing Of Lead-Containing Technogenic Waste From Mining And Metallurgical Industries In The Urals. *The American Journal of Engineering and Technology*, 2(09), 102-108.
8. Хасанов, А.С., Хакимов, К.Ж., Шодиев, А.Н., & Эшонкулов, У.Х. (2018). Уран и Золото. Мухофаза Ижтимоий сийосий, илмий-амалий ва бадий журнал, 1(157), 13.
9. Nasirov, U., Umirzokov, A., Nosirov, N., Fatkhiddinov, A., Eshonkulov, U., & Kushnazorov, I. (2024). Study of the Production and Efficiency of Variable and Loading Equipment in the Mining of Minerals. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 491, p. 02022). EDP Sciences.
10. Хасанов, А. С., & Эшонкулов, У. Х. (2023). Подготовка исходного железосодержащего сырья к переработке и лабораторные исследования по восстановлению. *Arxitektura, muhandislik va zamonaviy texnologiyalar jurnali*, 2(4), 34-46.
11. Эшонкулов, У.Х., Хасанов, А.С., & Хужакулов, А.М. (2022). Новые способы обогащения концентратов и процессы подготовки железосодержащих руд. *Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья* (pp. 119-125).
12. Эшонкулов, У.Х., Зуевич, С.А., & Бильдзюк, Е.В. (2024). Физико-химические свойства и применение алюминия и его сплавов в современной промышленности. *Sanoatda raqamli texnologiyalar/Цифровые технологии в промышленности*, 2(4), 87-94.

Rajabov Sh.X., Xolnazarov F.A., Hakimov K.J., Abdisoatov S.Z. Xondiza koni polemetal rudalaridan rux, mis va qo'rg'oshin metallarini ajratib olish texnologiyasini takomilashtirish	80
Yuldasheva N.S., Matkarimov S.T., Mukhametdjanova Sh.A., Nosirkhujayev S.Q., Ochildiev K.T., Akramov U.A. The production of iron-containing alloys from slags of copper production	84
4. Прикладные, экономические и экологические аспекты применения композиционных материалов	
Mizaraximov A.A., Komilov Q.O'., Muxamedov G'I. Fosfogipsdan foydalanishda uni zararsizlantirishga erishish yo'llari	87
Абед Н.С. Ключевые аспекты создания новых акустических многофункциональных композитов	90
Мусабеков Д.Х., Негматова К.С., Раупова Д.Н., Рахимов Х.Ю. Созданные и освоение технологической линии производства композиционных химических реагентов-деэмульгаторов, применяемых в технологии обезвоживания и обессоливания нефтеэмульсии	94
Tursunbayev S.A., Mardonaqulov Sh.O'., Saidxodjayeva Sh.N., To'rayev A.N., Murodqosimov R.X., Odilov F.U. Al-Cu-Mg tizimidagi qotishmalarni legirlovchi elementlar (Ge va Si) ta'sirida fazalar o'zgarishi ...	97
Максудходжаева М.С., Юлдашев Л.Т., Джумакулов Т., Жумаев М.Н. Композиции из феромонов для ловушки дынных мух – <i>Miopardalis pardalina</i> Big, с целью защиты сельскохозяйственной продукции	100
Tursunbayev S.A., Murodov S.Z., Turakhodjayeva A.N., Rakhmonova M.R., Turaev A.N. The change in the fluidity properties of the Al-Cu alloy under the influence of modifying elements	102
Kucharov A.A., Qurbonov A. A., Yusupov F.M. Gaz quvurlarining korroziyaga chidamliligini oshirish uchun bitum asosida kompozitsion qoplama: sintez, xususiyatlar va qo'llanilishi	104
Мухаметджанова Ш.А., Маткаримов С.А., Носирхужаев С.К., Очилдиев К.Т., Валиева М.Э., Камолов Л.У. Теоретические исследования причин потери меди в технологии переработки сульфидных медных концентратов в кислородно-факельной печи	109
Uzoqov A.A., To'rayev T.B., Raximov H.N. Tabiiy gazni gazkondensatidan va mexanik qo'shimchalardan tozalash samaradorligini oshirish	113
5. Методы исследования, приборов и оборудований композиционных материалов	
Аллаев Ж., Комилов К.У., Курбанова А.Дж. Получение и изучение свойства композиционных материалов на основе фосфогипса	120
Sayitova N.N., Ibragimova K.S., Tangyarikov N.S. Xlorofill metall analoglarining eritmalarida solvatsiya effektlari	122
Mamatkulova S.O., Maksumova O.S. Piperidinobetain asosida mis (II) kompleks birikmalari sintezi	125
Исаева Н.Ф. Синтез цеолитных адсорбентов из промышленных отходов: технология, свойства и эффективность	129
Umirzakova F.B., Rasulov A.X. Tog'-kon karyerlari uchun konveyer roliklarini afzalliklari	130
Шапатов Ф.У., Исмаилова Р.М., Усманова Г.А., Ражабова Э.Б., Исмаилов Р.И. Изучение влияния коллоидной композиции на основе 2-бромметилоксирана с 1,3-дифенилгуанидином на горючесть полиэтилена	132
Эшонкулов У.Х., Рузиев У.М., Каюмов О.А., Нормуминов У.Ш., Абдуллаев Ф.О. Взаимодействие компонентов глиноземсодержащего сырья с азотной кислотой	135
Samandarov E.Sh., Ibragimov A.B., Yakubov Yu.Yu., C.Balakrishnan, Safarov A.R. 18-crown-6 based supramolecular structure, Z-scan, hirshfeld surface analysis nonlinear optical properties	139
Чўлиев У.Х., Амонов М.Р. Сувда эрувчан полимерлар асосида олинган бурғуловчи эритма хоссаларини ўрганиш	143
Хасанов С.М., Ўнгбоев А.М. Изменение поверхностной структуры инструментальных материалов при их магнитной обработке	145
Абед Н.С., Негматова К.С., Икрамова М.Э., Бабаханова М.А., Шамсиева С.С., Рахимов Х.Ю. Маҳаллий ва иккиламчи хомашёлардан полимер композицияси асосидаги янги лок-бўёк материалларини эксплуатацион хоссаларини аниқлаш	147
Mamatqodirov B.D., Yakubov.Y.Y., Ibragimov A.B. Sidorenko A.Yu. Kaolin nanonaylarini SEM tasvirlari tahlili	149
Safarov A.R., Bozorov A.N., Ibragimov A.B. Cu(II) ionini 2-amino 5-metiltio 1,3,4-tiodiazol asosida olingan yangi metal kompleksining EA va SEM tahlili	153
Ermatov R.K., Dekhkanov Z.K., Doliyev. G.A., Abdulhayev. A.B. Optimization of bertole salt obtaining technology through silvinit recycling	154
Qo'chqorov Sh.B., Turabdjano S.M. Aralash tolali matolarni yakuniy pardoqlashda tabiiy xitozan bilan ishlov berish	156