

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ»
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИТАРНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ
«ТАДЖИКСКАЯ АЛЮМИНИЕВАЯ КОМПАНИЯ»

На правах рукописи

МАДЖИДОВ Тохир Саидович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ПЕРЕРАБОТКИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФАРФОРОВОГО СЫРЬЯ**

02.00.04 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Бобоев Худжаназар Эшимович

Душанбе – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ПО НАПРАВЛЕНИЮ ИССЛЕДОВАНИЙ	9
1.1. Сырьевые материалы фарфорофаянсового производства...	9
1.2. Кислотное разложение алюмосиликатных руд и минералов.....	22
1.3. Физико-технические и технологические свойства каолиновых глин и керамики.....	32
1.4. Анализ литературного обзора и выбор основного направления исследований.....	34
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТНЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФАРФОРА	37
2.1. Методика проведения анализов.....	37
2.2. Геохимическая характеристика сиаллитов.....	39
2.3. Физико-химическое исследование сиаллитов.....	42
2.4. Физико-химический анализ каолиновых глин месторождения Зидды.....	45
2.5. Физико-химический анализ нефелиновых сиенитов Турпи, гранитов Такоба и бентонитовых глин Шаршара.....	52
Глава 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ МЕСТНЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРО- ИЗВОДСТВА ФАРФОРА	62
3.1. Использование нерастворимого остатка после кислотной обработки нефелиновых сиенитов в составе фарфоровой массы	62

3.2. Использование нерастворимого остатка после кислотной обработки каолинов в составе фарфоровой массы.....	64
3.3. Кинетика получения сырьевых материалов для производства фарфора из местных силлитов.....	69
3.4. Метод обогащения и использование аплитовидных гранитов в составе фарфоровой массы.....	72
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	86
ВЫВОДЫ.....	96
ЛИТЕРАТУРА.....	97
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	107

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Исследования по комплексной переработке местного алюмосиликатного сырья являются актуальной задачей для Республики Таджикистан. При этом следует отметить требования расширения фундаментальных и прикладных исследований технического и технологического направления, а также повышения их роли в инновационном подходе к созданию новой техники и технологий. Для экономики республики доминирующим являются комплексная переработка и рациональное использование местных минеральных руд и отходов производства. В этом контексте предложены различные научные обоснования и предложения, комбинированных химико-обогачительных процессов касательно подготовки, переработки и использования различных видов сырья.

Развитие фарфорофаянсовой промышленности требует увеличения поставок полевошпатового и гипсового сырья и повышения их качества. Качество фарфора характеризуется его белизной и просвечиваемостью. Белизна фарфора зависит в значительной степени от содержания красящих оксидов в составе керамического сырья. Поэтому требования, предъявляемые к сырьевым материалам фарфорофаянсовой промышленности, очень жесткие в отношении содержания загрязняющих примесей.

Месторождение полевошпатовых материалов и каолиновых глин Таджикистана после проведения всего комплекса химико-технологических и геологоразведочных работ и утверждения запасов позволяет значительно расширить сырьевую базу фарфорофаянсовой промышленности, сократить дальность перевозок, улучшить качество сырья. Проведенные работы позволяют надеяться на создание новой сырьевой базы для фарфорофаянсовой промышленности в Таджикистане.

Целью работы является выявление физико-химических и технологических механизмов, направленных на комплексную переработку каолиновых глин, аплитовидных гранитов и нефелиновых сиенитов с получением переработанных сырьевых материалов для производства фарфора.

Намеченная цель достигается решением **следующих задач**:

- исследование минералогического и химического составов каолиновых глин, нефелиновых сиенитов и аплитовидных гранитов;
- выявление оптимальных параметров и условий переработки сырья в зависимости от влияния различных физико-химических, физико-технических и технологических факторов для обеспечения максимального извлечения красящих оксидов;
- определение степени влияния режима нерастворимого остатка после кислотной обработки нефелиновых сиенитов в составе фарфоровой массы;
- изучение кинетики и механизма процесса обезжелезивания фарфорового сырья кислотным способом;
- физико-химический анализ исходных материалов и исследование продуктов, образующихся в ходе их переработки.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Выявлен химизм процессов получения сырьевых материалов для фарфорового производства и огнеупорных материалов из каолиновых глин, нефелиновых сиенитов и аплитовидных гранитов кислотным и флотационным способами.
2. Выявлены физико-химические механизмы кинетики процессов обогащения сырьевых материалов для производства фарфора из местных сиаллитов и нефелиновых сиенитов.
3. Разработаны принципиальные технологические схемы получения сырьевых материалов для производства фарфора, огнеупорных материалов кислотным и флотационным способами.

Практическая значимость работы заключается в получении сырья для производства фарфора и огнеупорных материалов путем переработки местных минеральных ресурсов флотационным и кислотным способами.

Результаты исследований апробированы и внедрены: в АООТ «Хонасоз-4» («Домостроитель-4») и в Таджикском техническом университете (ТТУ) имени академика М.С.Осими.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты проведенных физико-химических исследований свойств и состава исходного сырья, а также продуктов их переработки;
- результаты кинетических исследований процесса обогащения сырьевых материалов для производства фарфора из местных сиаллитов и нефелиновых сиенитов;
- принципиальная технологическая схема флотации аплитовидных гранитов.

Вклад автора заключается в разработке и реализации плана исследований, в постановке и решении задач исследования, выполненных в соавторстве, получении, обработке и анализе большинства экспериментальных данных и результатов экспериментов, а также в формулировке основных положений и выводов диссертации.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: республиканской научно-практической конференции (НПК) «Химия: исследования, преподавание, технология», посв. 2010 г. - году образования и технической культуры (Душанбе, 2010); республиканской НПК «Горные, геологические, экологические аспекты и развития горнорудной промышленности в 21 веке», посв. 100-летию академика АН РТ С.М. Юсуповой (г.Душанбе, 2010); республиканской НПК «Наука и строительное образование на современном этапе», посв. 20-летию независимости Республики Та-

Таджикистан и 55-летию Таджикского технического университета (ТТУ) им. акад. М.С. Осими (Душанбе, 2011); VI Международной НПК «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, 2012); VIII Международной теплофизической школе «Теплофизические исследования и измерения в энерго- и ресурсосбережении при контроле и управлении качеством процессов, продукции и услуг» (Душанбе-Тамбов, 2012); республиканской НПК «Наука и использование энергетического потенциала Таджикистана» (г.Курган-тюбе, 2013); Международной НПК «Современные тенденции в архитектуре, строительстве и образовании в Республике Таджикистан», посв. 50-летию образования кафедры Архитектуры ТПИ-ТТУ и 80-летию профессора Якубова Н.Х. (Душанбе, 2014).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 10 статей, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ и 7 статей в материалах Международных и республиканских научно-практических конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, приложения и списка использованной литературы, включающего 101 наименование, изложена на 112 стр. компьютерного набора, включая 10 рисунков и 28 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, отражена научная и практическая ее значимость.

В первой главе рассматриваются имеющиеся в литературе данные о сырьевых материалах фарфорофаянсового производства, кислотном разложении алюмосиликатных руд и минералов и на основании этого намечены направления собственных исследований.

Во второй главе приведена краткая характеристика местных сырьевых материалов и результаты их физико-химических исследований.

В третьей главе изучены физико-химические основы обогащения местных сырьевых материалов и приведены результаты их испытаний в фарфоровом производстве.

Автор выражает глубокую признательность за ценные научные консультации академикам Академии наук Республики Таджикистан У. Мирсаидову и Х. Сафиеву.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ПО НАПРАВЛЕНИЮ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1. Сырьевые материалы фарфорофаянсового производства

При производстве керамических материалов и изделий используются сырьевые материалы, которые разделяются на вспомогательные и основные. К основным сырьевым материалам относятся материалы, которые используются для приготовления массы. Они подразделяются на пластичные и непластичные. К пластичным материалам можно отнести различные виды каолинов, огнеупорных, тугоплавких и легкоплавких глин, а также бентонитов, используемых и как пластифицирующие добавки. В свою очередь, в зависимости от характера действия, непластичные материалы разделяют на тощающие – шамот (материал, получаемый в результате обжига каолинов и глин, кварцевый песок, бой обожженных изделий и другие); плавни – это полевой шпат со своими заменителями – тальк, нефелиновый сиенит, пегматит, доломит, мел и др. Для приготовления масс также используют добавочные материалы, вводимые для регулирования свойств масс и литейных свойств шликеров (жидкое стекло, сода кальцинированная, гидрат окиси бария, поверхностно-активные вещества. В отдельных случаях в массах используются добавки технического глинозема, парафина.

Полевые шпаты, как материал, применяются в различных отраслях промышленного производства: машиностроительной, в качестве абразивов, сварочных электродов; электротехнической, в качестве изоляторов; промышленном и гражданском (жилом и общественном) строительстве, в виде керамики и стекол; химической, при разработке химической аппаратуры, производства эмалей и кислотоупорных изделий; электронной, при производстве электровакуумных стекол, а также товаров народного потребления (стекло и фарфор). Что касается фарфоровой промышленности, то полевые шпаты

применяются в качестве одного из компонентов фарфоровой массы, необходимой для приготовления глазури. Следует отметить, что при низких температурах обжига полевого шпат в составе фарфоровой массы является тощающим материалом. А при высоких температурах обжига полевого шпат является стеклообразующим компонентом фарфоровой массы.

В странах СНГ промышленность на протяжении нескольких десятилетий ощущается острая нехватка полевошпатовых материалов определенного ассортимента и приемлемого качества. Проблемой является и выпуск молодого полевого шпата, как для фарфорофаянсовой, абразивной, так и для электротехнической промышленности, который в последнее время не выпускается. Для тонкой керамики характерны следующие соотношения: содержание оксида железа в сырье – от 0,2 до 0,3%, а отношение содержания K_2O к Na_2O составляет 2-4%.

Таким образом, величина весового отношения содержания K_2O к Na_2O является одним из критериев, согласно которого полевошпатовые материалы можно подразделять на: высококалиевые ($K_2O:Na_2O > 3$); калиевые ($K_2O:Na_2O > 2$); калинатровые ($K_2O:Na_2O > 0,9$); натровые (с ненормированным отношением щелочей).

Требования промышленности к качеству полевошпатовых материалов регламентируется стандартами (ГОСТ 7030-75 «Полевой шпат и пегматит для тонкой керамики»; 15045-78 «Кварц - полевошпатовое сырье для фаянсовых и керамических масс», 13451-77 «Материалы полевошпатовые и кварц - полевошпатовые для стекольной промышленности») и техническими условиями (ТУ 21-25-158-75 «Шпат полевого для керамических связок» и 21-25-97-77 «Шпат микроклиновый для фарфоровой глазури»).

Традиционными источниками полевошпатового сырья, освоенными промышленностью до настоящего времени, служат дифференцированные и недифференцированные гранитные пегматиты Карелии и Кольского полуост-

рова. Здесь сосредоточено около 70% балансовых запасов керамических пегматитов бывшего Союза и выпускается более 50% производимых в стране полевошпатовых материалов [1]. Весьма непостоянный состав пород, сложное строение жил и относительно небольшие их размеры обуславливают широкое применение ручного труда и сложных технологических схем их переработки и, соответственно, высокую себестоимость продукции.

Зарубежные фирмы выпускают различные марки кварц-полевошпатового молотого и тонкомолотого (63 мкм) сырья. В них нормируется содержание основных оксидов: SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , CaO , MgO , Fe_2O_3 , TiO_2 , что обеспечивает постоянство состава и свойств материалов. В зарубежных стандартах имеются марки полевошпатового сырья с содержанием красящих оксидов не более 0,1% и суммы MgO и CaO не более 0,5%. Материалы с такими высокими качественными показателями промышленностью Таджикистана не выпускаются. Известно, что многие зарубежные фирмы, имеющие значительные запасы пегматитов, во все возрастающих количествах используют полевошпатовые, кварц-полевошпатовые и нефелиновые концентраты, полученные из дезинтегрированных пород, гранитов, вулканитов, щелочных сиенитов. Все шире используются концентраты из побочных продуктов добычи и переработки других полезных ископаемых [2].

Сырье из новых типов месторождений не только не уступает, но по некоторым параметрам даже превосходит полевошпатовое сырье из пегматитовых жил. Экономическая эффективность освоения новых типов месторождений обусловлена большими запасами выдержанных по качеству пород и возможностью комплексной механизации и автоматизации процессов добычи и обработки сырья.

Первые опыты по использованию в качестве полевошпатового сырья непегматитовых пород были начаты более полувека назад. П.А.Борисовым были опробованы лейкократовые граниты месторождения Сайда-Губы, нефелиновые сиениты Хибинской группы апатитовых месторождений, нефе-

линовые пески в Мурманской области и аплиты в Карелии [3]. В последние годы в разных частях Советского Союза начался выпуск кварц-полевошпатовых и нефелин-полевошпатовых концентратов как побочных продуктов обогащения других полезных ископаемых. Однако вопросы снабжения полевошпатовым сырьем фарфорофаянсовой промышленности, и особенно производства электротехнического фарфора остались нерешенными.

В связи с этим в результате проведенных нами комплексных исследований установлена возможность и высокая экономическая эффективность использования нефелиновых сиенитов месторождения Турпи (Республики Таджикистан) в качестве сырья для производства коагулянтов, применяемых в водоочистке, и широкого ассортимента продукции по керамической, стекольной и фарфоровой технологии. Расширение сырьевой базы фарфорофаянсовой промышленности, привлечение новых видов сырья требуют нового подхода к их оценке. Сырье новых месторождений требует обязательных исследований в фарфоровых массах и глазурах. Проведение всего цикла исследований позволит выработать технические требования к новым видам сырья. Нефелиновые сиениты месторождения Турпи представлены лепи-домелановыми, лапидомелан-амфиболовыми, лебинеритовыми, канкрияитовыми и переходными разновидностями [4]. Содержание минералов в руде колеблется, но преобладание полевого шпата остается постоянным. Характерной особенностью этих руд является низкое содержание глинозема и высокое - кремнезема и оксидов железа. Поэтому экономически эффективную переработку этих сиенитов на глинозем известными способами осуществить невозможно.

Следует отметить, что данное месторождение расположено на территории Южно-Таджикского территориально-производственного комплекса, где имеются большие запасы гидроэнергии, трудовые и минерально-сырьевые ресурсы и работают такие крупные предприятия, как Яванское ПО «Таджикхимпром», Таджикская алюминиевая компания, Вахшский азотнотуковый и Турсунзадевский фарфоровые заводы, которые ежегодно выбрасывают

огромное количество разнообразных отходов. Только в ПО «Таджикхимпром» ежегодно свыше 100 тыс. т абгазной соляной кислоты и около 6 тыс. т отработанной серной кислоты сбрасываются в шламонакопители, площади которых составляют 43 га. Использование этих кислот для народного хозяйства позволило бы значительно повысить эффективность производства, сократить сброс сточных вод и уменьшить капитальные затраты на строительство и ремонт шламонакопителей, высвободить для строительных нужд республики большое количество извести, ныне применяемой для нейтрализации кислот и улучшить экологическую обстановку.

Разработка эффективных технологий комплексной переработки местного сырья и отходов производства является важной и актуальной задачей научно-технического прогресса.

Примером комплексной переработки сырья и отходов может служить разработанный способ переработки местных нефелиновых сиенитов Турпи абгазной соляной кислотой, являющейся отходом Яванского ПО «Таджикхимпром». Сущность способа заключается в том, что измельченная руда обрабатывается в найденных оптимальных условиях кислотным отходом, с последующим отделением твердого остатка от раствора. Твердый остаток состоит в основном из обезжелезненных полевошпатовых минералов и аморфного кремнезема, который успешно заменяет пегматит в составе фарфоровой массы. Раствор, представляющий собой смесь солей алюминия, железа и др., может быть эффективно использован в качестве смешанных коагулянтов приемлемого качества для очистки воды. Следует отметить и тот факт, что возможно разделение данного исследуемого раствора на отдельные компоненты, которые также представляют многогранный практический интерес.

Также следует отметить и тот факт, что к полевошпатовому сырью можно отнести и такие виды пород, как осадочные неизменные и изменные кислые, эффузивные, интрузивные, в некоторой соотношении – основные и средние основные алюмосиликатные полевошпатовые породы, как сиениты,

кварц-полевошпатовые - пегматиты, пески и др., серицит-(полевошпат)-кварцевые - щелочные каолины, вторичные кварциты и пески; нефелин-полевошпатовые - в виде щелочных пегматитов и нефелиновых сиенитов, которые используются без процесса обогащения, а также в случаях, когда после обогащения становится возможным использование качественно нового технологического сырья различными отраслями промышленности, что является одновременно инновационной программой дальнейшего использования исследуемых пород.

Полевошпатовому сырью присущи общие особенности неметаллических полезных ископаемых: большое влияние качества сырья на качество готовой продукции; пригодность к использованию одного и того же сырья в различных отраслях промышленности, а также возможность в известной мере замены его другими полезными ископаемыми (например, тальком, волластонитом); большое влияние транспортных расходов на его экономику; сырьё должно быть дешевым. Поэтому проблема развития сырьевой базы полевошпатовой промышленности является комплексной – геолого-экономической.

Как видно из анализа научных литературных источников [2, 3, 5-8], в зарубежных странах полевошпатовые материалы широко используются совместно с другими горными породами разнообразного состава, структуры и генезиса. Например, в США ежегодно производится из местных пегматитов свыше 700 тыс. тонн полевого шпата, извлечение которого составляет 86% [9], кроме того, там производят полевые шпаты из песков и гранитов, а также намечается производство порядка 200 тыс. тонн «Аплита» (кварцево-монацитовых гнейсов, анорзита) [10]. В Канаде выпуск нефелиновых сиенитов составляет 510 тыс. тонн. Что касается Японии, то здесь добывают более 255 тыс. тонн фарфорового камня, 500 тыс. тонн аплита, 50 тыс. тонн полевого шпата [6, 11]. В последние годы в Европе (Норвегия, Финляндия) построены флотационные обогатительные фабрики на базе месторождений ке-

рамических пегматитов. Благодаря высокому качеству материалов пегматитового происхождения до 90% продукции этих предприятий поставляется на экспорт [12, 13]. В ряд стран экспортируется полевой шпат из Швеции [14]

Балансовые запасы полевошпатового сырья распределены на территории СНГ крайне неравномерно. Основная часть разведанных запасов полевого шпата и пегматита сосредоточена в Северо-Западном районе России на территории Карелии (67%), остальные в районах Урала (7%), Дальнего Востока (4,2%), Восточной Сибири (4,3%), Украины (9,8%), Грузии (3,4%) и Казахстана (4,1%). Производство полевошпатовых материалов осуществляется рядом промышленных предприятий этих республик. Как было указано, фарфоровая промышленность стран СНГ, в том числе и Республики Таджикистан, особенно после приобретения государственной независимости (с 1992 года), на протяжении последних двух десятилетий испытывает нехватку полевошпатовых материалов, которые являются необходимыми для производства фарфорофаянсовых материалов и других керамических и огнеупорных изделий различного ассортимента и приемлемого качества. Большая часть выпускаемого сырья содержит 30% кварца, что ограничивает области его применения и обуславливает нерациональные перевозки кварцевого компонента. Почти снят с производства выпуск молотого полевого шпата, столь необходимого для электротехнической, фарфорофаянсовой и абразивной промышленности, который также используется в производстве художественных изделий и хозяйственной посуды. Следует отметить, что для различных видов керамических материалов и изделий содержание красящих оксидов находится в предельном соотношении от 0,2 до 0,3%, а критерий соотношения содержания оксида калия к оксиду натрия составляет 2,0-4,0%.

Основным источником полевошпатового сырья для фарфоровой промышленности и производства электроизоляторов в нашей стране являются пегматиты. Весьма непостоянный состав пород, сложное строение жил и относительно небольшие их размеры обуславливают широкое применение руч-

ного труда и сложных технологических схем их переработки и, соответственно, высокую себестоимость продукции.

Сырье из новых типов месторождений не только не уступает, но по некоторым параметрам даже превосходит полевошпатовое сырье из пегматитовых жил. Экономическая эффективность освоения новых типов месторождений обусловлена большими запасами выдержанных по качеству пород и возможностью комплексной механизации и автоматизации процессов добычи и обработки сырья.

Важным вопросом развития сырьевой базы полевошпатовой промышленности является подготовка запасов новых видов плавней для керамической промышленности - вулканических [15, 16] и нефелиносодержащих пород [17]. Особое значение они имеют для производства керамических плиток на автоматизированных поточно-конвейерных линиях. Эти месторождения интересны как местное сырье, а также потому, что значительная часть руд может быть использована без обогащения. В этих условиях они могут быть освоены в кратчайшие сроки. В последние годы обострился вопрос обеспечения стекольной и керамической промышленности нефелиновым концентратом производственного объединения «Апатит».

Согласно обзору иностранной научной литературы, в Норвегии и Канаде имеются месторождения щелочных и нефелиновых сиенитов, которые интенсивно разрабатываются. В странах СНГ, в том числе и в Республике Таджикистан, предусмотрена технология их использования, где рассматривается процесс попутной реализации этих пород - нефелин-полевошпатового сырья при разработке месторождений и других видов полезных ископаемых. Исследованиями выявлено, что месторождения нефелиновых и щелочных сиенитов расположены в пределах Шелтозерского массива щелочных габброидов в Карелии [18]. Промышленный интерес могут представлять лейкократовые сиениты, как источник полевошпатового сырья.

Также при проведении исследований по обогащению различных видов указанных руд определено, что из исследуемых пород можно извлечь высококачественные концентраты по предложенной простейшей схеме в виде электромагнитного обогащения. Схема электромагнитного обогащения включает в себя содержание калиевого полевого шпата (в пределах 55-60%), альбита и нефелина (в пределах 40-45%). При этом в концентратах общая сумма щелочных оксидов составляет 13,98-15,50%, содержание оксидов алюминия - 20-22% и железа - около 0,08-0,14%. По результатам исследования можно сделать вывод, что полученные концентраты по качественному составу имеет некоторое преимущество перед экспортируемым Норвегией нефелин-полевошпатовым сырьем. В связи с этим расширяется круг использования полученного концентрата, особенно для керамической и стекольной промышленности.

Нефелин-полевошпатовое сырье, получаемое попутно при обогащении апатит-нефелиновых руд Хибинского массива, характеризуется высоким содержанием глинозема (до 27-29%) и щелочных оксидов (18-20%). Однако трудная обогатимость нефелин-полевошпатовых хвостов по железу ограничивает возможность их использования только для производства темно-цветной стеклотары и для некоторых видов строительной керамики.

Как видно из изложенного, в Карелии и Кольском регионе наряду с традиционными источниками полевошпатового сырья - месторождениями пегматитов выявлены и в разной степени изучены новые типы месторождений. Из пород последних могут быть получены практически в неограниченных количествах полевошпатовые и кварц-полевошпатовые концентраты различного промышленного назначения. Экономическая эффективность их освоения выше, чем месторождений пегматитов.

Расширение сырьевой базы фарфорофаянсовой промышленности, привлечение новых видов сырья требует нового подхода к их оценке. Многие годы фарфорофаянсовая промышленность использовала полевошпатовое сы-

рье месторождений северной Карелии. На основе сырья этих месторождений был разработан ГОСТ на полевошпатовые материалы применительно к требованиям фарфоровой промышленности, однако сырье новых типов и новых месторождений, вводимых в эксплуатацию в последние годы, уже не соответствует требованиям данного ГОСТа. Сырьё новых месторождений, как пегматитового генезиса, так и других видов требует обязательных исследований в фарфоровых массах и глазурах. Проведение всего цикла исследований позволит выработать технические требования к новому сырью.

При оценке полевошпатового сырья основное внимание обращается на его чистоту по содержанию окрашивающих фарфор оксидов железа и титана. Установлено, что повышение содержания красящих оксидов на 0,1% снижает белизну фарфора на 2-3%. Поэтому необходимо ввести в ГОСТ 7030-75 ограничения по содержанию диоксида титана в полевошпатовом сырье. Полевой шпат и пегматит для производства фарфора должен иметь калиевый состав, что обеспечивает необходимую вязкость стеклофазы фарфора и его устойчивость к деформации при обжиге. Поэтому, кроме содержания красящих оксидов, значение при оценке полевошпатового сырья имеет отношение оксида калия к оксиду натрия, так называемый калиевый модуль. Калиевый модуль - соотношение оксидов калия и натрия, входящих в состав полевошпатового материала, необходимое условие для сырья, применяемого в составе фарфора. Сумма $CaO + MgO$ не должна превышать 1,5%.

Одним из основных материалов фарфорофаянсового производства является глина. Глина представляет собой горную породу полиминерального состава (каолинит, монотермит, монтмориллонит, гидрослюда, галлуазит), землистого вида, образующую водопластичное тесто, способное сохранять определенную форму и принимать твердость камня после проведенного спекания. Одной из разновидностей глин является каолин. Если в глине содержится свыше 50% минерала каолинита, она называется каолином (каолиновой глиной) [19]. К глинистым материалам можно отнести различные виды

каолинов, тугоплавких, легкоплавких и огнеупорных глин, в том числе и бентонитов в качестве пластифицирующих добавок. Глинистое сырье керамической промышленности регламентируется ГОСТом 9169-59 по огнеупорности, содержанию глинозема и двуокси титана ($Al_2O_3 + TiO_2$) в прокаленном состоянии, спекаемости, содержанию красящих оксидов ($Fe_2O_3 + TiO_2$) в прокаленном состоянии, пластичности, содержанию тонкодисперсных фракций; содержанию крупнозернистых включений [20].

К наиболее полно изученным месторождениям глинистого сырья, пригодного для производства хозяйственного фарфора и фаянса, относятся следующие: по каолинам - Просьяновское (Днепропетровская обл.), Глуховецкое (Винницкая обл.), Алексеевское (Казахстан) и Кыштымское (Челябинская обл.), по беложгущимся глинам - Дружковское (Украина) и Трошковское (Красноярский край); по бентонитовым глинам - Огланлинское (Туркменистан) и Яыжевское (Украина). Для изготовления огнеприпасов используют Латенские глины (Российская Федерация, Воронежская область).

Известно, что глины различных месторождений, в основном, используются при производстве огнеупорных и химически стойких изделий. При этом следует особенно отметить глины следующих месторождений: Артемовское (Донецкая обл.), Лукошкинское (Липецкая обл.) и Боровичско-Любитинское (Новгородская обл.). Глины уральских месторождений - Белкинского (Свердловская обл.), Нижеувельского (Челябинская обл.). Отметим, что глины этих месторождений могут быть полезными для их использования в производстве химически стойких, огнеупорных керамических и санитарно-строительных изделий на основе, как полуфарфора, так и фарфора.

Проведенные исследования по определению качества глин и каолинов в зависимости от основных установленных нормативно-технических и нормативно-технологических требований производства тонкокерамических изделий показывают, что каолины Просьяновского месторождения имеют некоторое превосходство. В качестве примесей в них присутствуют такие компо-

ненты, кварцевый песок (до 45%), гидрослюда, а также неразложившиеся зерна полевого шпата.

В Центрально-азиатском регионе СНГ существует Ангренское (Ташкентская область Республики Узбекистан) месторождение первичных и вторичных каолинов, а также Яблоновское месторождение (Республики Казахстан) [21], которые имеют большую перспективу для расширенного использования в керамическом производстве в нашем регионе.

В таблицах 1.1 и 1.2 представлены химические составы первичного и вторичного каолина, а также физико-химические характеристики каолинов Ангренского месторождения.

Таблица 1.1 - Химический состав первичного и вторичного каолина Ангренского месторождения

Основные оксиды	Состав каолина, мас%	
	первичного	вторичного
SiO_2	61,7	60,6
Al_2O_3	22,26	24,3
Fe_2O_3	4,16	2,2
TiO_2	0,32	0,69
$CaO+MgO$	0,63	0,39
K_2O+Na_2O	0,50	-
п.п.п.	9,32	11,7

Из зарубежных месторождений каолинов и глин наиболее известны Седлец (Чехословакия), содержащий вредных примесей (в %): Fe_2O_3 – 0,72, TiO_2 - 0,24; Гроллег (Англия), содержащий в своем составе Fe_2O_3 - 0,60%, TiO_2 - 0,03%; каолиновые месторождения «Джоржия» (США) - Fe_2O_3 - 0.34%, TiO_2 – 1,02% [22].

Таблица 1.2 - Физико-химические характеристики каолинов
Ангренского месторождения

Показатель	Каолин	
	первичный	вторичный
Оптимальное влагосодержание пасты, %	51,0	23,9
Плотность, кг/м ³	2,61 · 10 ³	-
Температура, °С:		
спекания	1510	1430
плавления	1780	1730

Известен способ отбеливания каолинсодержащего сырья путем нагрева обрабатываемого сырья до 90°С в атмосфере хлора или хлористого водорода. Целью способа является максимально возможное удаление железистых соединений. Сырье увлажняют, обеспечивая содержание влаги 10-20%, подвергают обработке газообразным хлористым водородом при нормальной температуре и давлении, после чего промывают водой. При этих условиях вследствие хорошей сорбционной способности содержащегося в нем каолинита, в каждом отдельном кусочке исходного сырья при низком расходе газа создается высокая концентрация соляной кислоты, достаточная для перевода минеральных форм железа в растворимые в воде соединения [23].

Известен также способ отбеливания каолина путем его термохимической обработки хлоридом или хлоратом щелочного металла при 900-1200°С. При этом предпочтительным является медленное нагревание смеси каолина и химического реагента до 500-700°С, а затем быстрое нагревание до 900-1200°С с последующим быстрым охлаждением [24]. В шликере они содержат от 1,75 до 2,25% красящих оксидов $Fe_2O_3 - TiO_2$. В качестве пластифицирующей добавки в фарфоровую массу вводится бентонит. Введение определен-

ного количества бентонита в массу (до 4%) изменяет пластичность глины и одновременно повышает белизну и просвечиваемость фарфора [25]. Также установлен и тот факт, что введение бентонита в состав фарфорово-фаянсовой и керамической массы приводит к увеличению прочности разработанных и получаемых полуфабрикатов в сухом (высушенном) состоянии. Бентонит спекают при температуре 1100-1200°C и плавят при 1250-1400°C. В массе бентонит является также плавнем и минерализатором, интенсифицирующим процессы формования черепка изделий в обжиге.

1.2. Кислотное разложение алюмосиликатных руд и минералов

Кислотные способы занимают доминирующее положение при переработке низкокачественных алюминиевых руд. Они на ранней стадии технологического процесса разложения сырья позволяют производить селективное разделение оксида алюминия, а также диоксида кремния [26-28]. При этом наблюдается снижение удельного грузопотока, обеспечивающегося сырьевыми материалами технологического процесса, вследствие чего происходит перезагрузка всех логически последовательных операций технологического режима и регламента. Также следует отметить относительно экологическую приемлемость и целесообразность кислотных способов в процессе переработке низкокачественного алюмосодержащего сырья.

При переработке низкокачественных алюмосодержащих руд применяются все виды минеральных кислот. Этому посвящено множество научных работ по применению и целесообразности использования серной [27, 35, 36], соляной [32-34] и азотной [29-31] кислот. Доминирующее положение при этом занимает использование серной и соляной кислот. Они наиболее доступные, дешевые и обладают наименьшим значением упругости паров и относительно менее агрессивны.

В странах СНГ и дальнего зарубежья в настоящее время в качестве коагулянтов для очистки воды широко используют сульфат алюминия, которые преимущественно получают из гидроксида алюминия [36, 37]. Учитывая тот факт, что наблюдается растущий темп производства алюминия, сульфат алюминия необходимо отнести к дефицитным и дорогостоящим продуктам, удовлетворяющим потребности народного хозяйства. К преимуществам данного кислотного способа можно добавить и широкое распространение гидроксида алюминия при производстве сульфата алюминия, а также простоту данного кислотного способа с целью возможности получения высококачественных материалов и изделий. Учитывая то, что имеются большие запасы низкосортного алюминийсодержащего сырья, к которым относятся каолины, аргиллиты, нефелины, алевролиты, алуниты, низкосортные бокситы, биотиты и др., большое и пристальное внимание уделяется разработке способов производства коагулянтов для очистки поверхностных и подземных вод.

Из имеющегося в странах СНГ и дальнего зарубежья глинистого сырья наиболее широко применяется на сегодняшний день нефелиновый концентрат – продукт комбината «Апатит». Существуют и осуществляются различные технологические схемы процесса подготовки и переработки неочищенного нефелинового коагулянта.

В большинстве странах СНГ и дальнего зарубежья проводится широкий спектр исследований касательно разработки способов получения сульфата алюминия из различных глин и каолинов [38, 39]. В основном при применении большинства способов рассматривается процесс обжиг сырья при значениях температур, равных 750-850°C и выщелачивание обожженного продукта раствором серной кислоты при различных температурах, отождествленных температурой кипения пульпы. Процесс включает в себя разбавление и в последующем фильтрование пульпы. Упаривая раствор, получают готовый сульфат алюминия в виде кристаллов.

Как и все другие способы, данный способ не лишен недостатков, к которым можно отнести трудоемкое дробление, измельчение глины в шаровой мельнице, что требует необходимой механизации и автоматизации данного процесса, а также больших финансовых и трудовых затрат. Также к недостаткам способа следует отнести и то, что в процессе обжига наблюдаются выбросы в атмосферу в виде пыли, которые должны удаляться с дымовыми газами, что является экологически нецелесообразным. Следует особо отметить, что при высоких температурах обжига (945°C) при взаимодействии с компонентами каолинита появляется возможность образования в серной кислоте труднорастворимого соединения - муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), что не является ресурсосберегающим процессом и приводит к значительным потерям глинозема вместе со шламом.

Метод двухстадийной сульфатизации каолинов был разработан в Институте общей и неорганической химии (ИОНХ) Академии наук Украины. Сущность данного метода заключается в грануляционном спекании исследуемого сырья с серной кислотой, где в последующем предусмотрено проточное выщелачивание гранул остатков кислоты [40-42]. Предложенная двухстадийная сульфатизация имеет ряд преимуществ: уменьшает запыленность производственных помещений при обжиге, что смягчает процесс пылеуноса из помещений; значительно снижаются потери серной кислоты в процессе спекания исследуемых пород. Вследствие этого, процесс получения достаточно прочных пористых спеков способствует проведению процесса их выщелачивания с помощью проточного метода с использованием барабанных аппаратов непрерывного действия с достаточно высокими характеристиками извлечения глинозема и, вследствие чего, решается сложная проблема – эффективно отделить сернокислотный раствор от шлама.

Совместная разработка французской фирмы «Пэшинэ – Южин – Кульман» и канадской фирмы «Апкан» под названием «Н⁺ процесс» широко известна среди ученых и специалистов [43, 44]. Сущность данной разработки

заключается в том, что горячей концентрированной серной кислотой при атмосферном давлении обрабатывается алюминиевая руда. В последующем происходит замена среды, то есть вместо сульфата алюминия будут использовать хлорид алюминия. Для этого сначала регенерируют серную кислоту и, используя способ кристаллизации, очищают осажденный хлорид $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. В последующем, после процесса прокалки осажденного хлорида получают глинозем достаточно высокой чистоты. При этом соляная кислота возвращается обратно в исследуемый процесс.

Результаты изучения химизма процесса разложения нефелинового концентрата соляной кислотой приведены в работе [45], где тщательно выявлен механизм химизма с определением основных факторов, влияющих на состав и степень извлечения основных продуктов разложения в исследуемый раствор.

В рассматриваемом контексте, С.С. Нуркеевым совместно с сотрудниками [46, 47] изучена кинетика разложения оксида алюминия и его различных форм и соединений в соляной кислоте. Эти авторы также исследовали процесс автоклавного солянокислотного выщелачивания зол при низкотемпературном сжигании экибастузских углей с целью извлечения оксида алюминия. Установлено, что в оптимальных условиях можно извлечь 95-96% Al_2O_3 .

Также для исследования процесса разложения высококремнистых алюминиевых руд серной кислотой можно осуществить так называемый «способ разложения предварительно обожженной руды (метод варки)» или использовать метод спекания алюминиевых руд с серной кислотой. Анализ научной литературы по данному вопросу показывает, что процесс разложения обожженного каолина можно осуществить раствором серной кислоты при различных ее концентрациях. Например, по мнению Г.М. Бунича и Е.И. Хазанова, оптимальной концентрацией серной кислоты является 70% [48], а по В.М. Кузнецову [49] это значение равно 48%. Исследуя данный процесс,

авторы работы [50] пришли к следующему выводу, что на извлечение оксида алюминия из руд, концентрация серной кислоты влияния не имеет. И.Е. Ададуров [51] при исследовании процесса разложения глин месторождения Украины растворами серной кислоты с концентрациями от 10 до 50% установил некоторые закономерности рассматриваемой зависимости. По результатам его исследований при увеличении значения концентрации кислоты наблюдается повышение извлечения оксида алюминия до 80-100%.

В работах [52-55] приведены результаты исследований, касающихся обработки алюмосиликатных материалов в автоклавных условиях, осуществлённых сернокислыми солями железа при значении температур 200-300°C. Установлено, что дегидратирующий обжиг можно исключить следующим образом: спеканием серной руды с серной кислотой с последующим выщелачиванием спеков водой; а также слабыми растворами серной кислоты низкой концентрации. Рекомендуемый оптимальный предел температур спекания данного процесса лежит в интервале 100-400°C [56-59].

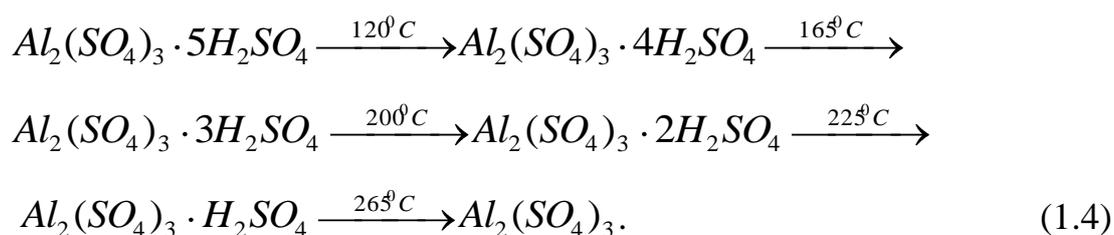
На основании рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов приводим ниже следующие химические превращения исследуемого каолинита при нагревании:



Экспериментально установлено, что в процессе обжига до значений температуры 450°C не наблюдается химического превращения молекулы каолинита. При этом степень извлечения оксида алюминия при кислотном разложении находится в пределах 2-3%. Процесс удаления кристаллизационной воды описывается реакцией (1.1) при значениях температур 500-600°C, где извлечение глинозема в растворе стремительно повышается, достигая значе-

ния 89,6%. При температурах выше 850°C образуется муллит, который трудно растворяется в кислоте [60]. Данный процесс описывается реакциями (1.2) и (1.3).

Процесс химизма взаимодействия компонентов каолина с серной кислотой, изучаемый в работе [61], приводит к структурообразованию определенного количества сернокислого алюминия, который при дальнейшем взаимодействии с серной кислотой образует ряд кислых солей сернокислого алюминия по нижеприведенной схеме:



Для выяснения химизма взаимодействия серной кислоты с каолином в процессе спекания также выполнены рентгенографические, термогравиметрические и термографические исследования.

Что касается анализа результатов исследований, приведенных в работе [62], то здесь выявлены основные условия касательно комплексной переработки аргиллитов с использованием солянокислотного способа. Рассматриваемый процесс протекает по предложенной технологической схеме, которая включает в себя следующие процессы: обжиг породы; выщелачивание огарка соляной кислотой; очистка солянокислых растворов ионообменными смолами от железа; термическое разложение хлористого алюминия с целью выделения оксида алюминия.

Изучению кинетики выщелачивания алюминия из каолина после его обжига посвящена работа [63]. В работе выявлена скорость выделения алюминия из тонкого метакаолина при воздействии различных температур и концентраций серной кислоты. Разработана достоверная модель на основании анализа экспериментальных данных, на основе которой рассчитаны ос-

новые кинетические параметры и характеристики исследуемого процесса выщелачивания. Установлено, что процесс выщелачивания является реакцией первого порядка и поэтому его можно описать уравнением первого порядка.

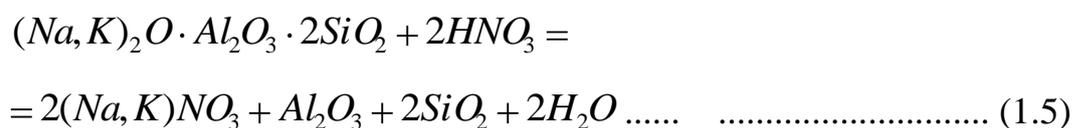
Вычисленное значение кажущейся энергии активации - 67,4 кДж/моль, достаточно хорошо коррелирует с результатами работ других подобных исследований. При выявлении подходов к управлению производственным процессом можно заключить, что противоточное выщелачивание уплотненной постели метакаолина может претендовать на доминирующее положение и является альтернативным однопоточному выщелачиванию тонкого каолина. В дальнейшем поставлена цель выявить влияние гранулирования (диаметр гранул колеблется от 2 до 9,5 мм) на процесс выщелачивания при постоянных значениях температуры и концентрации. Такие же параметры и характеристические данные применялись в исследованиях касательно тонкого метакаолина. Выявлена прямая пропорциональность между скоростью выщелачивания и диаметром гранул, которая является контролируемой величиной химической реакцией и указывает на то, что данная величина ограничивается не только диффузией через пористый слой продукта. Это стала основой для разработки модели процесса выщелачивания гранулированного каолина.

Приведенными результатами в работе [64] переработки нефелиновых сиенитов, осуществленной с использованием метода спекания с минерализующими добавками, например, карбонатом натрия при значении температур 900°C, а затем с измельчением исследуемого спека и разложением его 40% азотной кислотой определено, что при обработке спека кислотой осуществленной в автоклаве при 120°C в течение 2 часов, значение извлечения Al_2O_3 составляет 63,4%.

В работах [65-66] предложены наиболее рациональные технологии переработки нефелинового сырья азотной кислотой, сущность которых заклю-

чается в том, что сырье обрабатывается 30-40% азотной кислотой - HNO_3 . При этом установлено, что расход азотной кислоты для взаимодействия только со щелочной составляющей сырья должен быть не менее 120% стехиометрии.

Процесс вскрытия нефелина, который протекает в течение 3-5 мин, можно описать следующей реакцией:



Результатом прохождения реакции (1.5) является то, что в растворе будут оставаться нитраты натрия и калия, а осадок будет содержать, как глинозем, так и кремнезем, которые в последующем необходимо разделить.

Работа [67] посвящена исследованиям сернокислотного разложения, где для нефелинов месторождения Турпи были определены величины оптимальных параметров среды и оптимальные условия переработки нефелинового сырья с кислотой H_2SO_4 известным и хорошо апробированным методом спекания, которые представляются следующими значениями:

- величина температуры спекания – 150-200°C;
- значение концентрации кислоты H_2SO_4 – 45-55%;
- величина дозировки серной кислоты – 140% стехиометрии;
- время продолжительности процесса – 110-120 мин.

Следует отметить результаты еще одного исследования по получению такой продукции, как глинозем, сода и поташ, которые изложены в работе [67]. Эти исследования относятся к способу переработки нефелина путем разложения серной кислотой, где в результате можно получить алюмокалиевые и алюмонатриевые квасцы. Отличительной особенностью предлагаемого в работе [67] способа является то, что при температуре 1000-1200°C в присутствии восстановителя (в основном угля) спекают алюмокалиевые и

алюмонатриевые квасцы, как совмещенно, так и отдельно. Проведенные исследования в этом русле дали ощутимые результаты, в связи с чем являются основой для их внедрения на практику.

Академиком АН РТ Х.С. Сафиевым и представителями его сформированной научной школы под руководством академика АН РТ У.М. Мирсаидова [88-91] основательно проведены исследования касательно влияния различных физико-химических факторов на процесс разложения нефелиновых сиенитов при отработке серной кислотой. Также изучено влияние различных факторов на процесс разложения твердого остатка при сернокислотной обработке соляной кислотой с использованием метода двухстадийного разложения, где появляется возможность получения сульфатов натрия, калия, кальция, хлоридов алюминия и железа. Ими же изучена кинетика процессов кислотного разложения нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Республики Таджикистан, где приведены результаты исследования свойств сырья и продуктов кислотного разложения нефелиновых сиенитов. Проведенными ДТА, химическим и рентгенофазовым анализами установлено, что при выборе основной схемы разложения сернокислотная обработка сырья приведет к разложению минералов нефелина и кальцита, щелочные составляющие которых извлекаются в виде сульфитов. Также проведенными исследованиями установлено, что при солянокислотном разложении остатка разлагаются такие минералы, как биотит и алюмосодержащие соединения.

Разработке новых безотходных и экологически безопасных кислотных способов переработки нефелиновых сиенитов посвящены работы У.М. Мирсаидова, Х. Сафиева, Б. Мирзоева и др. [88-91]. Данные исследования проведены с разработкой и получением эффективных коагулянтов для очистки воды и высококачественного сырья для фарфорового производства. Решены оптимальные задачи нахождения основных параметров и условий процессов спекания и выщелачивания спеков при сернокислотном разложении нефелиновых сиенитов. Именно представителями этой научной школы – школы ака-

демиков академии наук Республики Таджикистан У.М. Мирсаидова и Х.С. Сафиева принадлежат нововведения в разработке принципиальной технологической схемы комплексной переработки нефелиновых сиенитов в Республики Таджикистан. Особенно это касается месторождения Турпи, где успешно применялись кислотные способы.

Разработанные способы отбеливания каолиновых глин с помощью различных реагентов с использованием различных минеральных кислот приведены в работах [92-95].

Следует отметить и некоторые проведенные исследования, которые не привели к определенным научным выводам. Ведь не даром отмечают, что «в науке отрицательный результат тоже является результатом». Например, опыты О.Самуэльсона [96], направленные на отделение алюминия от железа на амберлите не привели к определенным положительным результатам. Несмотря на это можно отметить успешное удаление примеси железа – до 30 мг/л из раствора хлорида алюминия марки 2М в 3 н растворе соляной кислоты. Определено, что среди опробованных аммонитов наилучшие результаты в процессе очистки солянокислотными растворами хлористого алюминия от железа были получены на приборе ЭДЭ-10П. При правильном использовании данного прибора появляется возможность снижения структурного содержания железа в растворах хлористого алюминия до 250 г/л, содержания $FeCl_3$ в количественном соотношении от 16 до 0,01 г/л.

К перспективным способам переработки различных глин и каолинов на глинозем можно отнести азотнокислотный способ, который разработан сотрудниками Института металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН [97, 98], что может обеспечивать сравнительно высокую степень извлечения оксида алюминия - около 80% Al_2O_3 , где одновременно можно получить сиштоф и аммиачную селитру.

Следует отметить и тот факт, что рассматриваемый способ имеет и некоторые недостатки. Например, можно отметить процесс осветления и филь-

трации кислых пульп при выщелачивании обожженных глин азотной кислотой, который является одной из наиболее сложных и трудоемких операций. Трудоемким является и процесс осаждения автоклавных пульп, который связан с разделением твердых и жидких фаз. При этом, после разбавления водой, в автоклавную пульпу добавляют небольшие количества пищевых продуктов или некоторых других веществ, например, полиакриламид марки ПАА, крахмал марки К-4 и К-6 и ржаную муку определенного состава – от 0,4 до 1,5 кг на одну тонну шлама.

1.3. Физико-технические и технологические свойства каолиновых глин и керамики

Рентгенофазовым анализом идентифицирован сидерит, наибольшее содержание которого наблюдается в первичном каолине (3,5%). Из железосодержащих минералов к сильномагнитным относится только магнетит [99], содержание которого во всех трех пробах очень мало. Однако определенная часть ионов железа (III) изоморфно замещает ионы алюминия в структуре каолинита. Использование магнитного метода обогащения с приложением магнитного поля высокой напряженностью 5000 эрстед не позволяет существенно снизить содержание оксидов железа в каолинах Ангрэнского месторождения. Наилучшие результаты достигнуты с первичным каолином, где сумма $FeO + Fe_2O_3$ снизилась на 35%.

Исследования показали, что каолины Ангрэнского месторождения имеют сложное строение, вследствие чего из их состава затруднено удаление вредных примесей. Повышению эффективности обогащения таких каолинов будет способствовать комплексное использование известных методов обогащения, например, магнитной обработки и метода селективной флокуляции.

Содержание $\alpha - Al_2O_3$ в прокаленном веществе составляет 31,7%. По содержанию Fe_2O_3 (1,66%) изучаемая проба относится к сырью со средним содержанием красящих окислов [20]; содержание TiO_2 составляет менее 1%. Согласно рекомендациям, каолины Ангрэнского месторождения могут быть применены для производства фарфора, санитарно-технических фаянсовых изделий, облицовочных плиток.

Минералогический состав исходных компонентов фарфоровых масс изучен методами микроскопии в иммерсии, методами рентгенофазового, термического анализом, электронной микроскопии и изучением ИК-спектров поглощения сырой каолиновой глины.

Химический состав исходных компонентов фарфоровых масс приведен в таблице 1.3.

Таблица 1.3 - Химический состав исходных компонентов фарфоровых масс (%)

Сырье	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O $K_2O + Na_2O$	П.п.п.	SO_4
Туаркыр- ская глина	55,70	28,7	1,66	0,8	0,6	1,09-0,4	9,49	1,04
Курганчин- ский квар- цевый песок	95,35	2,24	0,13	0,42	0,45	0,8	0,32	0,15
Талдыкур- ганский по- левой шпат	62,04	20,0	-	1,4	0,69	2,59	1,17	-

Рентгенофазовый анализ исследуемой пробы характеризуется каолиновым составом с характерными линиями каолинита - 10,2; 4,45; 2,45 с примесью гидрослюд и гидрослюдистого минерала иллита (7,15; 3,57; 2,37; 1,18;

1,48) в природной пробе. Наличие пиков 3,34, 1,82, 1,54 и др. подтверждает присутствие кварца в исследуемой пробе.

Керамико-технологические и физико-химические свойства исследуемой глины позволяют рассматривать ее как возможный компонент фарфоровой массы.

Составлен ряд расчетных заводских масс с полной и частичной заменой глинистой составляющей. За основу расчета взята молекулярная формула хозяйственного фарфора. По методике, приведенной Ю.Г.Дудеровым [21], произведен обратный расчет молекулярной формулы и рецептуры по исходной молекулярной формуле: 0,26 CaO ; 0,62 P_2O_5 ; 2,38 Al_2O_3 ; 13,38 SiO_2 .

Основные структурные элементы фарфора - стекловидная изотропная масса, состоящая из полевошпатового стекла с разной степенью насыщения Al_2O_3 и SiO_2 , оплавленные частицы кварца, не растворившиеся в стекле, кристаллы муллита, распределенные в расплавке кремнезем-полевошпатового стекла [22].

1.4. Заключение по литературному обзору и выбор направления исследований

Анализ научной литературы показал, что представители низкокачественного алюминийсодержащего сырья - нефелиновые сиениты, каолиновые глины, алуниты и др. имеют возможность использования для получения коагулянтов различного качества, необходимых для очистки поверхностных и подземных вод, что определяет их гидрохимическую особенность. Также они необходимы для получения сырья для производства фарфоровых изделий и материалов, жидкого стекла и оксида алюминия.

Следует особо отметить, что возможность комплексного использования рассматриваемых руд приводит к заключению об использовании их в качестве перспективного сырья.

Из анализа приведенного литературного обзора можно сделать заключение, что на данном этапе планомерно ведутся научные исследования касательно переработки алюминийсодержащего сырья различных месторождений Республики Таджикистан. Переработка производится различными эффективными способами для извлечения из исследуемых руд оксида алюминия и других полезных компонентов. Основным сырьем для разработанных технологий являлось такое низкокачественное алюминийсодержащее сырьё, как каолиновые глины, алуниты, граниты, нефелиновые сиениты и сиаллиты.

Следует отметить тот факт, что Республика Таджикистан обладает огромными запасами каолиновых глин и аргиллитов таких месторождений, как Зидды и Чашма-Санг. Они расположены в легкодоступных и экономически освоенных районах нашей республики.

Следует отметить эффективность и рациональное использование отходов производства и вторичных ресурсов, что является воплощением основной концепции нововведения и внедрения ресурсо- и энергосберегающих технологий. К примеру, с целью проведения разложения исследуемого сырья существует возможность использования абгазной серной и соляной кислот – продуктов отходов Производственного объединения (ПО) «Таджикхимпром» г.Явана нашей республики. В настоящее время рассматриваемые кислоты на Яванском заводе применяются в технологическом процессе для сушки газообразного хлора, и после нейтрализации известняком выбрасываются в шламонакопители.

Анализ приведенного литературного обзора приводит к выводу о недостаточной изученности каолиновых глин месторождений Республики Таджикистан. Таким образом, это дает основание целесообразности проведения комплексных исследований в следующем контексте:

- исследование физико-химических свойств каолиновых глин месторождения Зидды Республики Таджикистан, а также продуктов их переработки в различных технологических стадиях;

- выявление физико-химических механизмов разложения низкокачественного алюмосодержащего сырья с целью извлечения составляющих компонентов кислотными способами путем проведения РФА, ДТА и химического анализа;

- исследование физико-химических характеристик твердого остатка, получаемого при переработке низкокачественного алюмосодержащего сырья;

- изучение кинетики процессов кислотного разложения сырья алюминийсодержащих руд, а также получаемых промежуточных продуктов при их переработке.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТНЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФАРФОРА

2.1. Методика проведения анализов

Оценка проведения анализов проводится по действующим нормативным методикам, где включает в себя вводную, теоретическую и экспериментальную часть. Важную роль при этом играют приборы и установки для проведения исследований. Что касается исследования процесса кислотной обработки сырья, то необходимая для этой цели установка состоит из реактора, который нужен для процесса выщелачивания, термостата, а также магнитной мешалки. Последовательность проведения работы следующая:

1. Определенная навеска руды помещается в реактор;
2. Добавляется в реактор серная кислота в отработанном виде, из стехиометрического расчета содержания легковскрываемых минералов, содержащих алюминий, железо, натрий, калий и кальций в руде.
3. Проводится фильтрование пульпы после окончания обработки.
4. Из фильтрата отбирается проба с целью определения составляющих компонентов.
5. Сухой остаток подвергается процессу солянокислотного разложения.
6. Солянокислая пульпа фильтруется с отделением из раствора твердых осадков - хлоридов железа и алюминия.

Таким образом, титрометрическим методом (комплексометрическим методом) было определено содержание железа и алюминия, где была использована и натриевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты (ЭДТ) - трилон Б.

Последовательность операций в методике определения алюминия следующая:

- отбор из мерной колбы аликвотной части (25 мл) анализируемого раствора, помещение ее в коническую колбу емкостью 500 мл;
- приливание 15 мл 0,1 н раствора трилона Б;
- добавление 60 мл дистиллированной воды и 2-3 капель фенолфталеина;
- нейтрализация раствора аммиаком до слаборозовой окраски и добавление соляной кислоты (1:1);
- добавка к обесцвеченному раствору ацетатного буферного раствора в количестве 20 мл и 5 капель индикатора ксиленового оранжевого;
- титрование 0,1 н раствором $Zn(NO_3)_2$ избытка трилона Б до перехода окраски из желтого цвета в розовый;
- прибавление 40 мл 4% раствора NaF к оттитрованному раствору с кипячением в течение 2-3 мин. Данное действие совершается для выявления перехода розовой окраски в желтую;
- охлаждение раствора и добавка 5 капель ксиленового оранжевого и титрование 0,1 н раствором $Zn(NO_3)_2$ до розовой окраски. При этом предусматривается процесс фиксации израсходованного нитрата цинка;
- для определения содержания оксида алюминия используется нижеприведенная формула:

$$\%Al_2O_3 = \frac{T \cdot V \cdot P}{H} \cdot 100 \quad (2.1)$$

где: T - титр Zn^{2+} / Al_2O_3 , V - израсходованное количество $Zn(NO_3)_2$ при условии обратного титрования; P - разведение; H - навеска.

Методика определения содержание железа в растворе включает в себя следующую последовательность:

- отбор пипеткой 25 мл анализируемого раствора в коническую колбу емкостью 500 мл с целью окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} ;
- добавка нескольких капель азотной кислоты и нагревание до кипения;

- охлаждение раствора, разбавление до 100 мл водой и нейтрализация кислоты аммиаком до изменения цвета окраски бумаги конго в сиреневый цвет;

- добавка 3 капель сульфосалициловой кислоты и медленное титрование трилоном Б, вплоть до исчезновения бледнорозовой окраски раствора.

По нижеприведенной формуле определили содержание оксида железа:

$$\%Fe_2O_3 = \frac{T \cdot V \cdot P}{H} \cdot 100, \quad (2.2)$$

где: Т - титр трилона Б по Fe_2O_3 ; V - количество трилона Б, пошедшего на титрование; Р - разведение; Н - навеска.

Следует отметить, что в остатке содержание натрия, калия и кальция определялось по общеизвестной пламеннофотометрической методике с помощью ПФМ-1. Их содержание рассчитывали по калибровочным графикам.

2.2. Геохимическая характеристика сиаллитов

Исследованиям и лабораторно-технологическому изучению подвергались такое каолинсодержащее глиноземное сырьё, как сиаллиты и каолиновые глины. Первые из них представляют разновидности бокситоподобных пород из верхнетриасовой коры так называемого «выветривания», имеющие каолинитовую и железо-каолинитовую структуры, которые характеризуются кремниевым модулем - отношением оксида глинозема к оксиду кремния, имеющим значение менее 0,87.

Модуль кремния для бокситов составляет более 2,6. Для исследования каолинитовых глин были использованы пробы, взятые из разреза нижнеюрских угленосных отложений месторождения Зидды Республики Таджикистан. Исследованиями установлено, что пространственное размещение исследуемых двух типов глиноземного сырья - сиаллитов из коры выветривания (T_3) и каолиновых глин из исследуемого разреза угленосных отложений (J_{1-2})

имеет своеобразную закономерность и достаточно высокую корреляцию. Таким образом, выявлено, что пространственное размещение и сопряжение пород угленосных отложений (J_{1-2}) имеют большое преимущество перед бокситовыми породами, а другие породы можно выявить в других структурах и блоках, которые уцелели от разрыва, характерные, в основном, для угленосных территорий Республики Таджикистан.

Сиаллиты. Установлено, что сиаллиты, как порода, имеют генетическую связь с так называемой «верхнетриасовой континентальной бокситоносной формацией платформенного типа». Их месторождения выявлены в районах центрального Таджикистана, также они найдены на северном Памире. В районах центрального Таджикистана сиаллиты обладают внезональным характером распространения. Следует отметить, что большинство из этих образований находятся на территории южного склона Гиссарского хребта, к которому относятся территории рек Зидды, Ханака, Каратаг, Оби-Заранг и др.

Поиском и изучением бокситоподобных пород активно начали заниматься в 70-е годы прошлого века. Это было вызвано высокой потребностью в выявлении необходимого сырья для намечавшегося в Республике Таджикистан строительстве алюминиевого завода, который и сейчас является единственным в своем роде в Центральной Азии. Но низкое значение кремниевого модуля сиаллитов, которое резко отличает их от породы бокситов, стало причиной получения сиаллитами отрицательной оценки до настоящего времени из-за того, что не были поставлены задачи по разработке необходимых технологических схем касательно переработки данного сырья, они были представлены как непригодные и неэффективные для глиноземной промышленности.

Из-за высокого содержания оксида железа, использование сиаллитов в естественном виде стало неприемлемым для производства фарфорофаянсовых материалов и изделий. Таким образом, данная ситуация стала основной

причиной к тому обстоятельству, что геологи отрицательно отнеслись к данным породам и не уделяли им должного внимания, в результате чего месторождения сиаллитов практически не были разведаны, а также не были подсчитаны запасы сиаллитосодержащих руд.

Исследованиями установлено, что Восточно-Зиддинское проявление сиаллитов является в настоящее время наиболее перспективным среди разведанных на южном склоне Гиссарского хребта. Эти породы по внешнему виду плотные и имеют как темно-коричневую, так и вишнево-красную, а также желтовато-коричневую окраску, характеризуются яшмовидным обликом, гелиевой и бобово-гелиевой структурами. Их минимальный состав кремнисто-каолиновый, кремнисто-каолин-гидрослюдистый и нонтронит-гидрослюдистый. К другим составляющим компонентам можно отнести такие, как сгустки, чешуйки и мелкие зерна бёмита, гибсита, а также редко диаспор.

Выявлено, что минеральный состав, текстурно-структурные признаки, а также окраска сиаллитовых пород по простиранию неустойчивы. Они имеют непостоянный и разбросанный химический состав, так как имеет широкое варьирование содержание компонентов: глинозема - 16-35%, кремнезема - 37-66%, железа до 16%. Все это указывает на качественный показатель литологической неоднородности слагающей коры выветривания данной породы. При этом установлено, что значение кремниевого модуля находится в интервале 0,53-0,76. Что касается химического состава, то сиаллиты можно классифицировать, как маложелезистые. Химический состав данной исследуемой нами породы характеризуется следующим (в %): Al_2O_3 - 30,5; Fe_2O_3 - 14,1; SiO_2 - 40; TiO_2 - 0,95; CaO - 0,56; K_2O - 0,4; N_2O - 0,1; H_2O - 1,0; п.п.п. - 12,0.

Прогнозные ресурсы по объекту исследования составляют 12,63 миллионов тонн. Что касается бокситоподобных пород Акбатахтского выхода, то они «обнажаются» на правом склоне одноименного ручья (синоним Оби-Борик, что в переводе от таджикского означает «Узкий ручей»), который яв-

ляется левым притоком реки Зидды. Сиаллитовое проявление связано с кишлаком Зидды автомобильной дорогой длиной в 4 км (до устья ручья Акбахт), а далее пешеходной тропой протяженностью 1,5 км, которая находится в хорошем эксплуатационном состоянии. Склоны ручья имеет сильно развитые рыхлые четвертичные отложения и поэтому можно на много сэкономить затраты на строительство дорог и других вспомогательных сооружений к перспективному объекту.

Также следует отметить и тот факт, что глиноземсодержащие породы образуют несогласные залежи неправильной формы, залегающие на так называемой «размытой поверхности карбонатных пород» и заполняющие имеющиеся на них карманообразные впадины (углубления) размерами примерно 110x70 м. Также изысканиями установлено, что коры выветривания перекрыты песчано-конгломератными юрскими отложениями.

2.3. Физико-химическое исследование сиаллитов

Для изучения состава и свойств исходного сиаллита (проба 74) месторождения Зидды на установке «Дрон-2» проведен рентгенофазовый анализ (РФА) с применением Cu_α . Штрих-рентгенограмма сиаллита пробы 74 (рис. 2.1) показала, что он содержит каолинит, кварц, гетит, гидрослюда и иллит. Это свидетельствует о том, что результаты химических и физико-химических анализов полностью согласуются.

Анализ ИК-спектра поглощения сиаллитов (рис. 2.2) показывает, что они обладают четким, дискретным характером штрихрентгенограммы, изрезанной множеством относительноузких линий в области призм KBr и NaCl . Такой спектр относится к общим силикатным системам, которые имеют, как правило, соединения, в которых анионный радикал при структурообразовании включает в себя структуру кремнекислородных тетраэдров, в свою очередь которые соединены через кислородные вершины и связующие цепочки.

При этом *ОН*-группа ярко выражена, что дает основания к ее уверенному распознаванию в ИК-спектре.

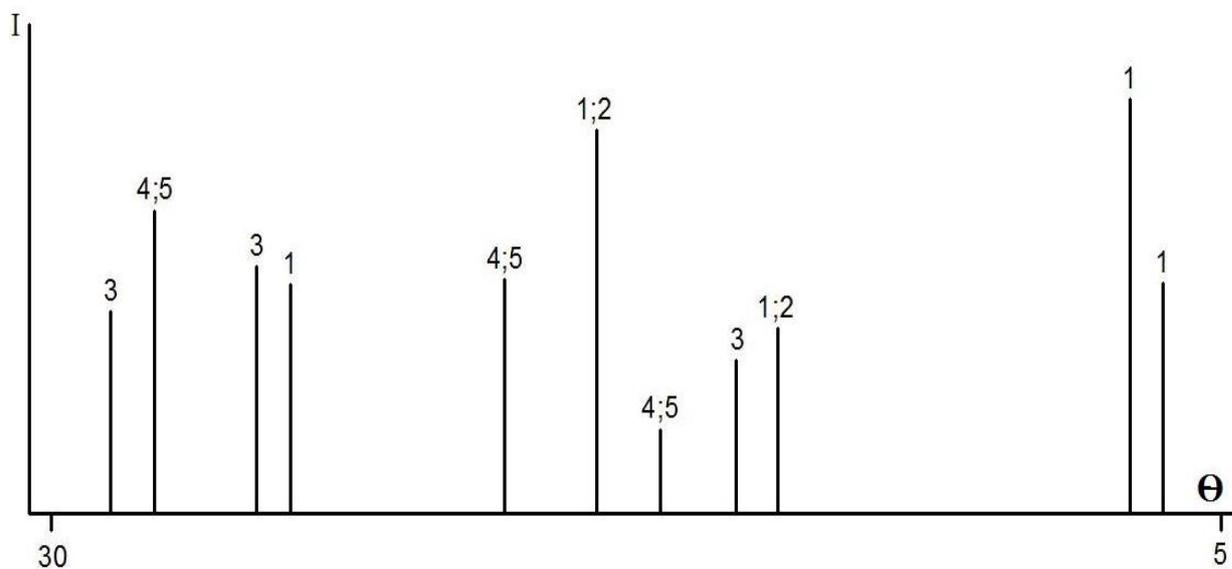


Рисунок 2.1. - Штрихрентгенограмма исходного сиаллита (проба 74) месторождения Зидды. 1 – каолинит; 2 - кварц; 3 – гетит; 4 - гидрослюда; 5 – иллит.



Рисунок 2.2 - ИК-спектр исходного сиаллита пробы 74 месторождения Зидды.

Также можно отметить, наличие полос поглощения $810-790\text{ см}^{-1}$ связано с природой катионов, входящих в структуру, и создаваемых симметрию. Мерой несимметричности силового поля, имеющего анион, служит полоса поглощения $S-O-Al$, равная 531 см^{-1} . В связи с тем, что связь $Si-O$ является наиболее прочной в структуре, обладает высокой ковалентностью, становится возможным её распознавание в комплексных структурах – в инфракрасном спектре. Полосы в интервале 1100 и $430-470\text{ см}^{-1}$, как и полосы 668 см^{-1} , могут служить полосами поглощения $Si-O$ -группы. Таким образом, можно заключить, что ИК-спектры поглощения исследуемого объекта идентичны спектрам огнеупорных глин и каолинов.

Проведением микроскопического анализа облагороженных каолиновых глин установлено, что исследуемые пробы включают в себя глинистые вещества с относительно малой примесью обломочного материала на отдельных участках. Что касается глинистых веществ, то они имеют низкое светопреломление частиц - $Nm < 1,562$, характеризующее состав каолина. Установлено, что в состав глинистых веществ входят такие компоненты, как обломочные зерна кварца, чешуйки слюды. Также выявлен и тот факт, что в виде отдельных полосок вдоль трещин и среди каолининовой массы встречаются гидрослюдистые вещества с высоким светопреломлением частиц.

По результатам дериватограммы исходного сиаллита (рис. 2.3) можно судить об изменениях в их фазовом составе. Анализ линий ДТА подтверждает, что при температуре 120°C наблюдается неглубокий эндоэффект, где потеря адсорбированной воды достигает 20 мг . Интервал температур от 574 до 648°C с максимумом при 575°C сопровождается потерей конституционной влаги до 66 мг и при 945°C отмечен очень незначительный экзоэффект, относящийся к Al_2O_3 и SiO_2 , входящих в состав каолинита, соответствующий их взаимодействию с образованием муллита - $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, трудно растворимого в кислотах.

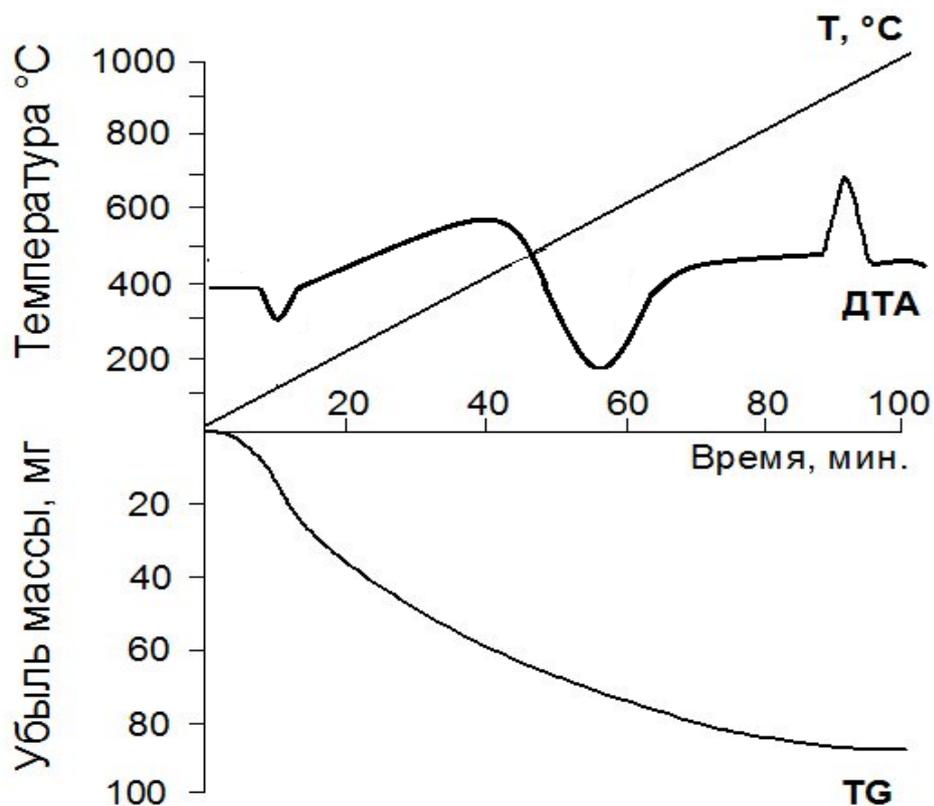


Рисунок 2.3 - Дериwатограмма исходного сiаллита пробы 74 месторождения Зидды.

2.4. Физико-химический анализ каолиновых глин месторождения Зидды

Согласно геологическому отчету Зиддинской партии, подсчитанные запасы угля в месторождении составляют 228 млн. тонн, а огнеупорные каолиновые глины – 67 млн. тонн, то есть Зиддинское месторождение представляет интерес не только как источник угля, но и как сырьё для производства глинозема и огнеупорных изделий.

Исходя из этого, в августе 2012 г. специалисты Государственного учреждения «Научно-исследовательский институт металлургии» Государственного унитарного предприятия «Таджикская алюминиевая компания» (ГУ «НИИМ» ГУП «ТАЛКО») были командированы на Зиддинское место-

рождение с целью комплексного минералогического, химического и технологического изучения углей и каолинового минерального сырья, а также для оценки возможности их использования для нужд ГУП «ТалКо».

Было установлено, что продуктивная толща углей и глинистого минерального сырья образует юрский осадочный комплекс и составляет нижнюю часть мезозойских отложений Зиддинской межгорной впадины. Естественные обнажения юрской угленосной толщи вскрыты на левом и правом борту реки Сангалыт и прослеживаются с севера на юг на расстояние 2,5-3 км. Общая мощность юрской угленосно-терригенной толщи составляет от 50 м на юге и до 120 м на севере.

Разрезы угленосных юрских отложений изучались на левом борту реки Сангалыт на заложенных геологами открытых добычных карьерах. Один детальный разрез был составлен в средней части реки Сангалыт. Общая мощность разреза составляет 40 м, на котором были отобраны послойно 15 бороздовых проб из различных типов пород и пластов угля.

Отобранные бороздовые пробы в лабораторных условиях вначале были раздроблены в щековой дробилке до размера зерен 3-5 мм, а затем пропущены через дисковый истиратель. Для проведения химического анализа отобранные навески проб вручную в агатовой ступке доводились до размера частиц менее 0,05 мм.

В таблице 2.1 приведены результаты химического анализа по содержанию основных породообразующих оксидов в юрских осадочных породах, золе угля и углистых породах Зиддинского месторождения.

Для установления типа огнеупорности минерального сырья и о результатах химических анализов на прокаленное вещество были рассчитаны по формуле Шуэна:

$$t^{\circ}\text{C} = \frac{360 + \%Al_2O_3 - (\%Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O)}{0.228}$$

Таблица 2.1 - Содержание основных породообразующих оксидов
в юрских осадочных породах, золе угля и углистых породах
Зиддинского месторождения

№ п/п	Наименование пробы	Содержание основных компонентов, мас%						Сумма, мас%
		Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	п.п.п	
1.	Каолино- вая глина	38,39	0,40	47,81	2,07	1,08	12,97	102,72
2.	Аргиллит	21,96	1,53	64,95	2,71	1,30	9,50	101,95
3.		24,66	3,09	55,94	1,70	0,77	9,55	95,71
4.		25,60	2,92	56,34	2,54	1,71	8,75	97,86
5.		29,13	1,00	58,09	2,00	1,19	6,85	98,26
6.	Алевролит	13,08	0,99	73,61	2,52	1,85	4,98	97,03
7.	крупно- зернистый	9,04	0,70	82,48	1,06	0,70	3,33	97,31
8.	Алевролит	17,66	1,13	67,65	2,37	1,80	8,01	98,62
9.	мелкозер- нистый	17,27	2,33	72,60	2,04	1,07	4,22	99,53
10.		22,59	1,40	60,95	1,51	1,14	8,13	95,72
11.	Песчаник	6,71	0,73	84,54	0,88	0,64	3,37	96,87
12.	мелкозер- нистый	9,16	1,53	80,48	1,86	1,21	3,95	98,19
13.	Зола угля (16,0 мас% пробы)	36,89	6,72	45,75	7,54	2,86	-	99,76
14.	Зола угля (36,9 мас% пробы)	33,84	5,81	47,94	8,02	3,14	-	98,75
15.	Зола угли- стого ар- гиллита (76,0 мас% пробы)	32,68	2,59	55,17	6,24	2,80	-	99,48

Огнеупорность глинистого сырья, золы угля и углистых пород приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Содержание основных породообразующих оксидов в юрских осадочных породах Зиддинского месторождения, в пересчете на прокаленное вещество, и их огнеупорность

№ п/п	Наименование пробы	Содержание основных компонентов, мас%						Огнеупорность, °С
		Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Σ	
1.	Каолиновая глина	43,37	0,45	54,01	2,34	1,22	101,39	1769
2.	Аргиллит	24,05	1,68	71,12	2,97	1,42	99,94	1651
3.		27,12	3,40	61,52	1,87	0,85	94,76	1662
4.		27,89	3,18	60,96	2,77	1,86	96,66	1658
5.		31,16	1,07	62,14	2,14	1,27	97,78	1696
6.		Алевролит	13,75	1,04	77,39	2,65	1,94	96,77
7.	крупно-зернистый	9,35	0,72	85,30	1,10	0,72	97,19	-//-
8.	Алевролит	19,09	1,22	73,05	2,56	1,95	97,97	1628
9.	мелко-	17,90	2,43	75,68	2,11	1,12	99,34	1633
10.	зернистый	24,51	1,52	66,13	1,64	1,24	95,03	1658
11.	Песчаник мелко-зернистый	6,94	0,76	87,49	0,91	0,66	95,76	не определено
12.	Зола угля (с зольностью 16,0 %)	36,89	6,72	45,75	7,54	2,86	99,76	16,61
13.	Зола угля (с зольностью 36 %)	33,84	5,81	47,94	8,02	3,14	98,75	16,51
14.	Зола углистого аргиллита (с зольностью 76,0 %)	32,68	2,59	55,17	6,24	2,80	99,48	16,71

Как видно из таблицы 2.2, по содержанию Al_2O_3 глинистое сырье Зиддинского месторождения согласно ГОСТу 9169-75 можно разделить на два типа: полукислые глины с содержанием Al_2O_3 от 14 до 28 мас% и основные глины с содержанием Al_2O_3 более 28 мас%, а по содержанию Fe_2O_3 их можно отнести к минеральному сырью с низким (менее 0,1 мас%) и средним (1,5-3 мас%) содержанием красящих оксидов.

Испытания глин на размокаемость показали, что они не размокают в воде и принадлежат к сухарному типу сырья: алевролитам, аргиллитам и углистым аргиллитам. После дробления пород до размера частиц 0,5 мм и менее и обработке их в 3% растворе HCl удалось провести дезинтеграцию частиц с получением в водной суспензии фракций с размерами частиц 0,5-0,1 мм; 0,1-0,05 мм и <0,01 мм. При этом содержание Al_2O_3 в аргиллите наибольшее и составляет 24,05 мас% (таблица 2.3).

Таблица 2.3 - Фракционный состав глинистых и песчаных пород месторождения Зидды после дробления и обработки раствором HCl

№ п/п	Наименование породы	Выход фракций с размерами частиц, мас%			Содержание Al_2O_3 в породе, %
		0,5-0,1 мм	0,1-0,05 мм	< 0,01 мм	
1.	Аргиллит	7,0	47,0	46,0	24,05
2.	Алевролит крупнозернистый	65,5	16,0	18,5	13,75
		66,0	18,0	16,0	9,35
3.	Песчаник мелкозернистый	60,5	26,3	13,2	6,94

Согласно ГОСТу 9169-75, по выходу фракций с размерами частиц менее 0,01 мм алевролиты относятся к низкодисперсным (менее 30 мас%), а аргиллиты - к грубодисперсным (30-60 мас%) типам глинистых пород.

Гравитационное обогащение песчаных пород показало, что 76-80 мас% породы состоит из частиц размером более 0,1 мм, которые на 95-98 мас% сложены обломочными хорошо окатанными зернами кварца (таблица 2.4).

Таблица 2.4 - Фракционный и минералогический состав песчаных пород месторождения Зидды

№ п/п	Наименование породы	Выход фракции, мас%		Минералогический состав фракций с размерами частиц	
		> 0,1 мм	< 0,1 мм	>0,1 мм	< 0,1 мм
1.	Песчаник мелкозернистый	80	20	кварц > 95%	гидрослюда + каолин
2.	Алевролит крупнозернистый	76	24	кварц > 95%	гидрослюда + каолин

Этот кварцевый концентрат можно использовать для производства стекла, фарфора и керамики.

Изучение фракций песчаника с размерами частиц более 0,1 мм и алевролита с размерами частиц 0,1-0,05 мм под биноклем показало, что они на 90 мас% и более состоят из зерен кварца. Следовательно, глинистое сырье Зиддинского месторождения является естественно отощенным и может быть использовано в производстве полукислых и шамотных огнеупорных изделий без предварительного обогащения.

Наряду с этим, зола угля и углистых пород Зиддинского месторождения, содержащая от 33 до 37 мас% Al_2O_3 , может быть использована в качестве

фарфорового сырья, а также как дополнительный источник глиноземного сырья.

С целью проведения промышленных испытаний глин месторождения Зидды для производства огнеупорных изделий (кирпичей) из первого надугольного пласта аргиллитов (правый борт р. Сангальт), было отобрано 300 кг технологической пробы. Контрольный химический анализ усредненной технологической пробы показал, что содержание в нем Al_2O_3 равно 27,2 мас%.

Учитывая сухарность глинистого сырья (аргиллита), оно после сушки было раздроблено на щековой дробилке, а затем подвержено размолу в шаровой мельнице. Размолотая масса была пропущена через сито с ячейкой 0,5 мм, которая после водонасыщения образовывала качественную глинистую суспензию.

В соответствии с ТУ 48-0126-24-2001 и ТИ 48-0126-87-02-05, из шамотной крошки и измельченной глины Зиддинского месторождения на участке производства огнеупорных и строительных материалов (УПОСМ) ГУП «ТалКо» была произведена опытная партия огнеупорных кирпичей.

Учитывая низкодисперсный состав глин Зиддинского месторождения, содержание шамотной крошки и измельченной глины в шихте для изготовления опытных кирпичей составляло 30 и 50 мас%, соответственно.

Формование сырых кирпичей проводилось полусухим способом из приготовленной массы с влажностью 8-10% на специальной пресс-форме при давлении прессы 17 МПа (170 кгс/см^2). Было изготовлено 100 опытных кирпичей. Сушка сырого кирпича осуществлялась при температуре 50-70°C в сушильной камере отходящими газами туннельной печи обжига в течение 5 суток.

Обжиг высушенных кирпичей с влажностью не более 3 мас% осуществлялся в туннельной печи УПОСМ с постепенным повышением температуры. В зоне окончательного обжига температура достигала 1200°C.

После обжига и охлаждения были получены огнеупорные шамотные кирпичи стандартных размеров (60x112x240 мм) бежево-коричневого цвета без дефектов и отклонений от допустимых норм.

Для проведения физико-химических анализов, из готовых экспериментальных кирпичей были отобраны 6 проб и в химической лаборатории производства обожженных анодов ГУП «ТалКо» были определены их контролируемые качественные показатели согласно ГОСТу 390-96 (Полукислые и шамотные огнеупорные изделия общего назначения).

Результаты анализов показали, что экспериментальные кирпичи по регламентируемым физико-химическим показателям качества соответствуют шамотным огнеупорным кирпичам марки ША, I категории качества (табл. 2.5).

Кирпичи этой марки (ША, I категории) с содержанием Al_2O_3 – 35-38% вполне могут быть использованы для футеровки цокольной части электролизеров производства алюминия, а также других тепловых агрегатов.

Сравнительно высокое содержание Al_2O_3 (27,1 мас%) в каолиновых глинах месторождения Зидды позволяет рассматривать их в качестве перспективного сырья для получения глинозема.

С целью обогащения, в лабораторных условиях методом отмучивания в воде из алевролитов и аргиллитов месторождения Зидды были получены каолиновые концентраты с выходом от 60 до 80 мас% и с содержанием Al_2O_3 – 35-36 мас%.

2.5. Физико-химический анализ сырьевых материалов - нефелиновых сиенитов Турпи, гранитов Такоба и бентонитовых глин Шаршара

На территории Таджикистана обнаружены следующие массивы нефелиновых сиенитов: Турпи, Акбасай, Аксай, Тутек, Зардалек, Рокшиф, Матчо

Утрен, Кутюр-Тюбе, Караказык. За исключением трех последних все остальные имеют практический интерес. Промышленная оценка производилась на Зардалеке и Турпи.

Таблица 2.5 - Физико-химические показатели экспериментальных кирпичей, полученных из глин месторождения Зидды и шамотной крошки

Показатели качества	Требования ГОСТ 390-96						Экспериментальные кирпичи с содержанием глины, мас%	
	высшая категория качества			первая категория качества			30	50
	ША	ШБ	ПБ	ША	ШБ	ШВ		
Массовая доля Al_2O_3 (мас%), не менее	33	30	-	30	28	28	42,22	33,55
Массовая доля SiO_2 (мас%)	не регл.	не регл.	67-85	-	-	-	53,10	58,43
Огнеупорность, °С	1730	1670	1670	1730	1670	1630	1714	1714
Пористость открытая (%), не более для изделий:								
I – подгруппы:	23	23	21	24	24	-	25,2	20
II – подгруппы:	-	-	-	30	30	30	-	-
Предел прочности при сжатии (МПа), не менее для изделий:								
I – подгруппы:	23	23	20	20	20	-	25,2	51,3
II – подгруппы:	-	-	-	15	13	13	-	-

Объектом настоящего исследования являются нефелиновые сиениты месторождения Турпи. Исследуемый объект микроскопически является серым минералом, среднезернистый, с включениями черного цвета.

Под микроскопом калишпаты, как одни из основных породообразующих минералов, выглядят как мелкие и крупные зерна неправильной формы, большинство из которых характеризуется образованием простых двойников пертитов различной формы.

Что касается нефелина, то он имеет мелкие зерна таблитчатой структуры. При этом минерал является одноосным, преобладает прямое угасание и несовершенная спайность.

Из множества зерен калишпатов выделялись отдельные зерна альбита, которые имеют ярко выраженных полисинтетических двойников, в основном, таблитчатой формы, и они явно отличаются от калишпатов большим преломлением.

Что касается биотита, то он представлен в виде различных зерен, как правильной, так и неправильной призматической формы с ярко выраженной спайностью и без неё. Кальцит содержит в своей структуре зёрна неправильной формы с ромбической спайностью, где имеются и их двойники.

В таблице 2.6 приведен химический состав нефелиновых сиенитов и их шламов после солянокислотного разложения.

В таблице 2.7 представлен минералогический состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи.

Минералогический состав исходных гранитов месторождения Такоба изучен с применением кристаллооптического метода исследования. Результаты показали, что в состав гранитов входят (в %): микроклин - 40,2; альбит - 25,9; кварц - 26,7; биотит - 3,5 и мусковит.

Химический состав, как исходных гранитов, так и продуктов их обогащения представлен в таблице 2.8.

Таблица 2.6 - Химический состав нефелиновых сиенитов и их шламов
после солянокислотного разложения

№ пп.	Условия процесса разложения			Мас%				
	Концентрация HCl , %	Продолжительность, мин	Температура, °C	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	K_2O	Na_2O
1.	Исходный сиенит	-	-	22,0	6,4	53,5	6,6	6,3
2.	20	120	18	17,1	3,2	72,5	6,1	3,7
3.	20	120	105	15,6	0,2	74,1	5,8	2,0
4.	10	120	98	19,7	0,9	76,7	6,5	3,5
5.	36,2	120	98	14,9	0,0	72,8	6,0	3,3
6.	20	15	98	16,1	1,7	74,8	5,8	2,8
7.	20	60	98	15,7	0,9	76,9	6,1	2,7

Таблица 2.7 - Минералогический состав нефелиновых сиенитов
месторождения Турпи

Название минерала	Формула минерала	Количество, об.%
Нефелин	$(K, Na)_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	20
Альбит	$NaAlSi_3O_8$	4.1
Микроклин	$K(AlSi_3O_8)$	64.7
Биотит	$K(Mg, Fe)_3 \cdot (AlSi_3O_{10})$	6.4
Кальцит	$CaCO_3$	4.0

Как видно из табл. 2.8, в зависимости от породы оксид железа распределяется не равномерно. С целью обогащения каждая фракция гранита подвергалась магнитному обогащению по отдельности.

Таблица 2.8 - Химический состав гранита месторождения Такоба
и продуктов его обогащения, %

Фракции	Размер частиц, мм	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O
	Исходный гранит					
	0,05-0,315	76,00	11,34	1,01	4,90	3,60
Гранит после магнитного обогащения						
Магнитная фракция	0,315	81,36	10,06	1,30	3,24	2,20
	0,20	68,80	10,10	0,96	4,32	3,20
	0,10	71,80	13,54	0,95	4,56	3,4
	0,05	68,80	14,36	1,17	4,90	3,60
	0,20	68,80	10,10	0,96	4,32	3,20
	0,315	81,36	10,06	1,30	3,24	2,20
	0,20	30,60	10,10	0,95	4,32	3,20
	0,10	71,30	13,54	0,55	4,55	3,40
	0,05	68,80	14,36	1,17	5,90	3,60
Немагнитная фракция	0,05-0,315	77,64	11,20	0,93	4,32	3,40
	0,315	82,50	9,60	0,19	2,28	2,00
	0,20	80,20	10,50	0,42	3,24	2,60
	0,10	71,80	13,00	0,90	4,02	3,00

Результаты проведенных опытов показывают, что максимальное извлечение Fe_2O_3 при магнитной сепарации наблюдается во фракции 0,20-0,315 мм (0,19%). Полученный обогащенный гранит вполне пригоден к использованию в составе фарфоровой массы вместо пегматита.

Качество бентонитов и возможные области их использования зависят от их физико-химических свойств. В связи с этим необходимо определение следующих параметров: химического состава; потерь при прокаливании (п.п.п.); карбонатности; влажности; засоленности; рН водной вытяжки; обменной емкости; наличия щелочноземельных элементов; суммы натрия и ка-

лия; бентонитового числа; дисперсности; набухаемости и объема набухания; сорбционных свойств.

Определения вышеперечисленных параметров проводили по методикам, принятым при изучении свойств и состава бентонитов. Полученные экспериментальные данные сведены в табл. 2.9-2.10. Как видно из таблицах 2.9 и 2.10, содержание SiO_2 в образцах колеблется от 40,0 до 61,39%, содержание Al_2O_3 - от 9,02 до 22,8%. Во всех образцах отсутствуют хлориды, в части образцов не выявлена карбонатность, все образцы в той или иной степени гипсности, п.п.п. составляет 6,6-22,0%, влажность - 3,1-10,0%.

Величины рН вытяжек бентонитов колеблются от 6,57 до 9,55 и только для образца 746 рН вытяжек равно 2,55.

Общий обменный комплекс составляет 53,1-101,5 мг-экв/100 г бентонита, причем основная масса обменного комплекса принадлежит кальцию и магнию - от 37,1 до 93,2 мг-экв/100 г. Для образцов 739 и 745 характерно высокое отношение суммы натрия и калия к щелочноземельным элементам, и для этих же образцов получены самые высокие значения фракций №1 при определении дисперсности и низкие объемы набухания (1,1-1,2 см³/г).

Для изучения процессов удаления воды в бентонитовых глинах был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА). Полученные кривые нагревания (ДТА) и кривые обезвоживания (ТГ) были определены с помощью дериватографа F. Paulik, J. Paulik Erdey.

На рис. 2.4 приведены результаты анализа кривых ДТА бентонитовых глин. Из рис. 2.4 видно, что удаление воды наблюдается непрерывно при всех значениях температуры. Эндотермический эффект на участке температур 50-70°C соответствует удалению наименее прочно связанной воды, то есть гигроскопической. Это обстоятельство характерно, в общем, для минералов монтмориллонитовой группы.

Таблица 2.9 - Основные характеристики различных образцов бентонитов месторождения Шаршар Таджикистана

№ проб	рН	Обменная емкость (Е) мг-экв/100 г			Гипсоносность, мг/л	Бентонитовое число Б	Влажность, %	Дисперсность, Р(%)			Набухаемость, г	Объем набухаемости, см ³ /г
		Е _{общ}	Е _{Ca2+Mg2+}	Е _{K⁺,Na⁺}				Фракция более	фракция от 0,0015 до 0,63 мм	фракция менее 0,0015 мм		
738	9,20	58,4	46,4	12,05	100-500	29	4,08	50,9	36,5	12,7	22,6	1,6
739	8,65	58,9	37,1	20,8	100-500	29	3,16	60,6	28,3	11,1	13,7	1,1
740	8,40	53,1	39,7	13,4	1-10	26	3,14	33,7	54,7	12,6	21,9	1,7
741	9,55	63,2	48,9	14,8	10-100	34	4,00	32,9	45,08	21	78,1	4,6
742	8,75	93,2	58,4	34,8	1-10	16	2,26	63,0	21,2	15,8	14,1	1,2
743	8,88	101,5	61,6	40,4	Более 500	20	3,22	69,4	16,4	14,2	11,5	11,8
746	2,55	90,5	87,8	2,7	1-100	15	8,58	48,9	32,2	19,6	22,4	1,5
747	7,30	95,9	88,9	7,0	10-100	30	5,84	16,9	81,5	1,6	81,36	4,5
748	7,00	58,4	56,8	2,0	1-10	20	5,12	48,8	38,6	12,6	19,5	1,5
749	5,80	63,2	58,4	4,8	1-10	21	5,88	28,4	67	9,5	23,	1,5
750	6,50	75,1	60,5	14,6	1-10	25	5,42	46,9	42,0	11,1	23,4	1,6
751	8,90	73,5	58,4	15,4	1-10	26	3,22	56,9	32,0	11,1	16,7	1,1
752	8,50	63,4	56,8	7,5	1-10	25	8,58	54,0	32,22	11,9	16,7	1,1
806	5,75	95,4	93,2	2,2	1-10	26	7,50	14,5	74,4	11,1	10,1	1,4
Уср. проб.	8,5	85	81,7	3,3	-	21	4,4	-	-	-	41,6	2,5

Таблица 2.10 - Химический состав бентонитовых глин месторождений Таджикистана, %

№ пп.	№ обр.	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Влажность	CO_2	SO_3	P_2O_5	п.п.п
Месторождение Шаршар																
1.	739	41,99	0,54	9,97	2,68	0,50	0,05	1,38	18,44	0,8	1,69	3,16	13,86	0,24	0,10	21,10
2.	740	42,17	0,50	10,99	2,53	0,79	0,07	2,33	17,11	0,74	1,78	3,14	13,53	0,21	0,07	20,60
3.	741	48,94 40,0	0,65	14,72	3,01	0,93	0,06	3,18	9,44	0,90	2,11	4,60	2,04	0,16	0,03	16,48
4.	742	39,12	0,40	9,47	1,97	0,93	0,03	2,33	21,53	0,50	1,41	3,26	19,80	0,23	0,00	23,08
5.	743	61,37	0,44	8,55	1,90	0,79	0,04	2,44	7,00	0,54	0,41	3,22	6,49	0,13	0,06	13,54
6.	746	51,69 60,6	0,22	9,02	4,33	0,29	0,00	2,97	1,47	1,11	2,38	8,58	0,00	3,70	0,03	17,88
7.	748	60,71	0,65	15,67	2,71	1,51	0,03	2,75	1,18	0,98	2,86	5,12	0,11	0,27	0,06	11,68
8.	749	57,44	0,77	15,67	4,48	0,29	0,02	2,33	9,88	0,71	2,47	5,88	0,00	0,68	0,06	13,30
9.	750	60,58	0,81	16,2	3,39	0,50	0,03	2,44	1,74	0,98	1,41	5,42	0,00	0,14	0,09	10,88
10.	751	61,37	0,44	9,02	1,90	0,79	0,04	2,44	7,96	0,54	0,41	3,22	6,49	0,13	0,06	13,54
11.	752	51,69	0,22	15,67	4,33	0,29	0,00	2,97	1,47	1,11	0,41	8,58	0,00	3,70	0,03	17,88
12.	747	59,30	0,77	15,44	3,97	0,29	0,02	2,5	0,59	0,77	2,56	5,84	0,00	0,26	0,08	12,92
Месторождение Оксу																
13.	806	51,92	0,25	22,80	1,92	0,21	0,00	4,03	0,59	0,14	3,19	7,50	0,22	0,55	0,00	14,84

При этом наблюдается удаление большого количества гигроскопической воды, которое составляет примерно 15,12% (см. кривая ТГ, рис. 2.4). Очередной - второй неглубокий эндоэффект в интервале температур 260-300°C, на наш взгляд, соответствует процессу выделения так называемой межпакетной воды.

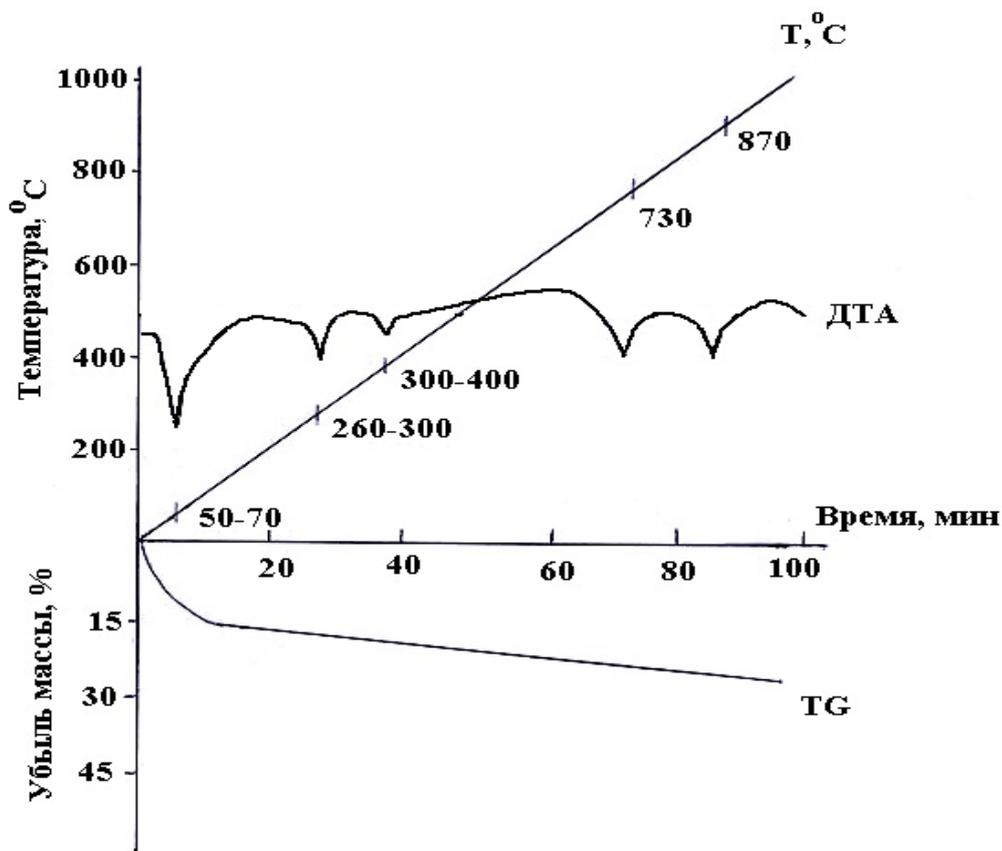


Рисунок 2.4 - Дериватограмма исходных бентонитовых глин месторождения Шаршар.

Теперь остановимся на анализ ситуации касательно третьего размытого эндоэффекта, который происходит под воздействием температур в области 300-450°C и соответствует выделению конституционной гидратной воды, которая в монтмориллоните составляет примерно 5%. Кроме того, выявлен еще один эндоэффект в интервале температур 450-730°C, который соответствует повышению скорости удаления конституционной воды. Еще один эндоэф-

фekt в интервале 730-870°C связан, на наш взгляд, с процессом расплавления компонентов MgO , K_2O , CaO и Na_2O .

Для исследования состава и свойств бентонитовых глин был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) с применением Cu_α на установке «Дрон-2». Результаты проведенного рентгенофазового анализа бентонитовых глин приведены на рис. 2.5. Как видно из рис. 2.5, бентонитовые глины содержат монтмориллонит ($Al_2[OH]_2 \cdot (Si_4O_{10}) \cdot mH_2O$), $\alpha, \gamma - Al_2O_3$, гематит (Fe_2O_3) и кварц (SiO_2).

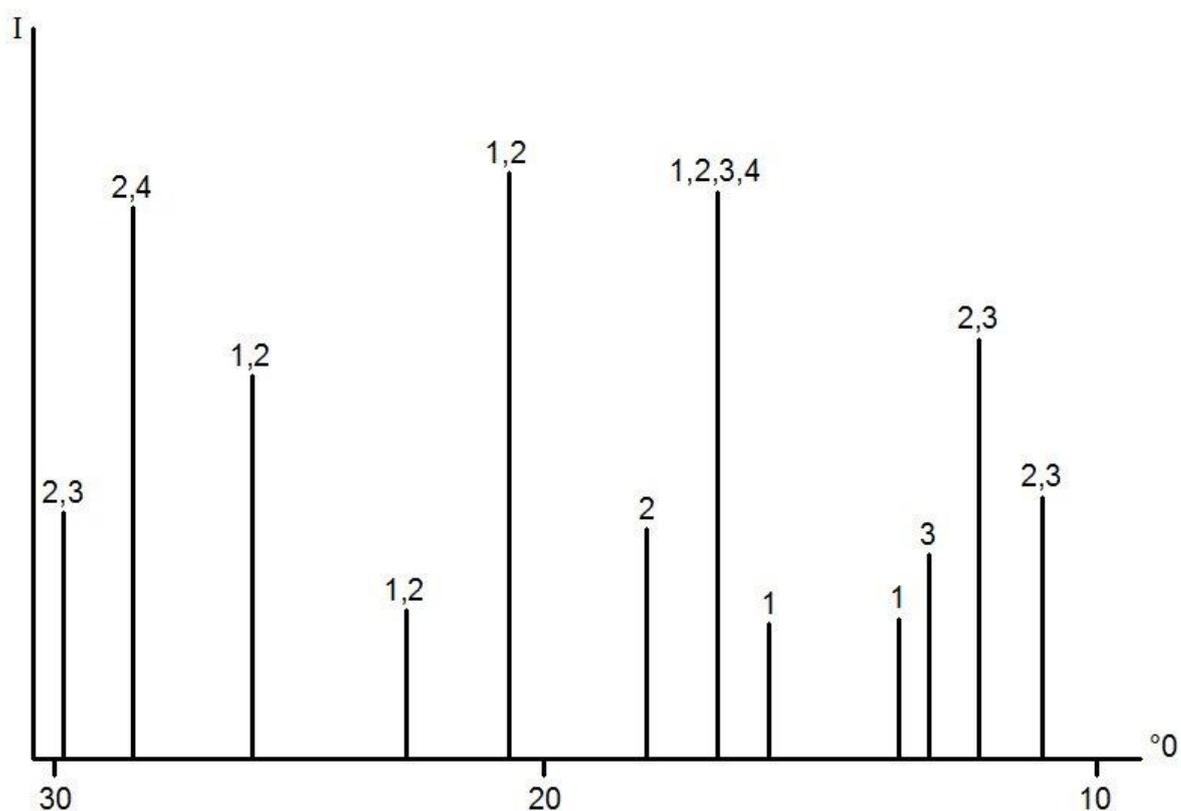


Рис. 2.5. Штрихрентгенограмма исходного бентонита.

1 - монтмориллонит ($Al_2[OH]_2 \cdot (Si_4O_{10}) \cdot mH_2O$); 2 - глинозем (Al_2O_3);
3 - кварц (SiO_2); 4 - гематит (Fe_2O_3).

Глава 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ МЕСТНЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФАРФОРА

3.1. Использование нерастворимого остатка после кислотной обработки нефелиновых сиенитов в составе фарфоровой массы

Известно, что наиболее доступным и экономически выгодным способом обезжелезивания алюмосиликатных минералов является обработка их минеральными (серной, соляной и щавелевой) кислотами. Кислотная обработка алюмосиликатов с целью удаления железа является одним из наиболее распространенных методов. В процессе кислотной обработки расход кислоты обычно колеблется от 100 до 500 кг/т, а температура обработки составляет около 100°C. В ряде случаев выщелачивание железа осуществляется при повышенном давлении.

При использовании полевошпатовых материалов важнейшим требованием является соотношение в них оксида калия и оксида натрия, характеризующее калиевым модулем, который должен составлять не менее 2-3, а также содержание оксида железа, которое должно находиться в пределах 0,2-0,3%. Перспективным и весьма ценным новым видом сырья для получения полевошпатовых материалов могут стать нефелиновые сиениты месторождения Турпи. Однако содержание в них оксида железа составляет в среднем 4,5-6,5% и калиевый модуль равен 1,1, что не позволяет использовать их в производстве фарфора и фаянса без предварительного обогащения.

Солянокислотной обработкой нефелиновых сиенитов Турпи нам удалось получить полевошпатовый материал, удовлетворявший требованиям, предъявляемым к полевым шпатам ПШМ 0,2-3 по ГОСТу 7030-75 для производства художественного и хозяйственного фарфора и фаянса и электротехнического фарфора. На фарфоровом заводе были проведены опытно-промышленные испытания полученного полевошпатового материала. В сос-

тав фарфоровой массы взамен используемого привозного пегматита вводили полевошпатовый материал, полученный обогащением нефелиновых сиенитов.

Производство фарфоровой массы и изделий на ее основе производилось по принятой на заводе технологической схеме. Изучение физико-химических и керамико-технологических свойств опытных масс и фарфоровых изделий проводили в экспериментальном цехе и ЦЗЛ в сравнении с производственной массой и изделиями завода, полученными в одинаковых условиях. Испытуемый материал представляет собой мелкозернистый материал белого цвета; состоит, главным образом, из полевых шпатов (микроклин и альбит), аморфного кремнезема и имеет следующий примерный химический состав, мас%: SiO_2 - 70,0-74,0; Al_2O_3 - 14,0-16,0; K_2O - 7,5-8,0; Na_2O - 2,0-2,8; Fe_2O_3 - 0,1-0,2 и п.п.п. - 1,5-2,5.

Содержание красящих оксидов в составе исходного сырья качественно было проверено огневой пробой. Испытуемый материал был опробован в опытной массе, которая близка по химическому составу фарфоровой массе, используемой на заводе. В процессе приготовления исследуемой массы использовались сырьевые материалы, которые применяются на фарфоровом заводе. Что касается пегматита, то он, как пламень, был заменен испытываемым полевошпатовым материалом. Зная химический состав требуемого фарфора и состав применяемых сырьевых материалов, был выполнен пересчет шихтового состава исследуемой массы.

Лабораторными испытаниям выявлено, что состав фарфоровой массы входят следующие компоненты, по сухому весу: каолин Просняновский (ГОСТ 21-203-62 марки КФ-3) - 39%, глина Веселовская (ТУ 21-23-203-31, марки ВГО-1) - 12%, кварцевый песок Курганчинский (ГОСТ 7030-75 марки КИПМ-62-2) - 29%, полевошпатовый материал - 17%, уфельный череп - 3%, сверх 100% добавляют жидкое стекло и кальцинированную соду до 1,5%. С учетом расчетных количеств компонентов были отобраны сырьевые материалы, которые были загружены в шаровую мельницу. После их обработки в

шаровой мельнице был получен шликер, который идентичен по технологическим свойствам и основным техническим параметрам производственному.

Литейным способом из полученного в виде суспензии шликера были изготовлены экспериментальные партии опытных фарфоровых изделий в виде чайников, пиал, ваз, различных сувенирных изделий. После сушки опытные образцы обжигали в конвейерной печи (ПОК) в течение трёх часов при температуре 780°C. Второй политой обжиг глазурованных изделий проводили в течение 25 часов в туннельной печи при температуре 1380°C по существующим на заводе временному и температурному режимам. Были произведены испытания полученной экспериментальной партии фарфоровых изделий по действующей производственной методике. При этом установлено, что все технические и технологические характеристики экспериментальной партии удовлетворяют нормативным требованиям заводской продукции.

Для исследования химико-физических и технологических свойств опытной фарфоровой массы также были изготовлены различные образцы (стержни, цилиндры, плитки и др.) согласно нормативам. Результаты проведенных испытаний показали, что фарфоровые массы, приготовленные с использованием опытного материала, по своим свойствам близки к производственной массе фарфорового завода.

3.2. Использование обогороженной каолиновой глины в составе фарфоровой массы

Известно, что оценка каолиновых месторождений по сортам проводится геологическими службами с учетом лишь последующего традиционного механического отделения грубой фракции, хотя в ряде работ доказано, что кислотной восстановительной отбелкой можно существенно повысить белизну каолинов и, соответственно, их сортность, потенциальные ресурсы каолинов высших марок. Существующий подход к оценке месторождений устарел и не

отвечает направленному, рациональному использованию сырьевых ресурсов, принципу охраны недр.

Известно, что эффективность отбелики каолина разных месторождений неодинакова. Так, каолин Просяновского месторождения отбеливается лучше, чем Глуховецкого месторождения. Весьма эффективно химическое облагораживание каолина Алексеевского месторождения. Учитывая неуклонное сокращение в недрах каолинов высших сортов, необходимо уже на этапе разведки правильно ориентировать производителей не только на имеющиеся природные показатели каолина, но и возможность повышения объема производства высококачественного каолина за счет его химической отбелики на каолиновых ГОКах.

Производство фарфоровой массы и изделий на основе каолинов Таджикистана проводилось по принятой на заводе технологической схеме. Изучение физико-технологических свойств опытных масс и изделий проводили в экспериментальном цехе и ЦЗЛ и сравнивали с производственной массой и изделиями завода, полученными в одинаковых условиях.

Каолиновый материал для фарфоровых изделий получен обработкой рудного каолинового сырья абгазной соляной кислотой, являющейся отходом производства ПО «Таджикхимпром» (Яванский район Республики Таджикистан).

Химический состав исходных каолиновых глин приведен в таблице 3.1.

После облагораживания пробы содержание суммы окислов железа не превышало 0,8 мас%. Полученный материал, представляющий собой мелкозернистый сыпучий порошок белого цвета с незначительным различием по белизне, был испытан на огневую пробу.

Испытываемые образцы каолина были включены в состав опытной массы, которая была близкой по химическому составу массе завода. При изготовлении опытной массы использовались сырьевые компоненты, применяемые на фарфоровом заводе. Состав фарфоровой заводской массы включает следующие компоненты, по сухому весу: каолин - 56,0%, кварцевый песок

Курганчинский - 22,0%, пегматит - 16,0%, череп утельный - 6,0%. Сверх 100% добавляют жидкое стекло и кальцинированную натриевую соду до 1,5%.

Таблица 3.1 - Химический состав каолиновых глин

Месторождения	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	TiO_2	K_2O	Na_2O	п.п.п.*
Зидды, проба №31	49,59	26,78	9,68	1,96	1,29	2,0	0,3	9,8
Зидды, проба №49	61,86	21,09	1,30	1,82	0,98	2,75	0,2	7,99
Зидды, проба №74	39,82	30,45	14,02	2,38	1,17	0,4	0,3	12,65
Ангрен, каолин	64,40	20,46	2,22	1,95	0,64	0,5	0,26	10,5

п.п.п. - потери при прокаливании.*

Было составлено три рецепта с применением в качестве основы местного каолинового сырья: первый - проба №31 (28,0%) и каолин Ангрена (28,0%); второй - проба №31 (37,5%) и каолин №49 (18,5%) и третий - полностью составлен из компонентов месторождений Таджикистана - каолин №74 (48,0%), полевошпатовый материал (22%), песок (26%) и бентонит (4%).

Исходные сырьевые материалы в расчетном количестве загружались в шаровую мельницу. После измельчения полученный шликер при влажности 37,2% имеет текучесть 14,1 секунд.

Из полученного шликера (суспензии) литейным способом в гипсовые формы (набор черепа не превышал 10 сек) были приготовлены небольшие опытные партии фарфоровых изделий (вазы, пиалы, чайники, различные сувенирные изделия и отдельные части этих изделий). Воздушно-сухие образцы суточной выдержки обжигали в течение полутора часов в печи ПОК (печь обжиговая конвейерная) при температуре 780°C. Политой обжиг глазурированных изделий был проведен в течение 25 часов в туннельной печи при темпе-

ратуре 1380°C по существующим на заводе температурному и временному режимам.

Экспериментальные полученные фарфоровые изделия были испытаны по отраслевой методике и отмечено, что технические характеристики образцов удовлетворяют требованиям заводской продукции. Для изучения физико-механических и технологических свойств исследуемых проб каолина (таблица 3.2) и опытной фарфоровой массы на их основе (таблица 3.3) были изготовлены требуемые по инструкции образцы - стержни, плитки.

Таблица 3.2 - Керамико-технологические свойства опытных
каолиновых глин

Наименования показателя	Каолиновые глины (месторождения)								
	Зидды		Зидды		Зидды	Просьяновск		Ангрен	
	№74		№49		№31				
	Грубое из-мельчение	Тонкое измельчение	Грубое из-мельчение	Тонкое измельчение	Грубое из-мельчение	№237	№238	№255	№248 обогащ.
Усадка воздушная, % (110°C)	3,8	5,5	3,6	4,3	4,4	4,7	3,6	4,9	7,0
Усадка огневая (1350°C)	16,3	19,5	8,3	10,2	15,8	19,6	18,6	9,5	13,4
Усадка общая	20,1	25,0	12,9	14,5	20,2	24,3	22,2	14,4	20,4
Механическая прочность, МПа	7,7	21,4	1,0	12,7	5,5	18,2	19,3	30,2	41,5
Адсорбция, мг/л	12,8	9,2	11,5	10,4	16,0	-	-	18,5	25,6
Водопоглощение, %	10,9	5,7	2,2	0,5	4,5	5,7	4,1	8,8	9,6
Остаток на сите №0056, %	25,7	6,4	24,4	5,6	28,6	5,4	5,8	5,5	0,3

Результаты проведенных испытаний показали, что фарфоровые массы, приготовленные с использованием местных сырьевых материалов, по свойствам близки к производственной массе фарфорового завода.

Таблица 3.3 - Керамико-технологические свойства опытных масс

Наименование показателя	Массы по рецепту				
	№1	№2	№3	№3 с глиной	заводская
Усадка воздушная, %	3,9	4,2	5,1	4,9	4,0
Усадка огневая (1350°С)	13,2	14,8	16,9	16,1	15,3
Усадка общая	17,1	19,0	22,0	21,0	19,3
Механическая прочность, МПа	29,9	25,0	29,1	26,8	25,9
Адсорбция, мг/л	17,6	15,0	12,8	11,8	15,2
Влажность, %	37,2	36,5	40,0	39,0	37,6
Остаток на сите №0056, %	1,5	1,8	1,0	1,0	1,1
Коэффициент загустеваемости	2,2	2,8	2,1	2,4	2,3
Водопоглощение, %	0,37	0,40	0,33	0,20	0,35

Таким образом, 16 июня 2010 года, на основе проведенных исследований был составлен со стороны ООО «Хонасоз-4» («Домостроитель-4») Республики Таджикистан Акт внедрения о том, что в июне месяце 2010 года осуществлено промышленное изготовление и проведено испытание полученного по разработанной вышеназванными сотрудниками ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо» технологии с целью внедрения результатов научно-исследовательских работ по разработке материалов и изделий на основе фарфорового сырья, полученного от переработки алюмосиликатных руд (см. Приложение 1).

Проведенными испытаниями полученного фарфорового изделия из полученного концентрата установлено, что они могут быть применены для из-

делий санузлов зданий и сооружений. А также они могут быть использованы и для производства огнеупорных материалов и изделий.

Разработанные материалы, изделия и технологии их получения приняты для внедрения и включены в перспективные планы предприятия по внедрению новой техники и технологии до 2020 года и рекомендуется к внедрению всеми предприятиями, организациями и опытно-конструкторскими бюро строительного-технологического профиля.

Также следует отметить, что основные результаты исследований внедрены при разработке комплексного модуля НИР ТГУ имени академика М.С.Осими по новым материалам, конструкциям и технологиям, а также будут использованы в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров факультета Химической технологии и металлургии по направлению «Технология неорганических веществ», специальности «Технология неметаллических, силикатных и тугоплавких материалов» (см. Приложение 2). Здесь отмечается также, что Практическая ценность результатов НИР заключается в получении сырья для производства фарфора и огнеупорных материалов путем разработки принципиальной технологической схемы по переработке местных минеральных ресурсов флотационным и кислотным способами.

3.3. Кинетика облагораживания каолинов для производства фарфора из местных силлитов

Процессы растворения и выщелачивания твердых веществ в жидкостях находят широкое применение в химической и металлургической промышленности. Знание кинетических параметров этих процессов позволяет рассчитать и правильно выбрать типы аппаратов, выяснить механизмы реакций и, следовательно, совершенствовать существующие и создавать новые технологические процессы.

На скорость процесса кислотного разложения каолинсодержащих пород оказывают влияние следующие факторы: степень измельчения сырья, температура, гидродинамические факторы, концентрация кислоты, минералогический состав исследуемого материала, загрязняющие примеси в реакторе. Таким образом, скорость процесса зависит от многих факторов, изменяющихся в ходе разложения.

Опыты по изучению кинетики процесса солянокислотного обогащения сырья проводились в области температур 25-96°C при различной по времени продолжительности - 30; 45; 60; 75; 90; 105 и 120 мин. В данном случае была использована 20% соляная кислота, дозировка которой составляла 100% от стехиометрического количества для образования $FeCl_3$. Получали кинетические кривые по данным извлечения Fe_2O_3 из состава руды, содержание которого в солянокислых растворах определяли трилонометрическим методом с применением сульфасалициловой кислоты. Опыты были проведены в стеклянном термостатированном реакторе с использованием мешалки.

После завершения процесса обработки, с целью дальнейшего предотвращения взаимодействия HCl с остатком, охлаждали полученную пульпу и разбавляли дистиллированной водой. Полученные экспериментальные кинетические кривые приведены на рис. 3.1. Как следует из рис. 3.1, величины температуры и степени извлечения оксида железа находятся в прямой пропорциональной зависимости. Установлено, что в интервале температур 20-80°C при продолжительности процесса 120 мин степень извлечения Fe_2O_3 увеличивается от 37,8 до 94,6%. Также выявлено, что полученные кинетические кривые процесса разложения при температуре до 40°C имеют прямолинейный вид, а при температуре от 60°C и выше эта зависимость имеет параболический характер. Данные кинетических кривых с достаточно приемлемой корреляции описываются уравнением первого порядка:

$$d\alpha/d\tau = K(1 - \alpha), \quad (3.1)$$

где: α – степень извлечения;

τ – время, мин;

K – константа скорости извлечения, мин^{-1} .

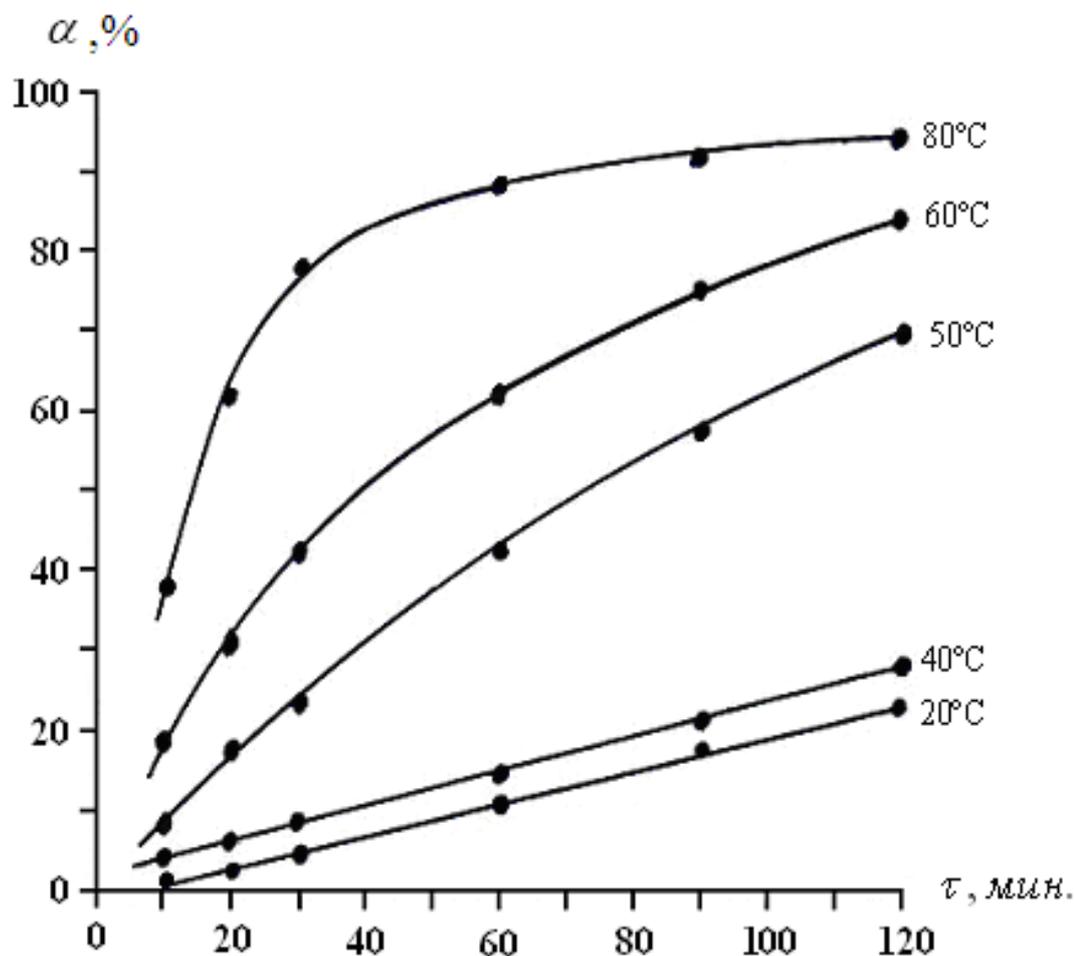


Рисунок 3.1 - Зависимость степени извлечения Fe_2O_3 из состава каолина от времени при различной температуре разложения.

Данное уравнение после некоторых математических преобразований можно представить в следующем виде:

$$\lg(1-\alpha) = \frac{k\tau}{2,303} \quad (3.2)$$

Таким образом, на графике зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (τ) полученные прямые линии имеют отрицательный наклон, который равен $k/2,303$ (рис. 3.2а). Предэкспоненциальный множитель k_0 и величина кажущейся

щейся энергии активации (E) и были определены графически на основе уравнения Аррениуса:

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (3.3)$$

или:

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E}{2,303RT}, \quad (3.4)$$

где: R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль;

T – абсолютная температура, К.

На рис. 3.2б представлена зависимость логарифма константы скорости извлечения ($-\lg k$) от величины обратной абсолютной температуры ($\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$).

Как видно из рис. 3.2б, экспериментальные точки достаточно удовлетворительно коррелируются с уравнением Аррениуса. Кажущаяся энергия активации (E) определена по наклону прямой и составила 42,84 кДж/моль. Численное значение определённой энергии активации указывает на то, что процесс разложения протекает в смешанной диффузионно-кинетической области.

Проведенными исследованиями раскрыты основные механизмы процесса обезжелезивания, которые являются основой для разработки технологии получения облагороженного каолина для производства фарфора из местных сиаллитов.

3.4. Лабораторный и опытно-промышленный способ обогащения аплитовидных гранитов в составе фарфоровой массы

Вредной примесью в гранитах для применения в качестве фарфорового сырья являются оксиды железа, сумма которых составляет около 2%. Для исследования была взята представительная проба аплитовидных гранитов Такобского месторождения.

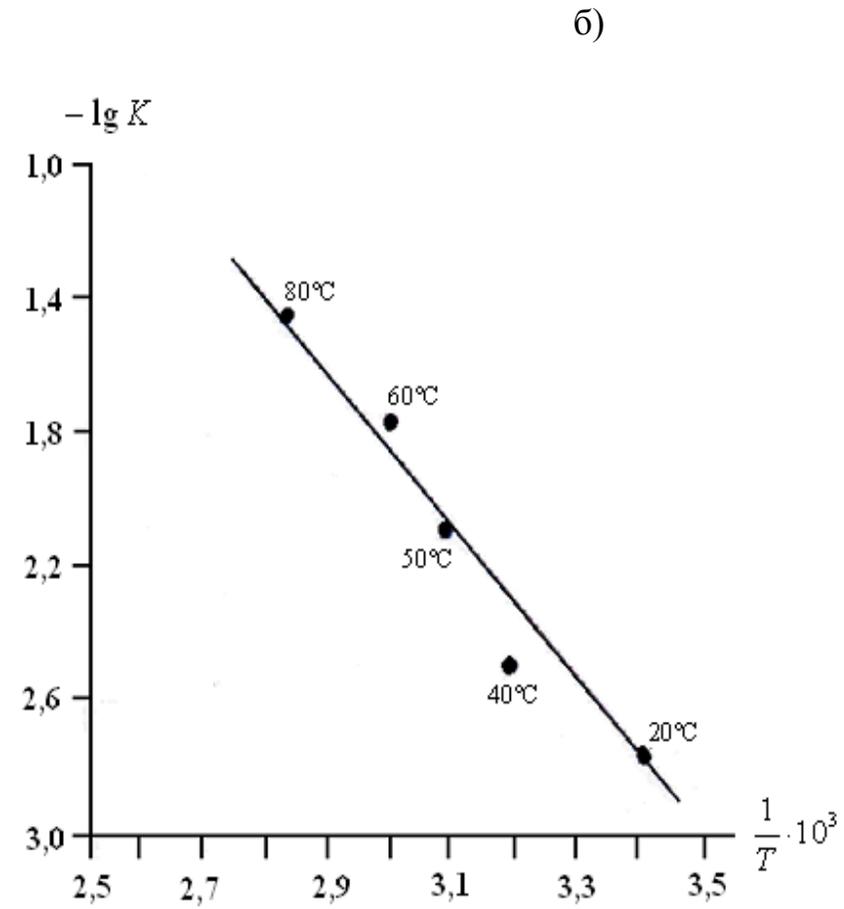
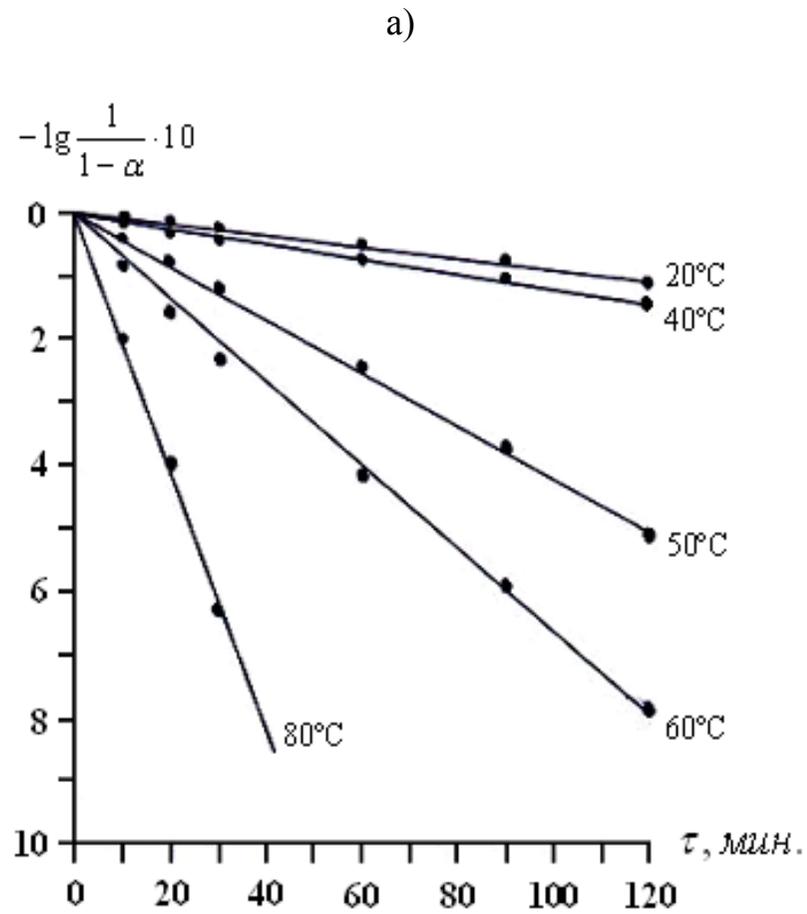


Рисунок 3.2 – Зависимости: а) $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени, б) $\lg k$ от обратной абсолютной температуры.

Предварительно проба была передроблена до крупности частиц 2 мм, после чего измельчена в различной продолжительности измельчения в шаровой мельнице. Зависимость помола от времени измельчения показана в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Результаты измельчения аплитовидных гранитов
Такобского месторождения

№ пп.	Время измельчения, мин.	Содержание класса «0,063 мм», %
1.	5	25,8
2.	10	29,4
3.	15	39,6
4.	20	46,6
5.	35	86,2
6.	50	94,0

Дальнейшие исследования велись в двух направлениях: изыскание возможности о обогащения с получением концентрата, свободного от железа, методом флотации, а также методом электромагнитной сепарации, результаты которых представлены в таблицах 3.5-3.14.

В процессе флотации ставилась задача выделения оксида железа в виде пенного продукта, собирателями, для которых была выбрана олеиновая кислота. Полевошпатовый концентрат представлял собой камерный продукт, то есть велась обратная флотация. Опыты велись по схеме, состоящей из основной и контрольной флотации. Тонина помола была взята 36,2% класса «0,063 мм». Предварительно время основной и контрольной флотации составило 5 минут.

Таблица 3.5 - Влияние расхода олеиновой кислоты на степень извлечения оксида железа при флотационном обогащении

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание оксида железа, %	Извлечение оксида железа, %	Расход олеиновой кислоты
Концентрат 1	88,76	1,92	69,25	01-80 г/т
Хвосты 1	11,24	6,73	30,75	+20 г/т
Концентрат 2	87,40	1,58	61,98	125 г/т
Хвосты 2	12,60	6,73	38,02	+25 г/т
Концентрат 3	85,52	1,44	55,0	150 г/т
Хвосты 3	14,46	6,92	45,00	+50 г/т
Концентрат 4	74,32	0,91	31,47	250 г/т
Пром. прод. контр. флот.	10,56	4,32	21,21	+50 г/т
Хвосты 4	18,12	6,73	47,32	-
Концентрат 5	63,68	0,46	15,47	Основная флотация 10 мин, 100 г/т
Хвосты 5	36,32	4,60	84,53	+25 г/т
Концентрат 6	55,36	0,36	11,13	200 г/т
Хвосты 6	44,64	3,76	88,87	+50 г/т

Исследовалось влияние расхода олеиновой кислоты на степень извлечения оксида железа. Результаты представлены в таблице 3.5 в виде влияния расхода олеиновой кислоты на степень извлечения оксида железа при флотационном обогащении. Увеличение времени основной флотации до 10 мин резко снижает содержание окислов железа в концентрате.

Однако применение только олеиновой кислоты не дает желаемых результатов. В последующих опытах вместе с олеиновой кислотой подавался вспениватель.

В таблице 3.6 представлены результаты флотации гранитов в зависимости от расхода олеиновой кислоты. В качестве вспенивателя подавалось сосновое масло, расход которого составил 240 г/т.

Таблица 3.6 - Результаты флотационного обогащения гранитов в зависимости от расхода олеиновой кислоты и вспенивателя (240 г/т)

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание оксида железа, %	Извлечение оксида железа, %	Расход олеиновой кислоты
Концентрат	70,96	1,0	38,22	80 г/т
Хвосты	29,04	3,95	61,78	20 г/т
Концентрат	62,12	0,69	23,08	100 г/т
Хвосты	37,88	3,77	76,92	50 г/т
Концентрат	51,12	0,32	8,34	200 г/т
Хвосты	48,88	3,68	91,66	50 г/т
Концентрат	53,52	0,18	5,46	300 г/т
Хвосты	46,48	3,59	94,54	50 г/т

При расходе олеиновой кислоты 350 г/т и соснового масла 240 г/т удастся получить концентрат, в котором содержание оксида железа снижается до 0,18%.

Опыты по флотации гранита от времени измельчения показали, что оптимальная тонина помола составляет 86,2% класса «0,063 мм».

В таблице 3.7 приведены результаты опытов, проведенных по схеме (рис. 3.3) непрерывного процесса из четырех навесок. Время измельчения

составляло 35 и 50 минут, расход олеиновой кислоты - 250 г/т, соснового масла - 240 г/т. Время основной флотации - 10 минут, контрольной - 5 минут.



Рисунок 3.3 - Рекомендуемая схема флотации аплитовидных гранитов.

Таблица 3.7 - Результаты флотационного обогащения гранитов
в зависимости от продолжительности измельчения

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание оксида железа, %	Извлечение оксида железа, %	Время измельче- ния, мин
Концентрат	41,11	0,45	11,16	35
Хвосты	66,69	2,0	88,84	
Концентрат	56,55	0,42	11,76	50
Хвосты	43,45	4,10	88,24	

Как видно из таблицы 3.7, содержание оксида железа в концентрате превышает допустимые нормы.

В качестве пенообразователя исследовалось также талловое масло Т-80.

Проведенные исследования показали принципиальную возможность его использования наряду с сосновым маслом при флотации гранитов.

Дальнейшие исследования велись в направлении увеличения времени флотации. Была введена еще одна контрольная операция продолжительностью 5 минут, причем, в основной флотации велась дробная подача реагентов через 5 минут. Общий расход олеиновой кислоты составил 250 г/т, соснового масла - 320 г/т. Результаты исследований приведены в табл. 3.8. Содержание оксида железа в концентрате составило 0,42%. В последующих опытах общее время флотации было увеличено с 20 до 35 минут.

Опыты в замкнутом цикле велись по схеме, представленной на рис. 3.3. Расход олеиновой кислоты составил 250 г/т, соснового масла - 240 г/т. Результаты опытов приведены в таблице 3.9.

Таким образом, по данной схеме с использованием разработанного режима удастся получить концентрат, который по содержанию оксидов железа (таблица 3.9) удовлетворяет установленным стандартам.

Таблица 3.8 - Результаты обогащения гранита при расходе
олеиновой кислоты - 250 г/т и соснового масла - 240 г/т

Наименование продуктов	Выход, %	Время флотации, мин	Содержание оксида железа, %	Извлечение оксида железа, %
Концентрат	39,64	20	0,42	8,66
Хвосты	60,36	20	2,91	91,34

Таблица 3.9 - Результаты флотации обогащения гранита при расходе
олеиновой кислоты - 250 г/т и соснового масла - 240 г/т

Наименование продуктов	Выход, %	Время флотации, мин	Содержание оксида железа, %	Извлечение оксида железа, %
Концентрат	43,96	35	0,22	8,66
Хвосты	56,04	35	1,82	91,34

В дальнейшем предполагалось проведение опытно-промышленных испытаний на Такобском ГОКе. Было решено исходить из реагентных режимов, существующих на данном предприятии. Поэтому в опытах вместо соснового масла было использовано талловое, а время операции (основной и двух контрольных) было принято 24 мин. Расход олеиновой кислоты составлял 250 г/т, таллового масла – 150 г/т.

В таблице 3.10 представлены результаты флотации гранитов в замкнутом цикле.

Как видно из таблицы 3.10, результаты являются неудовлетворительными, так как содержание оксида железа в концентрате составляет 0,78%.

Таблица 3.10 - Результаты опытно-промышленного обогащения гранитов при расходе олеиновой кислоты – 250 г/т, таллового масла – 150 г/т

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание оксида железа, %	Извлечение оксида железа, %
Концентрат	84,20	0,78	39,87
Хвосты	15,80	6,27	60,13

Подача во вторую контрольную флотацию вместо таллового масла соснового в количестве 150 г/т снижает содержание оксида железа в концентрате до 0,20% (таблица 3.11).

Таблица 3.11 - Результаты опытно-промышленного обогащения гранитов при расходе олеиновой кислоты – 250 г/т, соснового масла – 150 г/т

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание оксида железа, %	Извлечение оксида железа, %
Концентрат	64,55	0,20	13,80
Хвосты	35,25	4,00	86,20

Таким образом, оптимальный реагентный режим для флотации гранитов включает в себя применение олеиновой кислоты (250 г/т) и соснового масла (240 г/т) (таблица 3.9). Флотация состоит из одной основной и двух контрольных операций. Общее время флотации составляет 35 минут.

Кроме того, исследовалась возможность снижения содержания оксидов железа в продуктах с использованием магнитной сепарации. В работе использовался лабораторный магнитный сепаратор марки 120Т для мокрой магнитной сепарации. Для опытов бралась измельченная навеска материала весом 250 г и исследовалось влияние тонина помола на выделение оксида железа в магнитную фракцию (таблица 3.12).

Таблица 3.12 - Результаты магнитной сепарации гранитов
в зависимости от размера фракции

Содержание класса «0,063 мм», %	Содержание оксида железа, %	
	магнитная фракция	немагнитная фракция
25,8	4,45	0,96
54,0	4,18	1,13
66,64	4,90	1,00
75,0	4,36	0,85
82,0	5,82	0,87
86,16	4,18	1,22

Как следует из таблицы 3.12, мокрая магнитная сепарация дает возможность более чем в два раза уменьшить содержание железа в пробе.

Следует отметить, что изменение угла поворота сепаратора незначительно сказывается на качестве получаемого продукта по содержанию железа (таблица 3.13).

Таблица 3.13 - Результаты электромагнитного обогащения гранитов
в зависимости от угла поворота сепаратора

Угол поворота	Содержание оксида железа, %	Условия опыта
1	0,86	Тонина помола 54,0% класса «0,063 мм»
3	1,00	
8	0,93	
1	0,89	Тонина помола 40% класса «0,063 мм»
4	1,00	
2	0,86	

Концентраты, полученные после магнитной сепарации, были подвергнуты флотации при расходе олеиновой кислоты 125 г/т и соснового масла – 240 г/т. Время основной флотации составило 10 мин, контрольной - 5 мин. Результаты опытов представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 - Результаты анализа концентрата гранита после электромагнитного обогащения

Угол поворота сепаратора	Наименование продуктов	Выход, %	Содержание оксида железа, %
4	пром. продукт 1	8,00	2,55
	пром. продукт 2	1,82	2,45
	концентрат	90,18	0,19
2	пром. продукт 1	10,55	2,59
	пром. продукт 2	1,45	2,10
	концентрат	88,0	0,20
1	пром. продукт 1	7,35	2,59
	пром. продукт 2	1,78	2,10
	концентрат	90,87	0,18

Флотацией удалось снизить содержание оксида железа в концентрате незначительно с 0,94 до 0,70%. Вероятно, это объясняется тем, что тонина

помола руды составляет всего 40% класса «0,063 мм», что способствовало селективности процесса.

На Такобском плавикошпатовом комбинате было переработано 150 тонн аплитовидных гранитов с целью получения концентрата для нужд фарфорового производства. Было задействовано три ряда флотомашин, на первом проводили основную флотацию, на двух остальных - I и II контрольные флотации. Хвосты флотации основной и I контрольной операции направлялись в отвал. Хвосты II контрольной флотации возвращались в I контрольную флотацию. Концентратом являлся камерный продукт II контрольной флотации (рис. 3.4).

За основу был взят реагентный режим, разработанный в лабораторных условиях. Расход олеиновой кислоты составлял 200-250 г/т, таллового масла - 150-200 г/т. Необходимо отметить, что в бачок с олеиновой кислотой пар практически не поступал, вследствие чего реагент находился в хлопьях, то есть значительная его часть находилась в неактивном состоянии. Поэтому судить о реальном расходе олеиновой кислоты не представляется возможным. В первом периоде испытания содержание оксида железа в концентрате составляло 1,0-0,6%.

Во втором периоде испытания во II контрольную флотацию вместо таллового масла подавалось сосновое в количестве 70-80 г/т. При этом содержание оксида железа в концентрате резко снизилось и составило 0,21-0,23%. В таблице 3.15 представлены результаты силикатного анализа некоторых образцов концентрата.

Следует отметить, что промышленные испытания проводились после длительного простоя обогатительной фабрики, поэтому многие механизмы были не в надлежащем техническом состоянии. Отсутствовали II и III стадии дробления. Руда сразу же после щековой дробилки направлялась на измельчение.

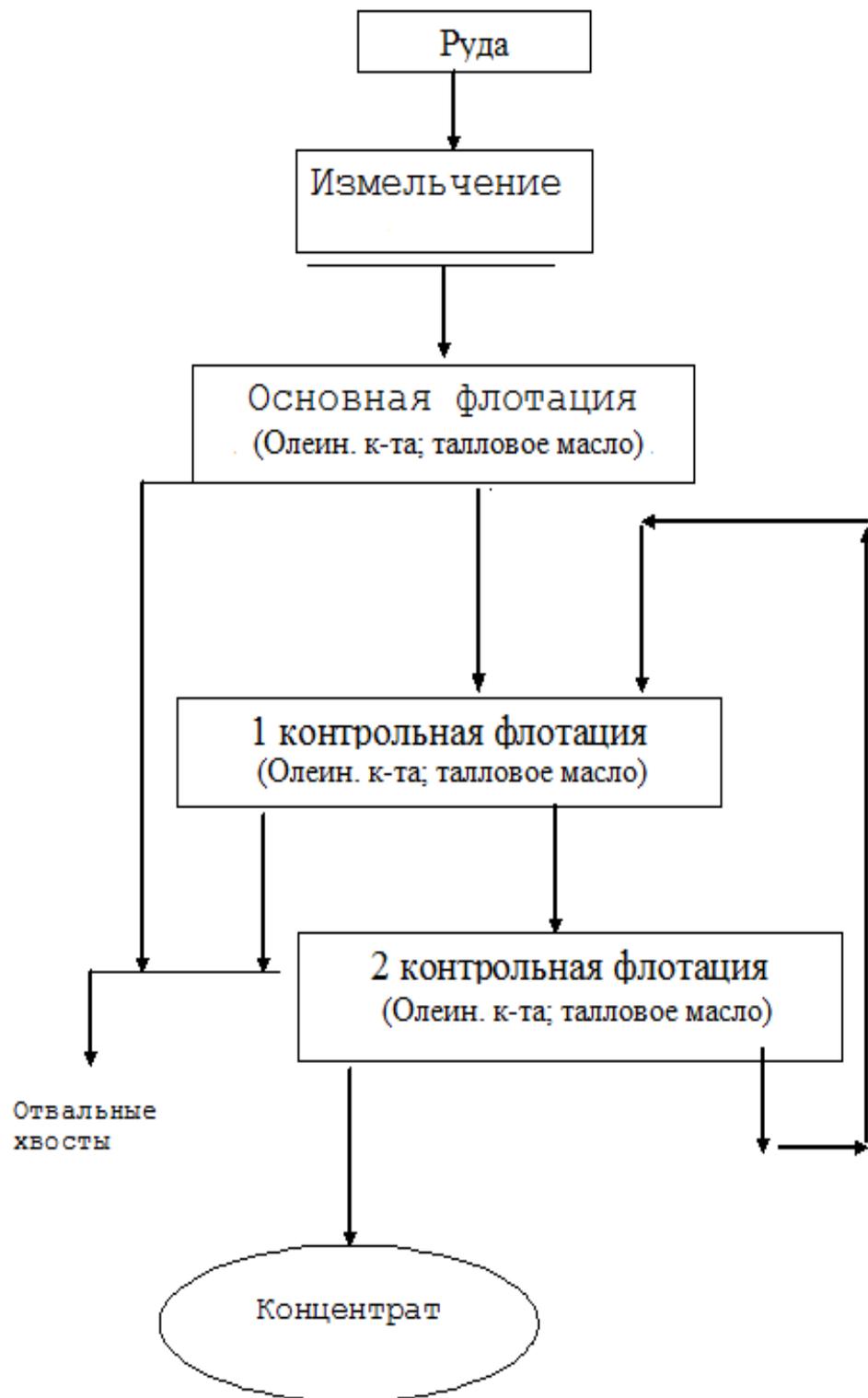


Рисунок 3.4 - Схема промышленных испытаний по флотации аплитовидных гранитов.

Таблица 3.15 - Результаты силикатного анализа
обогащенного гранита

Наименование компонентов	Образец, %	
	№1	№2
Fe_2O_3	0,54	0,35
SiO_2	78,98	79,64
TiO_2	0,03	0,02
Al_2O_3	13,96	13,50
FeO	0,21	0,22
MnO	0,02	0,02
MgO	0,22	0,21
CaO	0,43	0,80
K_2O	2,40	2,40
Na_2O	2,30	2,40
P_2O_5	0,01	0,01
SO_2	0,1	0,1
CO_2	0,2	0,22
H_2O	0,07	0,09
п.п.п.	0,50	0,51

Размер кусков руды после первой стадии дробления был выше нормы в несколько раз, что не могло обеспечить нормальную работу измельчительно-го отделения. На флотации ряд блоков практически не работал, на многих камерах отсутствовали пеногоны. Пар в реагентные бочки подавался нестабильно, температура раствора была значительно ниже, что затрудняло подачу реагентов и регулирование их расхода.

При устранении указанных недостатков и повышении культуры производства на фабрике можно получить более качественные концентраты для нужд фарфорового производства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная диссертационная работа посвящена физико-химическому и технологическому исследованию получения фарфорового сырья из местных сырьевых материалов.

Необходимость настоящего исследования вызвана наличием в Республике Таджикистан больших запасов алюмосиликатсодержащего сырья - бентонитовых и каолиновых глин и аплитовидных гранитов, большая часть которых при соответствующей кислотной обработке, а также флотационным способом может успешно использоваться как исходное сырье в фарфоровой промышленности.

В связи с этим, проведение исследований, посвященных физико-химическим и технологическим основам переработки алюмосиликатсодержащего сырья, аплитовидных гранитов электромагнитным и флотационным способам, имеет как теоретическую, так и практическую ценность.

Проведенные исследования рентгенофазового анализа сиаллита пробы 74 показали, что она содержит каолинит, кварц, гетит, гидрослюда и иллит.

ИК-спектр поглощения сиаллитов в области от 3300 до 3800 см^{-1} обусловлен валентными колебаниями ОН-группы. Именно с входящими в структуру катионами, а также создаваемой ими симметрией поля связано также наличие полос поглощения 810-790 см^{-1} . Мерой несимметричности силового поля, где имеется анион, служит полоса поглощения $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$, равная 531 см^{-1} . В связи с тем, что связи $\text{Si}-\text{O}$ являются наиболее прочными, их можно распознать в структуре, имеющей относительно высокую ковалентность, а также в инфракрасном спектре комплексных структур. Полосы поглощения $\text{Si}-\text{O}$ -группы находятся в области 1100, 430-470 см^{-1} , так же как и полоса 668 см^{-1} . Что касается ИК-спектров поглощения данной исследуемой пробы, то они аналогичны спектрам каолинов и огнеупорных глин.

По результатам микроскопического анализа облагороженных каолиновых глин можно судить, что исходные пробы состоят из глинистого вещества, имеющего незначительные примеси на отдельных участках данного обломочного материала. Также выявлено, что в массе глинистого вещества содержатся чешуйки слюды и обломочные зерна кварца, а вдоль трещин и среди каолиновой массы в виде отдельных полосок можно отметить гидрослюдистое вещество с относительно высоким светопреломлением частиц.

Дериватограммы исходного сиаллита при нагревании подтверждают изменения в фазовом составе исходного сиаллита. Так, на линиях ДТА при 120°C наблюдается неглубокий эндоэффект с потерей до 20 мг структурной адсорбированной воды, эндоэффект в интервале температур от 574 до 648°C с максимумом при 575°C сопровождается потерей массы гидроксильной воды количеством до 66 мг, и при температуре 945°C наблюдается очень незначительный экзоэффект, относящийся, прежде всего, к взаимодействию компонентов с образованием муллита - $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, который трудно растворяется в кислотах.

Приведены результаты химического анализа по содержанию основных породообразующих оксидов в юрских осадочных породах, золе угля и углистых породах Зиддинского месторождения.

Для установления типа огнеупорности минерального сырья по результатам химических анализов на прокаленное вещество были рассчитаны по формуле Шуэна огнеупорность глинистого сырья, золы угля и углистых пород:

$$t, ^\circ C = \frac{360 + \%Al_2O_3 - (\%Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O)}{0.228} .$$

По содержанию Al_2O_3 глинистое сырье Зиддинского месторождения, согласно ГОСТу 9169-75, можно разделить на два типа: полукислые глины с содержанием Al_2O_3 от 14 до 28 мас% и основные глины с содержанием Al_2O_3

более 28 мас%, а по содержанию Fe_2O_3 их можно отнести к минеральному сырью с низким (менее 0,1 мас%) и средним (1,5-3 мас%) содержанием красящих оксидов.

Изучение фракций песчаника с размерами частиц более 0,1 мм и алевролита с размерами частиц 0,1-0,05 мм под биноклем показало, что они на 90 мас% и более состоят из зерен кварца. Следовательно, глинистое сырье Зиддинского месторождения является естественно отощенным и может быть использовано в производстве полукислых и шамотных огнеупорных изделий без предварительного обогащения.

Наряду с этим, зола угля и углистых пород Зиддинского месторождения, содержащая от 33 до 37 мас% Al_2O_3 , может быть использована в качестве фарфорового сырья, а также как дополнительный источник глиноземного сырья.

С целью проведения промышленных испытаний глин месторождения Зидды для производства огнеупорных изделий (кирпичей) из первого надугольного пласта аргиллитов было отобрано 300 кг технологической пробы. Контрольный химический анализ усредненной технологической пробы показал содержание в ней Al_2O_3 , равное 27,2 мас%.

Учитывая сухарность глинистого сырья (аргиллита), оно после сушки было передроблено на щековой дробилке, а затем подвержено размолу в шаровой мельнице. Размолотая масса была пропущена через сито с ячейкой 0,5 мм, которая после водонасыщения образовывала качественную глинистую суспензию.

В соответствии с ТУ 48-0126-24-2001 и ТИ 48-0126-87-02-05 из шамотной крошки и измельченной глины Зиддинского месторождения в цехе производства строительных материалов (УПОСМ) ГУП «ТАЛКО» была произведена опытная партия огнеупорных кирпичей.

Учитывая низкодисперсный состав глин Зиддинского месторождения, содержание шамотной крошки и измельченной глины в шихте для изготовления опытных кирпичей составляло 30 и 50 мас%, соответственно.

Формование сырых кирпичей проводилось полусухим способом из приготовленной массы с влажностью 8-10% на специальной пресс-форме при давлении пресса 170 кгс/см^2 . Всего было изготовлено 100 опытных кирпичей. Сушка сырого кирпича осуществлялась при температуре 50-70°C в сушильной камере отходящими газами туннельной печи обжига в течение 5 суток.

Обжиг высушенных кирпичей, с влажностью не более 3 мас%, осуществлялся в туннельной печи УПОСМ с постепенным повышением температуры. В зоне окончательного обжига температура достигала 1200°C.

После обжига и охлаждения были получены огнеупорные шамотные кирпичи стандартных размеров (60x112x240 мм) бежево-коричневого цвета без дефектов и отклонений от допустимых норм.

Для проведения физико-химических анализов, из готовых экспериментальных кирпичей были отобраны 6 проб и в химической лаборатории производства обожженных анодов ГУП «ТалКо» были определены их контролируемые качественные показатели согласно ГОСТу 390-96 (Полукислые и шамотные огнеупорные изделия общего назначения).

Результаты анализов показали, что экспериментальные кирпичи по регламентируемым физико-химическим показателям качества соответствуют шамотным огнеупорным кирпичам марки ША.

Кирпичи этой марки (ША, I категории) с содержанием Al_2O_3 – 35-38% вполне могут быть использованы для футеровки цокольной части электролизеров производства алюминия, а также других тепловых агрегатов.

Сравнительно высокое содержание Al_2O_3 (27,1 мас%) в каолиновых глинах месторождения Зидды позволяет рассматривать их в качестве перспективного сырья для получения глинозема.

С целью обогащения, в лабораторных условиях методом отмучивания в воде из алевролитов и аргиллитов месторождения Зидды были получены каолиновые концентраты с выходом от 60 до 80 мас% и с содержанием Al_2O_3 – 35-36 мас%.

Определение физико-химических свойств бентонитов обычно используется для определения качества бентонитов и возможных областей их использования. Обычно определяют следующие параметры: химический состав, потери при прокаливании (п.п.п.), карбонатность, влажность, засоленность, рН водной вытяжки, обменную емкость, щелочноземельные элементы, сумму натрия и калия, бентонитовое число, дисперсность, набухаемость и объем набухания, сорбционные свойства.

Содержание SiO_2 в образцах колеблется от 40,0 до 61,39%, содержание Al_2O_3 - от 9,02 до 22,8%. Во всех образцах отсутствуют хлориды, в одной третьей части образцов не выявлено карбонатности, все образцы в той или иной степени гипсности, п.п.п. составляет 6,6-22,0%, влажность - 3,1-10,0%.

Величина рН вытяжек бентонитов колеблется от 6,57 до 9,55 и только для образца 746 рН вытяжек равно 2,55.

Общий обменный комплекс составляет 53,1-101,5 мг-экв/100 г бентонита, причем основная масса обменного комплекса принадлежит кальцию и магнию - от 37,1 до 93,2 мг-экв/100 г. Для образцов 739 и 745 характерно высокое отношение суммы натрия и калия к щелочноземельным элементам, и для этих же образцов получены самые высокие значения при определении дисперсности и низкие объемы набухания (1,1-1,2 см³/г).

С целью изучения процессов удаления воды в бентонитовых глинах проведен дифференциально-термический анализ указанных глин.

Из анализа кривых ДТА бентонитовых глин, изображенных на рис. 2.4, следует, что в рассматриваемом интервале температур процесс удаления воды имеет непрерывный характер. Что касается интервала температур на участке 50-70°C, то здесь наблюдается эндотермический эффект, который соответствует удалению наименее прочно связанной гигроскопической воды. Этот процесс особенно характерен для минералов группы монтмориллонитов. При этом следует отметить, что количество гигроскопической воды весьма значительно и составляет 15,12%

Отмечен второй неглубокий эндоэффект в области температур 260-300°C. Он, видимо, соответствует процессу выделения так называемой «межпакетной воды». Третий размытый эндоэффект в интервале температур 300-450° соответствует удалению гидратной конституционной воды. Ее количество в монтмориллоните составляет всего около 5%. Еще один эндоэффект имеется в интервале температур 450-730°C, соответствующий увеличению скорости удаления конституционной воды.

Также наблюдается еще один очередной эндоэффект в интервале температур 730-870°C, связанный, на наш взгляд, с процессом расплавления компонентов MgO , K_2O , CaO и Na_2O .

Наблюдаемый в интервале температур 300-730°C эндоэффект является двухступенчатым с двумя максимумами при температурах 420°C и 630°C. Данное явление отражает особенности удаления межплоскостной воды, связанной с поглощенными основаниями. Протекание данного процесса подтверждается результатами исследований других авторов.

Состав и свойств бентонитовых глин изучались рентгенофазовым методом анализа. Из результатов рентгенофазового анализа бентонитовых глин можно сделать вывод, что они содержат кварц (SiO_2), гематит (Fe_2O_3) и монтмориллонит ($Al_2[OH]_2 \cdot (Si_4O_{10}) \cdot mH_2O$), $\alpha, \gamma - Al_2O_3$.

Солянокислотной обработкой нефелиновых сиенитов месторождения Турпи нам удалось получить полевошпатовый материал, удовлетворяющий требованиям, предъявляемым к полевым шпатам ПШМ 0,2-3 по ГОСТу 7030-75 для производства художественного и хозяйственного фарфора и фаянса и электротехнического фарфора. На фарфоровом заводе были проведены опытно-промышленные испытания полученного полевошпатового материала. В состав фарфоровой массы вместо используемого привозного пегматита вводили наш полевошпатовый материал. Производство фарфоровой массы и изделий на ее основе производилось по принятой на заводе технологической схеме.

Испытания разработанных и полученных экспериментальных фарфоровых изделий были произведены по существующей и действующей в настоящее время отраслевой методике. Испытаниями установлено, что все технические характеристики исследуемых образцов удовлетворяют требованиям заводской продукции.

С целью изучения физико-химических и технологических свойств исследуемой опытной фарфоровой массы были изготовлены различные, согласно требованиям инструкции, образцы (плитки, цилиндры, стержни и др.). Результаты проведенных испытаний показали, что фарфоровые массы, приготовленные с использованием опытного материала, по своим свойствам близки к производственной массе фарфорового завода.

После облагораживания пробы сумма оксидов железа не превышала 0,8 мас%. Каждый полученный материал был испытан на огневую пробу, представляющую собой мелкозернистый сыпучий порошок белого цвета с незначительным различием по белизне.

Испытываемые образцы каолина [100] были включены в состав опытной исследуемой массы, по химическому составу близкой к опытной массе заводского изготовления. При приготовлении опытной исследуемой массы были полностью использованы сырьевые компоненты, применяемые на фарфоровом заводе. Фарфоровая заводская масса включает в себе следующие компоненты (по сухому весу): каолин - 56,0%, кварцевый песок (Курганчинский) - 22,0%, пегматит - 16,0%, череп утильный - 6,0%. Сверх 100% добавляют жидкое стекло и кальцинированную натриевую соду до 1,5%.

Было составлено три рецепта с участием в качестве основы местного каолинового сырья: первый - проба №31 (28,0%) и каолин Ангрена (28,0%); второй - проба №31 (37,5%) и каолин №49 (18,5%) и третий был полностью составлен из компонентов месторождений Таджикистана - каолин №74 (48,0%), полевошпатовый материал (22%), песок (26%) и бентонит (4%).

Исходные сырьевые материалы в расчетном количестве загружались в шаровую мельницу. После измельчения полученный шликер при влажности 37,2% имеет текучесть 14,1 сек.

Из полученного шликера (суспензии) литейным способом (набор черепа не превышал 10 сек) были изготовлены, при температуре 780°C опытные исследуемые партии фарфоровых изделий (традиционные чайники, пиалы, вазы, различные сувенирные изделия и отдельные части этих изделий). Воздушно-сухие образцы суточной выдержки обжигали в печи ПОК (печь обжиговая конвейерная) в течение 1,5 часов. Политой обжиг глазурованных изделий был проведен в течение 25 часов в туннельной печи при температуре 138°C по существующим на заводе температурному и временному режимам.

Испытанием полученных экспериментальных фарфоровых изделий по действующей отраслевой методике установлено, что технические характеристики образцов удовлетворяют эксплуатационным характеристикам заводской продукции. С целью исследования физико-механических и технологических свойств исследуемых проб каолина и опытной фарфоровой массы на их основе были изготовлены требуемые по инструкции образцы - стержни, плитки.

Изучена кинетика процесса солянокислотного разложения каолинового сырья. Определено значение энергии активации (E) процесса, которое оказалось равным 42,84 кДж/моль. На основании литературных данных и по вычисленному значению энергии активации можно судить, что процесс разложения каолинового сырья протекает в смешанной диффузионно-кинетической области [101].

Таким образом, проведенными исследованиями выявлен и раскрыт механизм процесс обезжелезивания, который в дальнейшем может служить основой для разработки технологического регламента процесса получения обогороженного каолина для производства фарфора из местных силлитов. Для исследования была взята представительная проба аплитовидных грани-

тов Такобского месторождения. Предварительно проба была издроблена до крупности частиц 2 мм, после чего измельчена при различном времени измельчения.

Дальнейшие исследования велись в двух направлениях: изыскание возможности получения концентрата, свободного от железа, методом флотации, а также методом электромагнитной сепарации.

В процессе флотации ставилась задача выделения оксида железа в виде пенного продукта собирателями, для которых была выбрана олеиновая кислота. Полевошпатовый концентрат представлял собой камерный продукт, то есть велась обратная флотация. Опыты велись по схеме, состоящей из основной и контрольной флотации. Тонина помола была взята 36,2% класса «0,063 мм». Предварительно время основной и контрольной флотации составило 5 минут.

Отмечено, что увеличение времени основной флотации до 10 мин резко снижает содержание оксидов железа в концентрате.

Однако применение только олеиновой кислоты не дает желаемых результатов. В последующих опытах вместе с олеиновой кислотой подавался вспениватель.

При расходе олеиновой кислоты 350 г/т и соснового масла 240 г/т удается получить концентрат, в котором содержание оксидов железа равно 0,18%.

Опыты по флотации гранита от времени измельчения показали, что оптимальная тонина помола доставляет 86,2% класса «0,063 мм».

Таким образом, по данной схеме с использованием разработанного режима удается получить концентрат, который по содержанию оксида железа удовлетворяет требованиям установленный стандартом для керамического сырья.

В дальнейшем предполагается проведение опытно-промышленных испытаний на Такобском ГОКе. Было решено исходить из реагентных режимов, существующих на данном предприятии.

Следует отметить, что промышленные испытания проводились после длительного простоя обогатительной фабрики, поэтому многие механизмы были не в надлежащем техническом состоянии. Отсутствовали II и III стадии дробления. Руда сразу же после щековой дробилки направлялась на измельчение. Размер кусков после первой стадии дробления был выше нормы в несколько раз, что не могло обеспечить нормальную работу измельчительного отделения.

На флотации ряд блоков практически не работал, на многих камерах отсутствовали пеногоны. Пар в реагентные бочки подавался нестабильно, температура раствора была значительно ниже, что затрудняло подачу реагентов и регулирование их расхода. При устранении указанных недостатков на фабрике можно получить более качественные концентраты для нужд фарфорового производства.

ВЫВОДЫ

1. Методами физико-химического исследования изучены состав и свойства местных минералов, используемых для изготовления фарфоровой массы: нефелиновых сиенитов, гранитов, сиаллитов, бентонитовых и каолиновых глин.

2. Найденны оптимальные условия обезжелезивания нефелиновых сиенитов и каолинитсодержащих руд кислотным способом с получением полевошпатового материала – плавня в составе фарфоровой массы и обогащенного каолина:

- температура процесса - 90-95⁰С;
- продолжительность обработки - 100-120 мин;
- концентрация кислоты - 20%;
- размер частиц исходной руды - менее 0,1 мм;
- дозировка соляной кислоты - 100% от стехиометрии.

3. Установлены соотношения обогащенных материалов в составе фарфоровой массы. Определено соответствие керамико-технологических свойств исходных сырьевых материалов и масс, полученных на их основе, нормам, предъявляемым к фарфоровому сырью.

4. Найденны, в зависимости от размера фракций, условия магнитного обогащения бентонитовых глин Шаршарского и гранитов Такобского месторождений. Полученные концентраты применимы в составе фарфоровой массы взамен глины и пегматита.

5. Определены условия флотационного способа обогащения аплитовидных гранитов и разработана технологическая схема переработки. Разработанная схема прошла опытно-промышленные испытания на Такобском ГОКе. Полученный концентрат удовлетворяет установленным стандартам по содержанию оксида железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Проблемы производства и использования полевошпатового сырья. -Апатиты, 1980. -143 с.
2. Магидович В.И. Полевошпатовое сырье, его генетические типы и принципы оценки. -М.: Наука, 1976. -144 с.
3. Борисов Н.А. Керамические пегматиты СССР и их заменители. -М.: Изд-во АН СССР, 1954. -270 с.
4. Коннов Л.П. Нефелиновое сырье Средней Азии: В кн.: Нефелиновое сырье. -М., 1978. -114 с.
5. Байте Р.Л. Геология неметаллических полезных ископаемых / Перевод с англ. под ред. М.А.Лицарева. -М.: Мир, 1965. -546 с.
6. Harben P. The Industrial Minerals of Japan 1. - Industrial Minerals, 1977. 18 118. -P.17-23.
7. Mandt P. Feldspate und Peldspatsande - finre Bedeutung in der Keramik // Keramisohe Leitsehrift, 1977. -№5. -S.227-228.
8. Ишукаваки В. Месторождения фарфорового камня Мишо / Пер. с японского. -М.: Мир, 1986. -231 с.
9. Мелентьев Г.Б., Калиш Е.А. и др. Перспективы и опыт комплексного использования сырья редкометалльных полевошпатовых и нефелин-полевошпатовых месторождений СССР: В кн: Редкие элементы «Сырье и экономика». -1977. -С.3-11.
10. Allen I.B., Charslly T.I. Nepheline - Syenite and Phonolite - Institute of geological Sciences. - London, 1968. -100 p.
11. Feldspar, Nepheline Syenite and Aplite // Minind Engineering, 1976. V.28. №3. -P.34-35.
12. Finland: mineral by mineral // Industrial Minerals, 1974. -№87. -P.39-43.
13. Norwegian feldspar // Industrial Minerals, 1968. -№12. -P.17-19.
14. Sweden: mineral by mineral // Industrial Minerals, 1974. -№87. -P.18-21.

15. Козырев В.В., Слепнев Ю.С., Ерохина И.В. Вулканические породы как сырье для керамической промышленности (Обзор). -М.: Изд-во ВНИИЭСМ, 1975. -45 с.
16. Перлиты Закарпатья - сырье для керамической промышленности. – Львов: Высшая школа, 1976. -65 с.
17. Козырев В.В. Сырьевая база нефелинсодержащих пород для керамической промышленности (Обзор). -М.: Изд-во ВНИИЭСМ, 1976. -48 с.
18. Пекки А.С., Скамницкая Л.С. Нефелиновые сиениты Елеть-озера - перспективный источник полевошпатового сырья: В кн.: Минеральное сырьё Карелии. –Петрозаводск: Изд-во Карельского филиала АН СССР, 1977. –С.39-47.
19. Макарова В.С., Китлер И.Н., Карязина И.Н. О вскрываемости высококремнистого сырья азотной кислотой: В кн.: Metallurgy цветных и редких металлов. -М., 1967. –С.231-234.
20. Мороз И.И. Фарфор, фаянс, майолика. –Киев: Техника, 1975. -352 с.
21. Мороз И.И. Технология фарфорофаянсовых изделий. -М.: Стройиздат, 1984. -334 с.
22. Сб. научн. тр. ВНИИФ «Исследования в области производства фарфоровой и фаянсовой посуды». -М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1985. -71 с.
23. А.С. № 242022 (СССР). -Опубл. В бюл. №023 изобретении СССР, от18.04.1969.
24. А.С. № 939501* (СССР). -Опубл. В бюл. №036 изобретении СССР, от 01.06.1986.
25. Легкоплавкие глины в керамических массах ВНИИЭСМ. -М., 1983. - Вып.1. -Серия 5. -45 с.
26. Равич Б.М., Окладников В.П., Лыгач В.Н. и др. Комплексное использование сырья и отходов. –М.: Химия, 1988. –288 с.
27. Запольский А.К. Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья. - Киев: Наукова думка, 1981. –208 с.

28. Шварцман Б.Х. Кислотные методы переработки глинозёмсодержащего сырья. -М.: Цветметинформация, 1964. –89 с.
29. Китлер И.Н., Лайнер Ю.А., Исмаев Х.Р. и др. Агитационное выщелачивание каолиновой глины азотной кислотой // *Металлургия цветных и редких металлов*, 1967. –С.234-237.
30. Макарова В.С. К вопросу азотнокислотной переработки алюмосиликатов: Автореф. дис. канд. техн. наук. -М., 1969. -26 с.
31. Чижиков Д.М., Китлер И.Н., Исмаев Х.Р. Выщелачивание обожжённой каолиновой глины азотной кислотой // *Исследование процессов в металлургии цветных и редких металлов*, 1969. -С.221-225.
32. Дыбина П.В. К вопросу очистки солянокислого раствора от железа методом экстрагирования // *Журнал прикладной химии*, 1960. -Т.33. -№10. -С.2184-2189.
33. Назаров Ш.Б. Исследование двухстадийного разложения нефелиновых сиенитов серной и соляной кислотами: Дис. канд. хим. наук. –Душанбе, 1993. –112 с.
34. Хазанов Е.И., Егорова И.В., Макаренко С.П. Очистка солянокислых растворов хлористого алюминия от железа ионообменными смолами: Тр. IV Всесоюз. совещ. по химии и технологии глинозёма. -Новосибирск, 1971. –С.424-429.
35. Сандлер Е.М. Некоторые вопросы разработки и укрупненной проверки технологии сернокислотного способа комплексной переработки Кольских нефелиновых концентратов: Автореф. дис. канд. техн. наук. –М., 1969. –17 с.
36. Разработка способа получения высококонцентрированного сернокислого алюминия / Л.А.Трифорова, Ю.К.Кисиль, Г.Д.Мотовилова и др. // Тр. Уральского научно–исследовательского химического ин-та (УНИХИМ), 1984. -Вып.57. -С.125-128.
37. Запольский А.К. Исследование и разработка сернокислотного метода пе-

- переработки высококремнистого алюминиевого сырья: Дис. докт. техн. наук. –Киев, 1974. –287 с.
38. Пустильник Г.Л., Певзнер И.З. Кислотные способы переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья. –М.: Цветметинформация, 1978. –53 с.
 39. Китлер И.Н., Исмаев Х.Р., Лайнер Ю.А. и др. Комплексный азотнокислотный способ переработки каолиновых глин // *Металлургия цветных и редких металлов*, 1967. -№6. –С.181-187.
 40. Запольский А.К. Опыт освоения в опытно-заводских условиях некоторых технологических процессов сернокислотного метода переработки каолинов и глин // *Бюллетень научно-технического совета по производству глинозема и алюминия*. -Будапешт, 1976. -№3. -С.153-156.
 41. Гладушко Л.В., Сажин В.С., Запольский А.К. Разложение каолинов Владимирского месторождения серной кислотой // *Химическая промышленность Украины*, 1967. -№6. –С.9-12.
 42. Гладушко Л.В., Запольский А.К., Бобошко Б.Я. Непрерывный способ получения сульфата алюминия из каолинов: В кн.: *Технология коагулянтов*. -Л.: Химия, 1974. –С.79-82.
 43. Пустильник Г.Л., Герасимов А.Д., Певзнер И.З. Состояние и перспективы переработки низкокачественного алюминиевого сырья // *Цветная металлургия*, 1977. -№16. –С.28–31.
 44. Бернштейн А.А., Шморгуненко Н.С. Проблемы получения глинозема из небокситового сырья в зарубежной алюминиевой промышленности // *Тр. ВАМИ*, 1972. -№18. –С.148–170.
 45. Басов В.П., Шутько А.П. Химизм и основные параметры процесса разложения нефелина соляной кислотой // *Украинский химический журнал*, 1976. –Т.42. -№10. –С.1140–1106.
 46. Нуркеев С.С., Малыбаева Г.О., Романов Л.Г. О кинетике растворения различных форм и соединений оксида алюминия в соляной кислоте //

- Комплексное использование минерального сырья, 1981. -№10. –С.84–86.
47. Малыбаева Г.О., Романов Л.Г., Нуркеев С.С. О взаимодействии ряда форм и соединений оксида алюминия, а также золы экибастузских углей с соляной кислотой // Цветная металлургия, 1987. -№1. –С.50–53.
48. Бунич Г.М., Хазанов Е.И. Характеристика и обзор получения глинозёма из различных видов сырья // Легкие металлы, 1932. -№4. –С.18–29.
49. Позин М.Е. Технология минеральных солей. –Т.1 –Л.: Химия, 1970. – 659 с.
50. Плотников В.А., Зосимович Д.П., Подорван И.М. Получение глинозёма из глин электрохимическим путём // Журнал химической промышленности, 1934. -№10. –С.50–54.
51. Ададунов И.Е. Растворимость глин Донбасса в серной кислоте и очистка сернокислого глинозема хлорированием (при производстве сернокислого глинозема) // Журнал химической промышленности, 1928. -№17. – С.941–942.
52. Пат. 1005052 (Великобритания). Improvements in relations to the production of aluminum sulphate / R.L.Savage. – Оpubл. 20.09.65 г.
53. Пат. 1347556 (Франция). Procédé de préparation de sulfate d'aluminium à partir de liquer résiduelle de de'capage et de minirAl d'aluminium / The North American corporation. – Оpubл. 18.11.63 г.
54. Пат. 1013983 (Великобритания). Improvements in the hydrometallurgical production of aluminum sulphate / I.C.Ekerret. – Оpubл. 22.12.65 г.
55. Пат. 3216792 (США). Hydrometallurgical process / V.Marvin. – Оpubл. 09.11.65 г.
56. Пат. 20933 (ГДР). Verfahren zur Herstelluna vor Aluminiumsalzen aus tonerdehaltigen Rohstoffen mittels Mineralsauren / W.Singer, F.Seidel. – Оpubл. 14.02.61 г.
57. Wornilka A. Nowa metoda produkcji siarczanu glinowego w procesie ciaglum z glin o niskiej zawartosci tlenkow glinu // Przem. Chem., 1963. –V.42. -

№11. –Р.649-650.

58. Белянкин Д.С., Федотьев К.М. Кривая нагревания каолина в современном её освещении // Докл. АН СССР, 1949. -Т.65. -№3. –С.357-364.
59. Punaki K. Studies of the sulfuric acid process for obtaining pure aluminum from its ores. –Tokyo, 1950. –165 p. (Bull. Tokyo Inst. Technol. B; №1).
60. Хазанов Е.И. Комплексная переработка алюмосиликатов сернокислотным способом // Тр. IV Всесоюз. совещ. по химии и технологии глинозема. –Новосибирск, 1971. –С.416–423.
61. Ford K.J.R. Leaching of fine pelletised kaolin usina sulphuric acid // J. Hydrometallurgy, 1992. –V.29. -№1–3. –Р.109-130.
62. Хазанов Е.И., Егорова И.В., Макаренко С.П. Очистка солянокислых растворов хлористого алюминия от железа ионообменными смолами // Тр. IV Всесоюз. совещ. по химии и технологии глинозёма. -Новосибирск, 1971. –С.424-429.
63. Сафиев Х.С., Бобоев Х.Э., Гайдаенко Н.В. и др. Кислотное разложение предварительно обожженных каолиновых глин Таджикистана // Докл. АН Республики Таджикистан, 1995. -Т.38. -№5-6. –С.67-70.
64. А.С. 372175 (СССР). Способ переработки нефелина / Д.М.Чижилов, Н.Ш.Сафиуллин, А.И.Лайнер и др. – Оpubл. в Б.И., 1973, №13.
65. А.С. 220252 (СССР). Способ получения глинозема и других продуктов из нефелина / С.М.Бондин, В.И.Захаров. – Оpubл. в Б.И., 1979, №45.
66. Захаров В.И. Азотнокислотный способ производства глинозема из нефелинов Кольска // II Всесоюз. конф. по комплексному использованию руд и концентратов. -М.: АН СССР. Цветметэкономика и информация, 1983. –С.13-16.
67. Запольский А.К., Мирзоев Б., Сафиев Х.С. Сернокислотное разложение нефелиновых сиенитов месторождения Турпи // Докл. АН Республики Таджикистан, 1984. -Т.27. -№11. –С.655-658.
68. Саттарова М.А., Таджибаев Г., Сафиев Х.С., Мирзоев Б. Физико-

химическое исследование продуктов солянокислотного разложения нефелиновых сиенитов Турпи // Комплексное использование минерального сырья, 1992. -№4. –С.51-55.

69. Мирзоев Б., Сафиев Х.С., Мирсаидов У.М., Шарипов А. Опытные заводские испытания кислотной переработки нефелиновых сиенитов // Известия АН ТаджССР, сер. физ.-мат., хим. и геол. наук, 1992. -№1. – С.64-66.
70. Сафиев Х., Мирзоев Б., Рахимов К., Мирсаидов У.М. Солянокислотное разложение нефелиновых сиенитов // Известия АН ТаджССР, сер. физ.-мат., хим. и техн. наук, 1995. -№3. –С.66-68.
71. Сафиев Х.С, Мирзоев Б., Рахимов К., Мирсаидов У.М. Солянокислотное разложение минералов нефелинового сиенита Турпи // Докл. АН Республики Таджикистан, 1995. -Т.38. - №5-6. –С.52-56.
72. Патент №298 ТЈ (Таджикистан). Способ переработки глиноземсодержащего сырья / Ш.Б.Назаров, А.К.Запольский, У.М.Мирсаидов, Х.С.Сафиев, Д.Р.Рузиева, О.Х.Амиров. - Оpubл. в Б.И., 1998, №12.
73. Рузиева Д.Д., Амиров О.Х., Назаров Ш.Б. Рентгенофазовый анализ нефелиновых сиенитов Турпи и продуктов их кислотного разложения: Деп. в НПИЦентре. –Душанбе, 1999. - №017 (1258). – 6 с.
74. Назаров Ш.Б., Амиров О.Х., Рузиева Д.Д., Мирсаидов У.М., Сафиев Х.С. Новый способ получения глинозема // Докл. АН Республики Таджикистан, 1998. -Т.12. -№1-2. –С.67.
75. Сафиев Х.С., Назаров Ш.Б., Амиров О.Х. Метод разложения нефелиновых сиенитов Турпи: Информационный листок НПИЦентра. –Душанбе, 2000. –Серия 61.31. -№76.
76. Мирзоев Б. Хлорное и кислотное разложение нефелиновых сиенитов: Дис. канд. хим. наук. -Душанбе, 1994. -142 с.
77. Рузиева Д.Д. Двухстадийное разложение нефелиновых сиенитов азотной и соляной кислотами: Дис. ... канд. техн. наук. -Душанбе, 1999. -134 с.

78. Назаров Ш.Б. Физико-химические основы комплексной переработки высококремнистых алюминиевых руд: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. -Душанбе, 2000. -48 с.
79. Амиров О.Х. Селективное извлечение компонентов нефелиновых сиенитов методом термохимической активации: Дис. ... канд. техн. наук. - Душанбе, 1999. -128 с.
80. Захарова В.И. Переработка глиноземсодержащих сульфатных шихт с получением глинозема и других ценных продуктов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. –М., 1969. –18 с.
81. Пат. 1336508 (США) / N.F.Cheppel. - Оpubл. 13.04.2001 г.
82. Додонов Я.Я., Медокс Г.В., Сошестввенская Е.М. К технологии получения глинозема из железистых глин // Журнал прикладной химии, 1987. – Т.20. -№9. –С.870.
83. Гладушко Л.В. Исследование и разработка процесса сульфатизации каолинов: Автореф. дис. канд. техн. наук. –Днепропетровск, 1969. -24 с.
84. Хакимов С.А. Исследования процессов совместной переработки алуни-тов и каолинов серноокислотным способом: Аватореф. дис. ... канд. хим. наук. –Ташкент, 1971. -24 с.
85. Исматов А.А., Туляганов У.Д., Насыров Д.С., Арипов М.Х. Состав, строение и способы переработки каолинов Ангренского месторождения // Комплексное использование минерального сырья, 1990. -№1. –С.36-39.
86. Назаров Ш.Б., Запольский А.К, Сафиев Х.С., Мирсаидов У., Сатторова М.А. О применении отходов хлорида и кальция и абгазной соляной кислоты при переработке нефелиновых сиенитов // Комплексное использование минерального сырья, 1992. -№1. –С.42-44.
87. Назаров Ш.Б., Запольский А.К., Сафиев Х.С., Мирсаидов У., Сатторова М.А. Использование промышленных отходов при переработке алюминиевого сырья // Комплексное использование минерального сырья, 1992. -№5. –С.72-75.

88. Назаров Ш.Б., Запольский А.К., Сафиев Х.С. Водная и кислотная обработка спеков от переработке нефелинов Турпи // Рук. деп. в СИФ ТаджикНИИТИ. -Вып. 2. -1992. -№15(8040).
89. А.С. 16683000 (СССР). Способ переработки низкокачественного глиноземсодержащего сырья / Б.Мирзоев, Х.Сафиев, У.Мирсаидов и др. – 1991.
90. А.С. 1633748 (СССР). Способ переработки алюминийсодержащего сырья / Б.Мирзоев, Х.Сафиев, А.К.Запольский, У.Мирсаидов. –1990.
91. А.С. 17333381 (СССР). Способ переработки алюмосиликатов / Б.Мирзоев, Х.Сафиев, А.К.Запольский, У.Мирсаидов, С.Х.Хайриддинов и др. –1992.
92. А.С. 937490 (СССР). Способ отбеливания каолинов / Д.А.Данилова, Л.П.Ткачева, В.В.Лапин, З.И.Ермолаева. –Б.И. –1982. -№23.
93. А.С. 1576515 (СССР). Раствор для очистки каолина от железосодержащих примесей / Г.М. Климова, В.П. Максимова, А.А. Панасевич и др. – Б.И. -1990. -№25.
94. А.С. 939501 (СССР). Способ отбеливания каолина / В.В.Куклинский, Л.П.Лапко, Д.А.Данилова, В.В.Лапин. –Б.И. -1982. -№24.
95. Пахолков В.С., Рылов В.В. - Цветная металлургия, 1963. -№2. –С.45-48.
96. Самуэльсон О. Применение ионного обмена и аналитической химии. – ИЛ, 1975. –345 с.
97. Труды Всесоюзного совещания по химии и технологии глинозема. – Ереван, 1964. -342 с.
98. Научные труды Иркутского политехнического института. -Вып.19. – Иркутск, 1963. –34 с.
99. Химическая технология керамики огнеупоров / Под ред. П.П.Будникова и Д.Н.Полубояринова. –М., 1972. –345 с.
100. Маджидов Т.С., Бобов Х.Э., Сафиев Х.С. Физико-химические свойства и технологические параметры фарфоровой массы, полученной из местных

каолинов // Докл. АН Республики Таджикистан, 2011. -Т.54. -№12.
–С.996-999.

101. Маджидов Т.С., Бобов Х.Э., Сафиев Х.С. Кинетика обезжелезивания
сиаллитов с получением облагороженного каолина для производства
фарфора // Докл. АН Республики Таджикистан, 2011. -Т.55. -№1.
–С.50-53.

ПРИЛОЖЕНИЯ



АКТ

испытания свойств керамических материалов и изделий на основе фарфорового сырья, полученного от переработки алюмосиликатных руд

Мы нижеподписавшиеся, сотрудники лаборатории Переработка местного глинозем- и углеродсодержащего сырья» Государственного учреждения «Научно-исследовательский институт металлургии» (ГУ «НИИМ») Государственного унитарного предприятия «Таджикская Алюминиевая Компания» (ГУП «ТалКо») – к.х.н. Бобоев Х.Э., к.т.н. Сафиев А.Х. и соискатель Маджидов Т.С. с одной стороны и главный инженер ООО «Хонасоз-4» («Домостроитель-4») Хушматов А., начальник производственно-технического отдела Морозова В.И. и зав. лабораторией керамических и силикатных изделий Хасанов А.К., с другой стороны, составили настоящий Акт о том, что в июне месяце 2010 года осуществлено промышленное изготовление и проведено испытание полученного по разработанной вышеуказанными сотрудниками ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо» технологии с целью внедрения результатов научно-исследовательских работ по разработке материалов и изделий на основе фарфорового сырья, полученного от переработки алюмосиликатных руд.

Производство фарфоровой массы и изделий на основе каолинов Таджикистана проводилось по принятой на производстве технологической схеме. Изучение физико-технологических свойств опытных масс и изделий проводили в экспериментальном цехе и ЦЗЛ и сравнивали с производственной массой и изделиями завода, полученными в одинаковых условиях.

Каолиновый материал для фарфоровых изделий получен обработкой рудного каолинового сырья абгазной соляной кислотой, являющейся отходом производства ПО «Таджикхимпром» (Яванский район). Химический состав исходных каолиновых глин приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав каолиновых глин

Месторождение	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	TiO_2	K_2O	Na_2O	п.п.п.
Зидды, проба №31	49,59	26,78	9,68	1,96	1,29	2,00	0,30	9,80
Зидды, проба №49	61,86	21,09	1,30	1,82	0,98	2,75	0,20	7,99
Зидды, проба №74	39,82	30,45	14,02	2,38	1,17	0,40	0,30	12,65
Ангрен, каолин	64,40	20,46	2,22	1,95	0,64	0,50	0,26	10,5

Было составлено 3 рецептуры с применением в качестве основы местного каолинового сырья: 1) проба №31 (28,0%) и каолин Ангрена (28,0%); 2) проба №31 (37,5%) и каолин №49 (18,5%); 3) полностью составлена из компонентов месторождений Таджикистана – каолин №74 (48,0%), полевошпатовый материал (22%), песок (26%) и бентонит (4%).

Исходные сырьевые материалы в расчетном количестве загрузались в шаровую мельницу. После измельчения полученный шликер при влажности 37,2% имеет текучесть 14,1 сек.

Из полученного шликера литейным способом в гипсовые формы (набор черепа не превышал 10 сек) были изготовлены опытные партии фарфоровых изделий (чайники, пиалы, сувенирные изделия и отдельные части этих изделий). Воздушно-сухие образцы суточной выдержки обжигали в обжиговой конвейерной печи при температуре 780°C в течение 1,5 часа. Политой обжиг глазурированных изделий проводили в туннельной печи при температуре 1380°C в течение 25 часов по действующему на заводе температурному и временному режимам.

Полученные экспериментальные фарфоровые изделия были испытаны по отраслевой методике. Установлено, что технические характеристики образцов находятся на уровне заводской продукции. Для изучения физико-механических и технологических свойств исследуемых проб каолина (табл. 2) и опытной фарфоровой массы на их основе (табл. 3) были изготовлены требуемые по инструкции образцы - стержни, плитки.

Результаты проведенных испытаний показали, что фарфоровые массы, приготовленные с использованием местных сырьевых материалов, по свойствам близки к производственной массе фарфорового завода.

Таблица 2

Керамико-технологические свойства опытных каолиновых глин

Наименования показателя	Каолиновые глины месторождений											
	Зидды			Зидды			Зидды		Просьяновск		Ангрен	
	№74			№49			№31					
	грубое измельче ние	тонкое измельче ние	тонкое измельче ние	грубое измельче ние	тонкое измельче ние	тонкое измельче ние	грубое измельче ние	грубое измельче ние	№237	№238	№255	№248 обогащ.
Усадка воздушная, % (110°C)	3,8	5,5	5,5	3,6	4,3	4,3	4,4	4,7	3,6	4,9	7,0	
Усадка огневая, % (1350°C)	16,3	19,5	19,5	8,3	10,2	10,2	15,8	19,6	18,6	9,5	13,4	
Усадка общая, %	20,1	25,0	25,0	12,9	14,5	14,5	20,2	24,3	22,2	14,4	20,4	
Механическая прочность, МПа	7,7	21,4	21,4	1,0	12,7	12,7	5,5	18,2	19,3	30,2	41,5	
Адсорбция, мг/л	12,8	9,2	9,2	11,5	10,4	10,4	16,0	-	-	18,5	25,6	
Водопоглощение, %	10,9	5,7	5,7	2,2	0,5	0,5	4,5	5,7	4,1	8,8	9,6	
Остаток на сите №0056, %	25,7	6,4	6,4	24,4	5,6	5,6	28,6	5,4	5,8	5,5	0,3	

Проведенными испытаниями полученного фарфорового изделия из полученного концентрата установлено, что они могут быть применены для изделий санузлов зданий и сооружений. А также они могут быть использованы и для производства огнеупорных материалов и изделий.

Таблица 3

Керамико-технологические свойства опытных масс

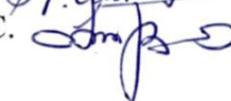
Наименование показателя	Массы по рецептуре				
	№1	№2	№3	№3 с глиной	заводская
Усадка воздушная, %	3,9	4,2	5,1	4,9	4,0
Усадка огневая (1350°C), %	13,2	14,8	16,9	16,1	15,3
Усадка общая, %	17,1	19,0	22,0	21,0	19,3
Механическая прочность, МПа	29,9	25,0	29,1	26,8	25,9
Адсорбция, мг/л	17,6	15,0	12,8	11,8	15,2
Влажность, %	37,2	36,5	40,0	39,0	37,6
Остаток на сите №0056, %	1,5	1,8	1,0	1,0	1,1
Коэффициент загустеваемости	2,2	2,8	2,1	2,4	2,3
Водопоглощение, %	0,37	0,40	0,33	0,20	0,35

Разработанные материалы, изделия и технологии их получения приняты для внедрения и включены в перспективные планы предприятия по внедрению новой техники и технологии до 2020 года и рекомендуется к внедрению всеми предприятиями, организациями и опытно-конструкторскими бюро строительного-технологического профиля.

От ООО «Хонасоз-4»

Хушвахтов А. 
 Морозова В.И. 
 Хасанов А.К. 

От ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо»

Бобоев Х.Э. 
 Сафиев А.Х. 
 Маджидов Т.С. 



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН

ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени академика М.С. Осими

734042, Душанбе, проспект академиков Раджабовых, 10. Тел.: (992 37) 221-35-11, Факс: (992 37) 221-71-35,

E-mail: ttu@ttu.tj Web: www.ttu.tj

от «09» 09 2012г. № К-14/576А

на № _____ от «__» _____ 2012г.

*О внедрении результатов
диссертационной работы*

СПРАВКА

**о внедрение результатов научно-исследовательской работы
по разработке технологии переработки алюмосиликатных руд
для получения фарфорового сырья**

В Таджикском Техническом Университете имени академика М.С. Осими Министерства образования Республики Таджикистан рассмотрены и приняты научные результаты диссертационной работы Маджидова Тохира Саидовича на тему «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФАРФОРОВОГО СЫРЬЯ», представленного на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия», выполненного в лаборатории «Экологические исследования и переработка промышленных отходов» Государственного учреждения «Научно-исследовательский институт металлургии» (ГУ «НИИМ») Государственного унитарного предприятия «Таджикская Алюминиевая Компания» (ГУП «ТАЛКО»).

Теоретические и методические положения работы вносят полезный вклад в решение проблем повышения эффективности комплексной переработки и рационального использования местных минеральных руд и отходов производства в производство керамических материалов и изделий.

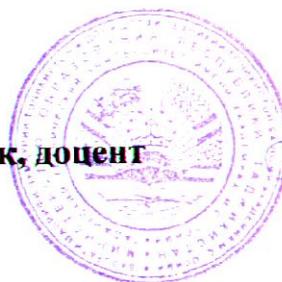
Основные результаты экспериментальных исследований и рекомендаций диссертационной работы нашли отражение в отчетах НИР, в частности в различных научных обосновании и предложения комбинированных химико-обогатительных процессов касательно подготовки, переработки и использования различных видов сырья, т.к. месторождение полевошпатовых материалов и каолиновых глин Таджикистана после проведения всего комплекса химико-технологических и геологоразведочных работ и утверждения запасов позволяет значительно расширить сырьевую базу фарфоро-фаянсовой промышленности, сократить дальность перевозок, улучшить качество сырья.

Новизна результатов НИР заключается в повышении качества и выявления химизмов процесса получения сырьевых материалов для фарфорового производства и огнеупорных материалов из каолиновых глин, нефелиновых сиенитов и аплитовидных гранитов Республики Таджикистан кислотным и флотационным способами.

Практическая ценность результатов НИР заключается в получении сырья для производства фарфора и огнеупорных материалов путем разработки принципиальной технологической схемы по переработке местных минеральных ресурсов флотационным и кислотным способами.

Результаты диссертационной работы Маджидова Т.С. внедрены при разработке комплексного модуля НИР ТГУ имени академика М.С.Осими по новым материалам, конструкциям и технологиям, а также будут использованы в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров факультета Химической технологии и металлургии по направлению «Технология неорганических веществ», специальности «Технология неметаллических, силикатных и тугоплавких материалов».

РЕКТОР,
кандидат физ.-мат. наук, доцент



Абдурасулов А.А.