

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ИНСТИТУТ ВОДНЫХ ПРОБЛЕМ, ГИДРОЭНЕРГЕТИКИ
И ЭКОЛОГИИ

На правах рукописи

АХМАДОВ Ахсанджон Шафиевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕШАННЫХ КОАГУЛЯНТОВ
ИЗ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД ТАДЖИКИСТАНА**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., проф., чл.-корр. АН
Республики Таджикистан
Кобулиев Зайналобудин Валиевич;

Научный консультант:
д.х.н., проф., академик АН
Республики Таджикистан
Мирсаидов Ульмас

Душанбе – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. ПОЛУЧЕНИЕ КОАГУЛЯНТОВ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (обзор литературы)	10
1.1. Краткая характеристика алюмосиликатных руд, используемых для исследования в данной работе.....	10
1.2. Алюмосодержащие коагулянты.....	14
1.3. Железосодержащие коагулянты.....	24
1.4. Смешанные коагулянты.....	25
1.5. Некоторые аспекты очистки вод при помощи углей.....	28
1.6. Получение материалов для очистки вод на основе оксида алюминия.....	29
1.7. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы.....	31
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
Глава 2. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	33
2.1. Краткая характеристика алюмосиликатных руд Таджикистана.....	33
2.2. Методика химического и физико-химического анализа алюмосиликатных руд и коагулянта.....	36
2.3. Дифференциально-термический и рентгенофазовый анализ алюмосиликатных руд.....	53

Глава 3. ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ АЛЮМОЖЕЛЕЗНЫХ КОАГУЛЯНТОВ ИЗ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ РУД.....	57
3.1. Получение смешанных коагулянтов из нефелиновых сиенитов.....	57
3.2. Получение смешанных коагулянтов из каолиновых глин.....	60
3.3. Физико-химические основы получения смешанных коагулянтов из цеолитов Таджикистана.....	63
3.4. Физико-химические основы солянокислотного получения коагулянтов из бентонитовых глин.....	65
Глава 4. КОАГУЛИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СМЕШАННЫХ КОАГУЛЯНТОВ.....	69
4.1. Испытания смешанных коагулянтов, полученных из нефелиновых сиенитов.....	69
4.2. Испытания смешанного коагулянта, полученного из каолиновых глин разложением соляной кислотой.....	71
4.3. Изучение коагулирующей способности алюможелезосодержащих хлоридных растворов, полученных при кислотном разложении цеолитов.....	71
4.4. Исследование коагулирующей способности смешанного алюможелезистого коагулянта, полученного из бентонитовых глин месторождения Каратаг.....	73
Глава 5. ПОЛУЧЕНИЕ ДРУГИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД И ИХ СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СО СМЕШАННЫМ КОАГУЛЯНТОМ.....	77
5.1. Получение материалов для очистки вод на основе углей Фан-Ягнобского месторождения.....	77

5.2. Получение материалов для очистки вод на основе оксида алюминия.....	83
5.3. Математические модели процесса очистки вод коагулянтами.....	91
5.4. Сравнительные характеристики полученных сорбентов со смешанными алюможелезными коагулянтами.....	95
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	97
ВЫВОДЫ.....	101
ЛИТЕРАТУРА.....	102
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	114

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Проблема очистки природных и промышленных сточных вод от взвешенных и коллоидно-дисперсных веществ, с применением коагулянтов и флокулянтов, позволила рационально решить вопрос комплексной переработки минерального сырья, значительно увеличить водные ресурсы, вовлекая в хозяйственную деятельность новые источники водоснабжения, благодаря созданию и внедрению в производство технологических схем с замкнутым водооборотом.

При очистке воды от взвешенных веществ возникают большие затруднения, обусловленные малым размером частиц и высокой агрегативной и седиментационной устойчивостью системы. Интенсификация этих процессов во многих случаях может быть достигнута за счёт укрупнения частиц в агрегатах под действием коагулянтов и флокулянтов и особенно их смесей.

Использование более эффективных новых коагулянтов, разработка технологических рациональных схем, способствующие максимальному разделению фаз дисперсных систем, снижение стоимости и расходов реагентов – проблемы актуальные и важные.

Соли железа и алюминия, применяемые для очистки воды в качестве коагулянтов, способны гидратироваться с образованием хлопьевидного осадка, увлекающего с собой содержащиеся в воде взвешенные вещества и бактерии. Наибольшее распространение в нашей стране и за рубежом получили алюминийсодержащие коагулянты. Используемый для этой цели сульфат алюминия получают преимущественно из гидроксида алюминия, который является дорогостоящим реактивом.

Поэтому в настоящей работе рассмотрено, в основном, получение смешанных коагулянтов из местных сырьевых ресурсов. Из отечественного сырья предпочтительными для получения коагулянтов являются алюмосиликатные руды: нефелиновые сиениты, каолиновые глины, цеолиты и бентонитовые глины.

Большие масштабы запасов алюмосиликатных руд обуславливают их доступность и низкую стоимость. Из указанных руд легко можно получать смешанные коагулянты путём их разложения минеральными кислотами. В качестве смешанных коагулянтов рационально использовать смесь солей железа и алюминия, что ведёт к образованию различных продуктов гидролиза и значительно расширяет границы приемлемых значений рН.

Цель работы. Целью настоящей работы является изучение процессов разложения алюминийсодержащих руд – нефелиновых сиенитов, каолиновых глин, цеолитов и бентонитовых глин соляной кислотой с целью получения смешанных алюможелезных коагулянтов, нахождение оптимальных условий разложения руд в зависимости от их различных физических и химических свойств, а также получение новых химических соединений для очистки вод на основе углей Фан-Ягнобского месторождения и оксида алюминия.

Основными задачами исследования являются:

1. Исследование физико-химических параметров исходного сырья и конечных продуктов переработки руд.
2. Исследование процессов разложения соляной кислотой алюмосиликатных руд с целью получения смешанных коагулянтов.
3. Сравнительная оценка очистки вод смешанным коагулянтом и другими материалами на основе углей и соединений алюминия.
4. Разработка принципиальной технологической схемы получения алюможелезных коагулянтов.

Научная новизна работы.

1. На основе анализа теоретических и экспериментальных исследований физико-химических и технологических свойств исходных алюможелезосодержащих руд Таджикистана установлены оптимальные условия получения смешанных алюможелезных коагулянтов из низкокачественных алюможелезосодержащих руд.

2. Выявлены особенности процесса разложения нефелиновых сиенитов, каолиновых глин, цеолитов и бентонитовых глин месторождения Таджикистана соляной кислотой с целью получения смешанных коагулянтов.

3. Определена коагулирующая способность полученных продуктов - смешанных коагулянтов из алюмосиликатных руд Таджикистана.

Практическая значимость работы. Результаты исследования могут использоваться при разработке технологии переработки алюминиевых низкокачественных и получении эффективных коагулянтов для очистки вод.

Результаты исследований апробированы и внедрены:

- в Центре управления проектами (ЦУП) «Водоснабжение города Душанбе» при использовании разработанных коагулянтов для очистки воды «Бассейна суточного реагирования» (БСР) с экономическим эффектом, составившим около 7 тыс. сомони (1500 долл. США) за год;

- в учебном процессе в Институте водных проблем, гидроэнергетики и экологии (ИВП, ГЭиЭ) Академии наук Республики Таджикистан (АН РТ) при подготовке магистрантов по специальностям.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты изучения физико-химических параметров исходных алюможелезосодержащих руд.

2. Изучение разложения каолиновых глин, цеолитов, бентонитовых глин и нефелиновых сиенитов соляной кислотой с целью получения смешанных коагулянтов.

3. Результаты исследования коагулирующей способности полученных продуктов разложения.

4. Разработанная принципиальная технологическая схема по переработке алюможелезосодержащих руд.

5. Результаты получения материалов для очистки вод на основе углей и оксида алюминия.

Степень достоверности результатов. Достоверность выводов в диссертационной работе обеспечивается корректной постановкой и решением

задач исследований: использованием сертифицированных и верифицированных в соответствии с действующими нормативными документами на территории Республики Таджикистан и России программных пакетов ANSYS CFX, реализующихся в том числе и обработкой информации посредством программы Microsoft office Excel; проведением и выполнением основных экспериментальных исследований посредством современных и модернизированных апробированных комплексов контрольно-измерительной цифровой системы; сравнением результатов аналитических и экспериментальных исследований; сопоставлением полученных авторских результатов с результатами других специалистов и исследователей.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на научных конференциях: ежегодных научных конференциях Института химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан; ежегодных семинарах по водным ресурсам Института водных проблем, гидроэнергетики и экологии АН Республики Таджикистан; научно-практической конференции (НПК) молодых ученых «Химия в начале XXI века» (Душанбе, 2000); научно-практической конференции (НПК) «Внедрение разработок ученых Таджикистана в промышленность» (Душанбе, 2001); Международной НПК «Водные ресурсы Центральной Азии и их рациональное использование» (Душанбе, 2001); Республиканской НПК «Современное состояние водных ресурсов Таджикистана - проблемы и перспективы рационального использования» (Душанбе, 2003); Республиканской НПК «Молодёжь – созидатели будущего страны» (Душанбе, 2005); Республиканской НПК «Стратегия использования водно-энергетических ресурсов Таджикистана» (Душанбе, 2005); Республиканской НПК «Прогрессивные технологии разработки месторождений и переработки полезных ископаемых, экологические аспекты развития горнорудной промышленности» (Душанбе, 2005); Региональной НПК «Об оинаи зиндаги» (Душанбе, 2005); Международной НПК «Устойчивое развитие горных территорий» (Владивосток, 2007); Международной НПК «Стимулирование потенциала общества, науки и неправи-

тельствственных организаций к сохранению биоразнообразия и охраны окружающей среды» (Душанбе, 2011); Республиканской НПК «Энерго- и ресурсосбережение при использовании природных ресурсов в энергетике и промышленности» (Курган-Тюбе, 2012); Республиканской НПК «Проблемы использования элементов национальной архитектуры в строительстве зданий и сооружений Республики Таджикистан» (Душанбе, 2014); Региональной НПК «Наука и практика: вода для устойчивого развития» (Душанбе, 2015); Международной НПК «Метеорологическая наука и техника в Центральной Азии» (Пекин, 2016); Региональной НПК «Содействие устойчивому развитию» (Душанбе, 2017); Международной НПК «Роль молодых учёных в развитии науки, техники и инновации» (Душанбе, 2017).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликованы 24 научных работ, в том числе 7 научных статей в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан и 17 в материалах конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, обсуждения результатов и выводов изложена на 114 страницах компьютерного набора, включает 10 таблиц, 23 рисунка, а также 125 библиографических наименований.

Автор выражает благодарность чл.-корр. АН Республики Таджикистан, д.х.н., профессору И.Ш. Норматову за ценные советы, помощь и внимание, проявленное к настоящей работе.

Глава 1. ПОЛУЧЕНИЕ КОАГУЛЯНТОВ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (Обзор литературы)

1.1. Краткая характеристика алюмосиликатных руд, используемых для исследования в данной работе

Нефелиновые сиениты. Характеристика нефелиновых сиенитов приводится в работах [1-8]. Нефелиновый сиенит содержит 50-56% SiO_2 , 19-24% Al_2O_3 , небольшие количества Са и Ва, 15-17% К и Ва. Среди нефелиновых сиенитов выделяют большое количество разновидностей.

Морфологические признаки: структура поликристаллическая, крупно- или среднезернистая. Имеют массивную текстуру, иногда трахитоидную или полосчатую, близкую к флюидальной, в которых отмечается параллельная ориентировка игольчатых минералов (эгирина и др.) и таблитчатых полевых шпатов.

В составе нефелиновых сиенитов находятся:

- 65-70% полевых шпатов – микроклин, альбит или ортоклаз (редко натрово-известковый плагиоклаз);
- около 20% нефелинов;
- 10-15%) тёмноцветных минералов (железистый биотит (лепидомелан); амфиболы (рибекит, арфведсонит и др.), щелочные пироксены (эгирин, эгирин-авгит);
- незначительные количества акцессорных минералов: перовскит, астрофиллит, эвдиалит, циркон, сфен, апатит и др.

Цвет нефелиновых сиенитов - светло-серый с желтовато-красноватым или зеленоватым, а на выветриваемой поверхности – с голубым оттенком.

В Таджикистане имеется крупное месторождение нефелиновых сиенитов – месторождение Турпи.

С целью обеспечения значительных потребностей ТадАЗа в глинозёме, ещё в 70-е годы прошлого века было предварительно разведано месторожде-

ние нефелиновых сиенитов Турпи с запасами более 300 млн. тонн руды, находящееся в 350 км к востоку от работающего алюминиевого завода. В 1972 году во Всесоюзном алюминиево-магниево-институте была составлена технико-экономическая документация (ТЭД) о целесообразности промышленного освоения месторождения Турпи. При разработке ТЭД за основу была взята технологическая схема переработки нефелиновых сиенитов Армении, разработанная в АН Армении и ряде других научных учреждений бывшего Союза. Была установлена возможность получения концентрата методами химического обогащения и спекания [5, 9].

Рядом с Турпинским месторождением нефелиновых сиенитов разведано Ганджинское месторождение мраморов, которые необходимы для глинозёмного производства.

Однако вопрос о вовлечении этого месторождения в производство и обеспечение алюминиевого завода местным сырьём до сих пор не снят с повестки дня. Поэтому, Главным управлением геологии при Правительстве Республики Таджикистан проводятся многоплановые работы по созданию местной сырьевой базы для Таджикского алюминиевого завода (в настоящее время – ГУП «ТалКо»).

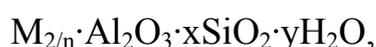
В литературе [10-14] имеется много работ о возможности комплексной переработки нефелиновых сиенитов и получению из них ряда полезных компонентов.

Каолины – представляют собой глины белого цвета, состоящие из минерала каолинита. Образование каолинов происходит в результате выветривания и разрушения гнейсов, гранитов и других горных пород, в состав которых входит полевой шпат (первичный каолин). После перебива первичных каолинов они переотлагаются осадочными породами с образованием вторичных каолинов, имеющих название «каолиновых глин». Формула каолиновых глин: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Основными свойствами каолина являются связующая способность, низкая пластичность и высокая огнеупорность.

Обычно проводят обогащение каолина удалением вредных примесей (сульфидов и гидроксидов железа и титана), снижающих огнеупорность и белизну каолина. После обогащения каолин используют в различных сферах производства: как наполнитель, в производстве пластмасс, резины, бумаги, основ для кровельных материалов; в составе косметических изделий (под названием «белая глина») и пестицидов; в качестве сырья для производства тонкой, электротехнической керамики, фаянса, фарфора; для получения ультрамарина, сульфатов и хлоридов алюминия.

Цеолиты – кристаллические каркасные гидроалюмосиликаты. Имеют следующую оксидную формулу:



где: М – катион; у - число молекул воды; n - валентность катиона; $x \geq 2$.

Структурной формулой цеолитов является элементарная ячейка, соответствующая формуле:



где: $y/x = 1-5$; w - число молекул H_2O .

Цеолиты представляют собой каркасные алюмосиликаты, содержат пустоты, которые заполняют ионы и молекулы воды, имеют значительную свободу движения, приводящую к обратимой дегидратации и ионному обмену.

Цеолиты широко применяются в медицине в качестве пищевых добавок для детоксикации организма, для профилактики от радиационных поражений и т.д. [15-18].

В настоящее время установлена трёхмерность каркасной структуры кристаллических тел цеолитов.

Первичные строительные единицы (ПСЕ) цеолитов представлены алюмоокислородными (AlO_4) или кремнекислородными (SiO_4) тетраэдрами, соединёнными между собой атомами кислорода (кислородные мостики). В середине тетраэдров расположены Т-атомы или так называемые «малые атомы», представляющие собой атомы алюминия и кремния. У атома алюминия

в sp^3 тетраэдрической гибридизации находится один отрицательный заряд, который обычно компенсируют катионами щёлочноземельных или щелочных металлов, имеющими положительный заряд [19, 20].

Бентонитовые глины – являются восковидными тонкодисперсными породами. Цвет – коричневый, жёлтый, серый или голубовато-зелёный. Составляют из минералов глинистой монтмориллонитовой группы, в составе имеются примеси оксидов железа, пирита, цеолита, гипса, биотита, гидрослюд, каолинита, кварца и др. минералов. Бентонитовые глины могут образоваться в результате наземного выветривания и химического разложения вулканических туфов, лав или пеплов [21-30].

Основным глинистым минералом бентонитовой глины является монтмориллонит. Это водный слоистый алюмосиликат, встречающийся в природе в виде конгломератов чешуек различных форм. Бентониты с водой образуют тестообразные вязкие массы или устойчивые суспензии, могут в воде набухать, увеличиваясь в объёме в 10-20 раз. Бентонит, вследствие этих свойств монтмориллонита, имеет высокую пластичность; клейкость и высокую связующую способность; сильную набухаемость в воде; высокую водопоглощаемость; хорошие сорбционные способности; высокую дисперсность; высокие отбеливающие свойства. Температура спекания бентонитов составляет 900-950°C, а огнеупорность - 1350-1430°C [21-23].

Бентонитовые глины используются в гидротехническом строительстве в качестве гидроизоляционных материалов (набухающих бентонитов) для укрепления стенок ирригационных каналов, водохранилищ, бетонных и земляных дамб, в подземных сооружениях (туннелях, шахтах, метро). В строительных холодноводных красках используют бентонитовые глины (кальциевые бентониты) в качестве красящих адсорбирующих пигментов, образующих прочные суспензии. Бентониты используют в качестве клеевых материалов. Высокая связываемость бентонитовых глин нашла применение в укреплении автомобильных дорог и взлётных площадок при строительстве аэродромов. Бентониты применяют в производстве асбестового картона

(вместо крахмала) и изготовлении декоративных обойных материалов, повышая огнестойкость изделий. Bentonитовые глины используют в качестве добавок в бетон и цемент, что повышает их водостойкость, водонепроницаемость и механическую прочность; также из бентонитовых глин получают аглопорит и керамзит (используя свойства некоторых бентонитов при быстром нагревании вспучиваться) [21-23].

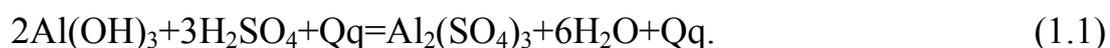
1.2. Алюмосодержащие коагулянты

В процессе очистки воды широко применяют алюмосодержащий коагулянт – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. В меньшей мере используется хлорид алюминия, а также алюминат натрия.

В настоящее время очищенный сульфат алюминия в условиях производства в основном получают из гидроксида алюминия. Данный метод является наиболее простым и рациональным, позволяет получать высококачественный продукт с низким содержанием оксида железа.

Гидроксид алюминия является промежуточным продуктом в производстве глинозёма, который получают щелочным способом Байера преимущественно из высококачественных бокситов. В меньших количествах производят глинозем из нефелинов спеканием их с известняком, а также из алунитов щелочно-восстановительным способом [10, 11].

Производство сульфата алюминия состоит из двух основных технологических стадий – разложения гидроксида серной кислотой и кристаллизации образовавшегося продукта. Взаимодействие гидроксида алюминия с серной кислотой описывается реакцией:



В работе [31] изучена растворимость свежееосаждённого и полученного на глинозёмных заводах гидроксида алюминия в разбавленных растворах серной кислоты в зависимости от размера частиц, содержания примесей,

времени хранения, а также способов приготовления гидроксидов. Обнаружено, что мелкозернистый гидроксид алюминия лучше растворяется в серной кислоте, чем крупнозернистый. Длительное хранение гидроксида снижает скорость его растворения в серной кислоте. Аморфный гидроксид быстрее растворяется, чем кристаллический.

Сульфат алюминия можно получать разложением гидроксида алюминия стехиометрическим количеством 45-50% серной кислоты при 110-120°C в течение 40 мин. Понижая дозу кислоты до 95-90%, получают продукт с более высоким содержанием оксида алюминия при удовлетворительной его кристаллизваемости [32].

Сульфат алюминия получают в аппаратах периодического или непрерывного действия мощностью 10-150 тысяч тонн продукта в год.

В работах [33,34] изучено разложение высокожелезистых бокситов серной кислотой. Бокситы характеризовались следующим химическим составом (в %): Al_2O_3 - 40,8; Fe_2O_3 - 27,0; SiO_2 - 8,7; TiO_2 - 2,2; CaO - 0,75; MgO - 0,2; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ - 0,5; п.п.п. - 0,7. С увеличением температуры от 20 до 98°C и концентрации серной кислоты от 10 до 60% извлечение оксидов алюминия и железа в раствор повышается, достигая 78,9 и 71%, соответственно, при 98°C и выдержке 1 час. Степень извлечения этих компонентов при температуре кипения зависит от длительности процесса: при разложении боксита 60% H_2SO_4 с увеличением продолжительности процесса от 5 до 90 мин извлечение Al_2O_3 возрастает от 67,6 до 94%, а Fe_2O_3 - от 57,3 до 93,1%. Хуже вскрываются серной кислотой бемитовые бокситы. Воздействие 10 н серной кислотой в течение 1 часа приводит к полному растворению гиббсита, частичному (на 30%) - каолинита и незначительному - бемита. После обжига при 550°C и последующего разложения бокситов в течение 3 ч в раствор извлекается 90% Al_2O_3 .

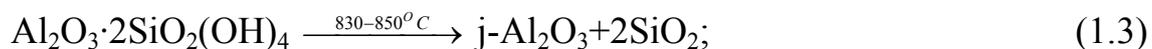
В [35] предлагается разлагать боксит разбавленной серной кислотой при 135°C в стальном реакторе, футерованном кислотоупорными плитками. Вначале в раствор подают 93% H_2SO_4 , разбавляют её промывными водами от

промывки шлама и нагревают до кипения, после чего вводят боксит небольшими порциями во избежание вспенивания и получают $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Описан процесс получения из некачественных бокситов сульфата алюминия.

Другим источником получения алюминийсодержащего коагулянта являются каолиновые глины.

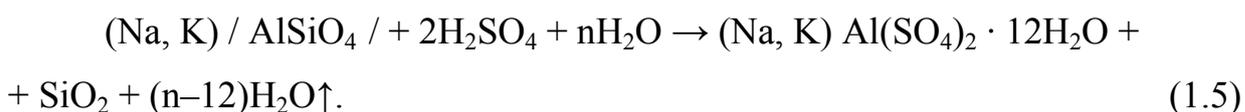
В [36] каолины трудно вскрываются серной кислотой. Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию термохимических превращений каолина, до настоящего времени нет единого мнения относительно механизма процесса. На основании комплекса исследований физико-химическими методами, в том числе рентгенофазовым анализом и ИК-спектроскопией, механизм термохимических превращений каолинита можно представить следующими реакциями:



Также в качестве коагулянтов применяют алюминиевые квасцы, однако их используют реже, чем сульфат алюминия, что связано с их высокой стоимостью. Кроме того, сульфаты щелочных металлов, входящие в состав алюминиевых квасцов, засоряют очищаемую воду, снижая коагулирующие свойства. Поэтому применяются аммониево-, калиево- или натриево-алюминиевые квасцы, обладающие хорошими коагулирующими свойствами, а также более доступные и дешёвые. Аммиачные квасцы используют для обработки хлорированной воды [37].

Алюмосодержащий коагулянт также можно получать из нефелина. В этом случае выгодно получать квасцы, которые являются более эффективным коагулянтом.

Нефелин взаимодействует с серной кислотой при комнатной температуре с выделением большого количества теплоты по реакции:



На процесс сульфатизации оказывают большое влияние концентрация серной кислоты и ее доза. Чем больше концентрация серной кислоты, тем до более высокой температуры нагревается реакционная масса за счет выделившейся теплоты реакции. При этом больше воды выделяется в паровую фазу и происходит образование квасцов с меньшим содержанием кристаллизационной воды. В конечном итоге могут образоваться безводные квасцы – двойные натрокалиевые сульфаты алюминия. Выбор концентрации кислоты, в первую очередь, определяется возможностью отделения кремнеземистого шлама от сернокислого раствора [38].

В [39] разработан способ получения $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ из нефелинового концентрата двухстадийным методом. Продукт разлагают на первой стадии азотной кислотой для получения нитратов калия и натрия, а на второй стадии твердый остаток обрабатывают серной кислотой для получения сульфата алюминия.

До недавнего времени не была разработана технология получения дигидрокосульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, поэтому он в качестве коагулянта использовался редко. Однако в настоящее время на базе Института коллоидной химии и химии воды АН Украины проводятся обширные исследования, в которых показана эффективность этой соли в качестве коагулянта для очистки сточных и питьевых вод [37]. Дигидрокосульфат алюминия имеет ряд преимуществ по сравнению с сульфатом алюминия: он имеет более высокую хлопьеобразующую способность при низких температурах, требует меньшего щелочного резерва и эффективен в более широком диапазоне значений рН очищаемой воды [37].

К алюминийсодержащим коагулянтам относятся также хлорсодержащие реагенты. Наиболее часто при очистке воды из хлорсодержащих соединений алюминия применяют хлориды и гидроксохлориды алюминия -

$Al_2(OH)_nCl_{6-n}$. В настоящее время также широко производят в промышленных масштабах и повсеместно используют для очистки вод пентагидроксохлорид алюминия - $Al_2(OH)_5Cl$, который обладает эффективными коагулирующими свойствами. Пентагидроксохлорид алюминия способствует интенсивному образованию хлопьев и осаждению коагулированных взвесей. При очистке вод с низким содержанием взвешенных частиц и солей расход данного коагулянта значительно ниже по сравнению с классическим сульфатом алюминия. При использовании пентагидроксохлорида алюминия значительно расширяется диапазон оптимальных значений pH очищаемых вод.

Пентагидроксохлориду алюминия характерна более низкая кислотность, поэтому он эффективен при очистке вод с небольшими щелочными резервами. В сравнении с сульфатом алюминия, равноценное количество пентагидроксохлорида алюминия снижает в шесть раз щёлочность воды при взаимодействии с гидрокарбонатом кальция. В пентагидроксохлориде алюминия содержится меньшее количество хлор-ионов, поэтому, по сравнению с сульфатом алюминия, поэтому при его использовании в очищенной воде содержится меньшее количество солей. Кроме того, в обработанной воде заметно снижается содержание остаточного алюминия [37, 40].

Одним из эффективных коагулянтов является пентагидроксохлорид алюминия [40], который характеризуется более высокими количествами водорастворимого алюминия по сравнению с другими коагулянтами, и для его растворов нет необходимости использовать противокоррозионную защиту и нержавеющие стали для сохранения трубопроводов и аппаратуры. Данный коагулянт имеет длительный срок хранения [40].

Для переработки труднооскисляемых и низкосортных алюмосодержащих руд наиболее выгодной является хлорная технология, так как в технологическом процессе предусматривается получение хлорида алюминия, который можно использовать в качестве коагулянта [41].

В работах [42-46] разработаны технологии по получению из различного алюмосодержащего сырья безводного хлорида алюминия. В монографии

Б.Г. Рабовского и А.А. Фурмана [44] проведена систематизация практического опыта и теоретических знаний в данной области.

Для оксидного сырья (природных алюмосодержащих руд или глинозёма) хлорирование проводится только с восстановителем. Восстановителем в данном случае является уголь, также используют глинообразные восстановители - фосген, генераторный газ, окись углерода, из твёрдых – каменноугольный пёк и кокс. В присутствии этих восстановителей процесс хлорирования протекает при температуре от 1000 до 1100°C.

Некоторые исследователи кроме хлора, в качестве хлорирующих агентов предлагают использование четырёххлористого углерода, хлористой серы, хлористого водорода и др. Отмечается, что глинозём вступает в реакцию с хлористым водородом при более высокой температуре, а сама реакция является обратимой. При добавлении в реакционную смесь небольшого количества угля отмечается усиленное образование хлорида алюминия. При смешивании хлорида серы и хлора отмечается увеличение, как восстановительных, так и хлорирующих свойств. Поэтому для протекания данной реакции необходима более низкая температура. Полное взаимодействие четырёххлористого углерода с глинозёмом происходит при температуре 390°C, при этом образуется $AlCl_3$.

Для глинозёма хлорирующими агентами в присутствии алюминиевых руд или углерода могут также являться хлориды железа, натрия и кальция.

В монографии [42] рассмотрены несколько методов по хлорированию алюминия, в частности, хлорирование в кипящем слое (кипящий слой создают инертными материалами, например, песком, или инертными газами).

Здесь же представлены промышленные технологические схемы по производству хлорида алюминия, которые были разработаны советскими, немецкими и американскими специалистами.

В производственных условиях получение хлорида алюминия состоит из нескольких стадий. На первой стадии происходит получение концентрированного оксида углерода в специальных генераторах, в которых каменно-

угольный кокс газифицируют кислородом. На второй стадии проводят приготовление, сушку и прокаливание каолиновых брикетов, основной задачей второй стадии является хлорирование каолиновых брикетов, которое проводят в присутствии оксида углерода газообразным хлором в шахтной печи непрерывного действия.

Хлориды алюминия получают по основной реакции:



Также с хлором в реакцию вступает и оксид кремния по реакции:



Как показано в работе [47], при взаимодействии оксидов алюминия и кремния с хлором отмечается явление взаимного катализа, когда скорость хлорирования смесей выше, чем при хлорировании индивидуальных оксидов. По данным [48, 49], кремнезём и глинозём хлорируются в диапазоне температур от 550 до 800°C в тех же соотношениях, что и в исходном сырье. В литературных источниках представлены противоречивые данные о взаимодействии хлора с оксидами при более высоких температурах. Так, Кочаровский [50], исследуя хлорируемость польских глин, установил, что при температуре выше 900°C выход AlCl_3 падает. Между тем, по данным Кочаровского, подтверждённым многолетней практикой, выход SiCl_4 в температурном интервале от 1000 до 1200°C достигает минимальных значений. Данные противоречия можно объяснить тем, что в работе [50] результаты получены в шахтной печи непрерывного противоточного действия, то есть в условиях вторичной реакции:



В работах [51-59] приводятся результаты исследования по хлорированию различных видов алюмосодержащего сырья. Авторами [51, 52] изучался процесс хлорирования североонежских бокситов, который проводился в кипящем слое. Показано, что в кипящем слое хлорируются все входящие в состав бокситов оксиды. Наиболее легко хлорируемыми являются оксиды железа и титана. Найдены оптимальные условия хлорирования, при которых

степень хлорирования оксидов железа и титана достигает 98%, оксида алюминия – 65%, а оксида кремния – 20-35% [53].

В работе [53] разработана методика селективного хлорирования бокситов в кипящем слое с получением оксида алюминия в диапазоне температур от 800 до 900°C смесью хлора с четырёххлористым кремнием. Хлорирование порошкообразного боксита в кипящем слое с 1% углеродом позволяет при температуре 800°C удалить из него 65% железа, потеряв при этом 8% алюминия (для углинского боксита). В работе изучено хлорирование просяновского каолина ухтинского и североонежского бокситов в фильтрующем слое.

Авторами [55-57] изучен процесс хлорирования минеральной части экибастузских углистых пород. Показано, что при хлорировании данных пород выход оксидов железа и кремния составляет 98-100%, а выход оксида алюминия - 91-96%. Предложено проводить предварительную солянокислотную обработку для предварительного освобождения данного сырья от кремнезёма, либо подавлять процесс хлорирования SiO_2 четырёххлористым кремнием, для разделения оксидов кремния и алюминия.

В работе [58] был проведён цикл исследований по солянокислотному хлорированию углистых пород месторождений Экибастуза. Авторы показали, что при определённых условиях хлорирования оксиды железа можно успешно отогнать на 7%, при этом другие оксиды сырья существенно не затрагиваются.

В работе [59] разработана технология переработки каолиновых глин месторождения штата Джорджия (США) методом карбохлорирования.

В работе [60] разработан метод переработки высококремнистых глинозёмсодержащих руд с получением оксидов железа, включающий термообработку руды в течение 30-60 мин при температуре от 400 до 500°C в атмосфере газообразного хлора. Показано, что в присутствии природного газа повышается выход оксидов железа.

Разработан метод очистки алюминиевых руд от железа, заключающийся в восстановительно-сульфидированном обжиге, хлорировании и возгонке хлористого железа [61].

Авторами [62] представлен разработанный метод селективного низкотемпературного восстановления смеси хлоридов железа и алюминия до металлов. Рекомендуется проводить процесс в потоке инертного газа, содержащего углеводороды, например, метан, а также хлориды железа и алюминия. Процесс восстановления хлоридов рекомендовано проводить на поверхности железа, что способствует повышению селективности восстановления и значительному снижению температуры процесса: AlCl_3 – до 450°C , FeCl_3 – до 350°C . Авторы рекомендуют применять кремний или марганец вместо железа, однако на их поверхностях восстановление хлорида алюминия протекает при более высоких температурах, 950 и 800°C , соответственно.

Х. Сафиев и др. [63-71] изучили разложение нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Республики Таджикистан методом хлорирования с получением оксидов, а также рассмотрели основные термодинамические характеристики процессов, протекающих при хлорировании основных минералов породы нефелиновых сиенитов (нефелин – $\text{Na}_{0,78}\text{K}_{0,22}\text{AlSiO}_4$, альбит – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, микроклин – KAlSi_3O_8 , кальцит – CaCO_3 , гематит – Fe_2O_3 и гётит – $\text{FeO}(\text{OH})$). Данный метод основан на использовании углей, оксида углерода, метана и фосгена и метана в качестве восстановителей. Выявлены следующие вероятные пути протекания процессов:



где: X – газообразный хлор;

M – соответствующий минерал;

ЭX – смесь хлоридов соответствующих элементов в составе минералов.

Для кальцита и гематита во всём интервале исследованных температур термодинамически вероятно протекание процесса хлорирования по схемам (1.9), (1.11) и (1.12) и о схеме (1.10) только для кальцита при температуре 670 К ниже, а для гётита по схеме (1.11) при температуре выше 1100 К.

Исходя из замечаний, можно предположить, что полевые шпаты и гематит более эффективно хлорируются при использовании угля в качестве восстановителя, а при хлорировании кальцита рациональнее использовать метан в качестве восстановителя. Хлорирование минералов в присутствии восстановителя – оксида углерода в исследуемом интервале температур термодинамически невозможно, а при использовании в качестве восстановителя фосгена все минералы, кроме гётита, должны одинаково энергично хлорироваться.

Проведённые исследования [64, 65] показали возможность селективного разложения нефелиновых сиенитов Турпи методом хлорирования, с получением смеси хлоридов заданного состава в зависимости от поставленной цели. При хлорировании нефелиновых сиенитов в присутствии угля, авторами работ [63] достигнуты достаточно высокие степени превращения оксида алюминия в хлорид, но при этом в хлориды переходят также оксиды кремния, кальция, калия, натрия и железа.

Авторами работы [66] разработан метод хлорирования нефелиновых сиенитов в атмосфере метана, состоящий из двух стадий. На первой стадии в определённых условиях хлорируются железосодержащие минералы для обезжелезования сырья, а вторая стадия состоит из хлорирования алюминийсодержащих минералов. На второй стадии получают смесь хлоридов, являющихся хорошим электролитом для производства алюминия и хлоридных расплавов.

Существует несколько вариантов ведения процесса хлорного разложения указанных минералов с различными исходными и конечными продуктами. Расчёты температур начала протекания реакции (T_n), изменений энергии

Гиббса (ΔG) и логарифма константы равновесия ($\lg K$) были проведены с помощью компьютерной программы [65].

В работах [72-77] изучены химические основы хлорного метода переработки алюмосиликатных руд Таджикистана, предложены рациональные условия протекания хлорного процесса, а также разработаны принципиальные технологические схемы получения алюмосодержащих коагулянтов.

Таким образом, высокая способность хлора вступать в химические реакции, а также способность хлоридов взаимодействовать с другими соединениями, позволяют выделять ценные компоненты из перерабатываемого сырья, в том числе, хлорид алюминия – коагулянт для очистки воды.

1.3. Железосодержащие коагулянты

Железосодержащие коагулянты используются для определённых сред ($\text{pH}=4-8$).

Из солей железа в качестве коагулянтов наиболее часто используют хлорид железа (III) и сульфаты железа. Также часто используют железосодержащие коагулянты, которые получают методами анодного растворения железа в растворах серной кислоты и хлорида натрия, а также хлорированием в воде железных стружек.

Соли железа проявляют более сильные коагулирующие свойства в диапазоне pH от 3,5 до 6,5 или от 8,0 до 11,0. При значениях pH от 3,5 до 5,0 отмечается лучшее обесцвечивание воды. В работе [78] показано, что при очистке стоков, а также жёстких мутных вод с высокими показателями pH предпочтительнее использовать соли железа. Соли железа хорошо устраняют привкусы и запахи воды, в которых присутствует сероводород, окисляют органические соединения, удаляют соединения меди, марганца, мышьяка и др.

Соли железа, в отличие от солей алюминия, чаще применяются для очистки воды, имеющей более разнообразный солевой состав и более широ-

кий диапазон pH, они лучше очищают воду при низких температурах, коагулянты на основе солей железа образуют более прочные хлопья [37].

Методы получения коагулянтов на основе солей железа, разрабатываемые в настоящее время, направлены в основном на утилизацию сточных вод химических и металлургических предприятий. Наиболее распространённым отходом данных производств является сульфат железа (II) – $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В работах [79- 82] рассмотрено выделение из травильных растворов кристаллического железного купороса. Сущность метода заключается в охлаждении травильных растворов до температуры 20-25°C.

Сульфат железа (III) получают серноокислотным разложением пиритного огарка, содержание оксида железа в котором составляет около 73%. Температура процесса и концентрация серной кислоты оказывают наибольшее влияние на извлечение железа. Максимальное извлечение в раствор железа происходит при увеличении температуры процесса до 140°C и концентрации H_2SO_4 45%, или увеличении температуры до 160°C и концентрации H_2SO_4 30%.

В работе [81] основной сульфат железа (III) синтезировали взаимодействием раствора сульфата железа с свежесажённым гидроксидом железа (III). Степень разложения гидроксида железа увеличивается с возрастанием температуры в диапазоне от 25 до 70°C, а молярное соотношение $\text{SO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ в растворе, соответственно, уменьшается.

1.4. Смешанные коагулянты

Использование для очистки воды смешанных коагулянтов, представляющих собой смесь солей железа и алюминия, показало высокую эффективность. При использовании смешанных коагулянтов область оптимальных значений pH значительно расширяется за счёт образования различных продуктов гидролиза, имеющих разнообразные физико-химические свойства.

При добавлении смешанных коагулянтов в воду, имеющую низкие температуры, оксиды железа не выпадают в осадок, так как хлопья образуются и осаждаются еще до прохождения фильтров. Значительно снижается нагрузка на фильтры, так как происходит более равномерное осаждение хлопьев и в отстойниках отмечается более полное осветление воды, чем при использовании отдельных коагулянтов, что существенно снижает нагрузку на фильтры.

При использовании смешанного коагулянта при температуре воды 20°C наблюдается такой эффект очистки, как при использовании сульфата алюминия при 80°C и сульфата железа при 50°C [83].

При переработке алюминиевого высококремнистого сырья кислотными методами показано, что наиболее эффективными являются способы разложения сырья серной кислотой. По сравнению с другими кислотами серная кислота является наиболее дешёвой, менее агрессивной и имеет более низкую упругость паров. Сущность сернокислотных способов заключается в том, что предварительно обожжённую или сырую алюминиевую руду обрабатывают серной кислотой или её солями.

В работах [83-91] подробно изучено кислотное разложение нефелиновых сиенитов минеральными кислотами с целью получения смешанных коагулянтов. При разложении нефелиновых сиенитов месторождения Турпи сернокислотным методом определены рациональные параметры разложения спёков, обеспечивающие максимальное извлечение полезных компонентов: температура – 160-200°C; время процесса – 1,5-2 часа; концентрация серной кислоты – 50-70%; дозировка кислоты – 130-150%; температура выщелачивания спёков – 70-80°C; отношение Ж:Т = 1,5:1; длительность выщелачивания – 15-30 мин. Предварительная механическая активация нефелиновых сиенитов, содержащих около 26 мас% нефелина и 60 мас% высококремниевых минералов (альбит, микроклин, ортоклаз), показала, что в раствор переходят, соответственно, натрий - 100 мас%, калий - 92,0 мас% и алюминий - 91,0 мас%; при этом кремний выпадает в осадок в виде гидросиликагеля.

В работе [92] приведены результаты изучения физико-химических свойств исходных нефелиновых сиенитов и продуктов их соляно- и серно-кислотными способами, полученные силикатными, кристаллооптическим, дифференциально-термическим и рентгенофазовым анализами. Получены смешанные коагулянты в опытно-промышленном масштабе на ПУ «Душанбеводоканал» и внедрены на научно-производственном предприятии «Падида» г. Душанбе.

Авторами [91-94] изучалось влияние физико-химических факторов на сернокислотное разложение нефелиновых сиенитов серной кислотой. А также изучено солянокислотное разложения твёрдого остатка, полученного после обработки руды серной кислотой. Разработан двухстадийный кислотный способ разложения нефелиновых сиенитов с получением полезных продуктов - полевошпатовых материалов, хлоридов железа и алюминия, сульфатов кальция, калия и натрия. Определены рациональные параметры разложения нефелиновых сиенитов серной кислотой, учитывающие составы получаемых продуктов.

Авторами работ [95-103] изучено кислотное разложение сиаллитов и каолиновых глин. Физико-химические свойства исходных сиаллитов и каолиновых глин, а также продуктов их кислотного разложения изучены ИК-спектрометрическим, дифференциально-термическим и рентгенофазовым методами анализа. Показано, что при предварительной термообработке сырья в температурном диапазоне от 600 до 900°C происходит аморфизация структур минералов, входящих в состав каолинов и сиаллитов. При этом кристаллические решётки каркасных силикатов сохраняются. Найдены оптимальные условия процесса солянокислотного разложения каолинового сырья: концентрация HCl – 20 мас%, температура разложения – от 80 до 98°C; продолжительность – 30 мин. В оптимальных условиях максимальная степень извлечения ценных компонентов составляет: для сиаллитов: Al₂O₃ – 4,15%, Fe₂O₃ – 98,3%; для каолиновых глин - Al₂O₃ – 8,2%, Fe₂O₃ – 25,1%.

Кислотные методы переработки алюмосиликатных руд дают возможность непосредственно получать смешанные коагулянты.

Особые характеристики смешанных коагулянтов дают возможность глубокой очистки вод от примесей. Смешанный коагулянт позволяет максимизировать качество воды при минимизации времени отстаивания и исключить перенос частиц.

1.5. Некоторые аспекты очистки вод при помощи углей

Изучение процессов с применением активированных углей (адсорбентов), которые эффективно извлекают из воды органические соединения, тяжёлые металлы, является актуальной задачей.

Использование угля для очистки воды человечество использует сотни лет, поскольку этот способ был и остаётся одним из самых простых и действенных [104-117].

Обычно из скорлупы кокоса, абрикоса, ореха и др. путём термической обработки получают активированный уголь и засыпают в фильтр. Такие фильтры эффективно работают, когда в поступающей жидкости содержится не более 10 мг/л посторонних частиц и взвесей [118].

В качестве местных сырьевых материалов для очистки вод можно использовать скорлупу урюка, грецкого ореха, шишки арчи и сосны после термической обработки [119]. Для очистки вод, содержащих радионуклиды, обычно используют катиониты или аниониты [120]. В последние годы для очистки вод от тяжёлых металлов и радионуклидов широко применяются термически обработанные сорбенты на основе скорлупы урюка, ореха, шишек арчи и сосны [121].

Нужное количество термически обработанной скорлупы растительного происхождения помещают в сорбционные аппараты и пропускают через них определённые объёмы содержащих радионуклиды растворов [122].

В литературе [117, 119, 123] подробно описаны различные марки активированных углей для очистки вод. Активированные угли способны эффективно адсорбировать растворённые в воде органические соединения.

1.6. Получение материалов для очистки вод на основе оксида алюминия

В качестве адсорбента в промышленности широко используют оксид алюминия. Оксид алюминия также нашёл применение в качестве осушителя газовых потоков, поскольку оксиды алюминия обладают хорошей способностью вступать в химические взаимодействия с полярными веществами, например водой. Оксиды алюминия, содержащие крупные, транспортные поры, используют для осушения газов от капельной влаги. Такие оксиды являются более термостойкими. Тонкопористые сорта оксида алюминия применяют для осушения не содержащих капельную влагу газов [124].

Для материалов на основе оксида алюминия характерна высокая механическая прочность. Данные материалы используются в качестве сорбентов для очистки биологических жидкостей от органических веществ, низко- и среднемолекулярных токсинов [125].

Сорбенты на основе аморфного гидроксида алюминия обладают способностью сорбировать бактериальные клетки и органические вещества из водных растворов.

Поверхность оксида алюминия, модифицированного углеродом, состоит из гидрофобных и гидрофильных участков, на которых происходит связывание биологических макромолекул, что позволяет применять такой оксид алюминия в различных отраслях промышленности и медицины [125].

Активный оксид алюминия для очистки воды от фтора и других материалов описан в работе [124]. Этот сорбент на основе активированного оксида алюминия, разработан специально для очистки воды, в том числе питье-

вой, от фторидов мышьяка, меди, цинка, свинца, фосфатов, нитратов, селена, хрома, ртути, кадмия и кремния.

Содержание данных примесей в воде, особенно в питьевой, строго лимитируется и не может превышать установленные уровни ПДК. Так, например, фтор является полезным веществом для здоровья зубов человека в концентрациях 0,6-1,0 мг/л, а вот при 1,5 мг/л и более может стать причиной появления тёмных пятен на зубах и болезни флюороз (болезнь, обусловленная избыточным фтором в организме), которая в дальнейшем может привести к потере зубов, поражению желудочно-кишечного тракта, снижению подвижности суставов, вызвать заболевания скелета и костной структуры человека, и в худшем случае, привести к остеогенной саркоме (рак костей). Фтор в воде содержится в виде фторидов - растворённых в воде неорганических и органических веществ, содержащих отрицательно заряженные ионы фтора. Подземная вода с повышенным содержанием фтора характерна для многих регионов, где люди страдают крошением зубов целыми поколениями, особенно это опасно для детей младшего возраста (до 7 лет), так как у них кости и корни зубов только формируются.

Наличие доступной и пригодной для питья воды – это глобальная мировая проблема. Требования к содержанию фторидов и мышьяка в питьевой воде, а также требования к защите окружающей среды существенно расширили применение адсорбентов на основе активированного оксида алюминия. Применение активного оксида алюминия считается лучшей технологией для удаления фторидов и мышьяка из воды, так как этот сорбент является наиболее ёмким по поглотительной способности, обладает наилучшей селективностью по отношению к фтору и мышьяку, является дешёвым и простым в производстве [124].

1.7. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы

Как показал анализ литературных источников, в настоящее время запасы высококачественных бокситов - основное сырьё для получения коагулянтов, ограничены, поэтому на сегодняшний день перспективными в плане получения коагулянтов являются алюминиевые руды. Есть необходимость в разработке новых технологических основ переработки этих руд, включающих нефелиновые сиениты, бентонитовые глины, каолины, цеолиты и др.

Известны различные методы переработки алюминиевых руд - каолиновых глин и нефелиновых сиенитов, однако отсутствуют экономически выгодные и всесторонне эффективные технологии переработки этих руд с целью получения смешанных коагулянтов. Ранее известные методы нуждаются в доработке и усовершенствовании, направленных на получение коагулянтов, кроме того, многие методы являются технологически сложными и не обеспечивающими комплексную переработку алюминиевых руд. Многие методы не решают вопросов: коагулирующего действия полученных растворов; разделения щелочных и щелочноземельных металлов от соединений железа и алюминия; сложности обескремнивания растворов; отделения кремнезёмистого остатка от получаемых продуктов; эффективной кристаллизации из маточных растворов солей; сложности технологических схем; большие материальные потоки и затраты на оборудование.

В настоящее время в мировом масштабе усиливаются работы, направленные на усовершенствование уже известных методов, а также на исследование и разработку новых эффективных методов по переработке алюминиевых низкокачественных руд.

Перспективными рудами в Таджикистане для получения коагулянтов является алюмосиликатное сырьё: нефелиновые сиениты, каолины, цеолиты и бентонитовые глины, которые могут перерабатываться, наряду с коагулянтами, на строительные и полевошпатовые материалы, жидкое стекло, поташ,

соду, глинозём, удобрения, различные наполнители, железоксидные пигменты и др. Поэтому, рациональные комплексные технологии промышленного освоения алюминиевых низкокачественных руд являются выгодными.

В Республике Таджикистан в настоящее время У.М. Мирсаидовым, Х. Сафиевым и др. [72, 92] изучаются вопросы переработки алюминиевых высококремнистых руд. Проводятся циклы работ по исследованию и разработке эффективных методов переработки данных руд, в которых решены задачи технологического и научного характера переработки руд.

Таким образом, анализ литературных источников показал целесообразность переработки алюминиевых низкокачественных руд щелочными и кислотными методами.

Следовательно, усовершенствование имеющихся и разработка усовершенствованных рациональных методов по переработке алюминиевых низкокачественных руд является актуальной задачей, решению которой посвящена данная диссертационная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глава 2. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

2.1. Краткая характеристика алюмосиликатных руд Таджикистана

Установлено, что в кристаллических структурах алюмосиликатных руд Таджикистана, наряду с кремнекислородными тетраэдрами SiO_4 , присутствуют и алюмокислородные – AlO_4 . Алюмо- и кремнекислородные тетраэдры, связанные между собой общими атомами кислорода, формируют либо трёхмерный каркас, либо плоские сетки, одинарные или двойные цепочки и значительно реже – кольца.

Обычно в алюмосиликатных рудах соотношение $\text{Al}:\text{Si}$ составляет не более 1:3.

В таблице 2.1 приведён химический состав алюмосиликатных руд.

Таблица 2.1 - Химический состав алюмосодержащих руд Таджикистана

Месторождение	Компоненты, мас%								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mg	CaO	Na_2O	K_2O	FeO	П.п.п.
Нефелиновые сиениты месторождения Турпи	53,0	22,4	6,4	-	2,5	6,5	6,6	-	2,6
Каолиновые глины месторождения Миёнаду	55,9	20,1	6,0	-	0,6	0,8	1,7	1,72	9,6
Цеолиты Дарвазского месторождения	58,3	17,93	4,70	-	3,6	4,66	1,07	1,62	7,9
Бентониты Каратагского месторождения	42,0	12,3	3,71	1,7	10,9	0,3	1,4	1,81	23,1

Как видно из таблицы 2.1, содержание основных компонентов для нефелиновых сиенитов и каолиновых глин составляет: Al_2O_3 - более 20% и оксида железа – более 6%.

Для бентонитов и цеолитов содержание основных компонентов ниже, но достаточно для получения алюможелезосодержащих смешанных коагулянтов.

На рисунке 2.1 приведён состав полезных компонентов алюмосиликатных руд, используемых в данной работе.

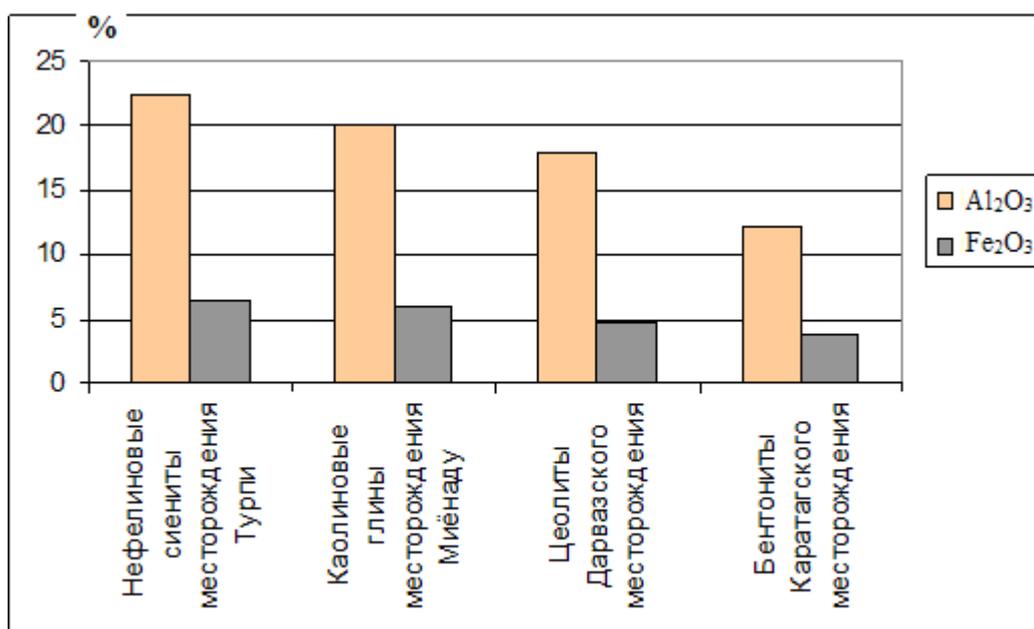


Рисунок 2.1 – Состав полезных компонентов (оксидов алюминия и железа) алюмосиликатных руд.

Как показало изучение минералогического состава нефелиновых сиенитов месторождения Турпи, они представляют собой полиминеральное сырьё. Их состав представлен различными природными минералами, основными из которых являются: нефелин, кальцит, биотит, микроклин (ортоклаз) и альбит. Для изучения минералогического состава нефелинов месторождения Турпи использовали кристаллооптический метод анализа. Результаты изучения минералогического состава нефелинов приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Минералогический состав нефелиновых сиенитов

Минералы	Формула минералов	Содержание в руде, %
Нефелин	$(\text{Na},\text{K})_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	20,5
Альбит	$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	4,1
Микроклин Ортоклаз	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	64,7
Биотит		

Нефелины являются серыми среднезернистыми минерала с чёрными вкраплениями. Микроскопическое исследование основных породообразующих минералов нефелина - калиевых шпатов – показало наличие в теле нефелина неправильной формы мелких и крупных зёрен. Зёрна, в основном представлены калишпатами, реже встречаются зёрна альбита, с полисинтетическими, чётко выраженными двойниками, которые имеют в основном таблетчатый вид, и отличаются от калишпатов более высокими значениями преломления.

Нефелин представляет собой одноосные мелкие зёрна таблетчатого вида, спайность несовершенная, угасание прямое. Биотит – зёрна призматического неправильного вида, спайность или присутствует, или отсутствует, а кальцит – зёрна неправильного вида, спайность ромбическая, двойники по спайности.

Минералогический состав бентонитов. Основной минерал бентонитов - монтмориллонит. В природе встречаются его разновидности, значительно различающиеся по составу, не только за счёт поглощённых катионов, но и за счёт замещения алюминия разными ионами с соответствующим усложнением кристаллической решётки. В зависимости от преобладающих структурных катионов, монтмориллониты подразделяются на глинозёмистые $(\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}\cdot n\text{H}_2\text{O})$, нонтронитовые (железистые) - $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot 4\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и сапонитовые (магнезиальные) - $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})\cdot 4\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, между которыми наблюдается большое количество

переходных форм. Содержание воды в них колеблется от 4 до 8 молекул и соответственно изменяется химический состав.

Бентонитовые глины разных месторождений, наряду с главными породообразующими минералами монтмориллонитовой группы, в переменных количествах содержат включения других глинистых минералов, полевых шпатов, гидроксидов железа, карбонатов, сульфатов, минералов кремнезёма, уцелевших от разложения материнских пород разных силикатов, а также рудных минералов, органического вещества.

Для изучения качественного и количественного состава бентонитовых глин месторождений Шаршар и Оксу были отобраны 13 образцов, в которых химический состав был определён кристаллооптическим методом анализа. Результаты исследования представлены в таблице 2.3.

Примеси каолинита и полевых шпатов могут в значительной степени снижать полезные свойства бентонитов, а при больших содержаниях их становится невозможным использование бентонитов в отдельных отраслях промышленности.

2.2. Методика химического и физико-химического анализа алюмосиликатных руд и коагулянта

Методика химического анализа нами усовершенствована применительно к алюмосиликатным рудам. Были использованы следующие методы анализа: весовой, перманганато- и комплексонометрия, пламенная фотометрия.

В исходном сырье и конечных продуктах содержание полезных компонентов определяли комплексонометрическим и весовым способами [100].

Щелочные металлы определяли методом пламенной фотометрии [103].

Хлор определяли аргентометрическим методом по Фольгарду [100].

Таблица 2.3 – Химический состав бентонитовых глин, %

№ п/п	№ образца	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Влажность	CO ₂	SO ₃	P ₂ O 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	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	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	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

Установка, на которой проводились процессы кислотной обработки, состоит из реактора для выщелачивания с термостатом и магнитной мешалкой. Методика работы следующая: определённая навеска помещалась в реактор, туда же добавлялась отработанная серная кислота из стехиометрического расчёта содержания легковскрываемых минералов содержащих алюминий, железо, натрий, калий и кальций в руде. После окончания обработки полученная пульпа фильтровалась. Из фильтрата отбиралась проба для определения составляющих компонентов. Сухой остаток подвергался солянокислотному разложению. Солянокислая пульпа фильтровалась с разделением твёрдых осадков от раствора хлоридов алюминия и железа.

Содержание алюминия и железа определяли комплексонометрическим методом с применением натриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты (ЭДТ) – трилоном Б.

Методика определения алюминия следующая: из мерной колбы отбирали аликвотную часть (25 мл) анализируемого раствора, помещали в коническую колбу ёмкостью 500 мл. Приливали 15 мл 0,1н раствора трилона Б. Добавляли 60 мл дистиллированной воды и 2-3 капли фенолфталеина. Раствор нейтрализовали аммиаком до слабозименовой окраски, который устраняли осторожным добавлением соляной кислоты (1:1).

К обесцвеченному раствору добавляли 20 мл ацетатного буферного раствора, 5 капель индикатора ксилового оранжевого. Избыток трилона Б титровали 0,1н раствором $Zn(NO_3)_2$ до перехода окраски от желтой в розовую. К оттитрованному раствору прибавляли 40 мл 4% раствора NaF и кипятили 2-3 мин. При этом розовая окраска переходит в жёлтую. Раствор охлаждали, добавляли 5 капель ксилового оранжевого и титровали 0,1н раствором $Zn(NO_3)_2$ до розовой окраски. Объем израсходованного нитрата цинка фиксировался. Содержание оксида алюминия определяли по формуле:

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

где: T - титр Zn^{2+}/Al_2O_3 ,

V - израсходованное количество $Zn(NO_3)_2$ на обратное титрование;

P - разведение;

H - навеска.

Содержание железа в растворе определяли по следующей методике: отбирали пипеткой 25 мл анализируемого раствора в коническую колбу емкостью 500 мл, с целью окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} добавляли несколько капель азотной кислоты и нагревали до кипения. Раствор охлаждали, разбавляли до 100 мл водой и нейтрализовали кислоту аммиаком до изменения окраски бумаги конго в сиреневый цвет. Добавляли 3 капли сульфосалициловой кислоты и медленно титровали трилоном Б до исчезновения бледно-розовой окраски раствора. Содержание оксида железа вычисляли по формуле:

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

где: T - титр трилона Б по Fe_2O_3 ;

V - количество трилона Б, пошедшего на титрование;

P - разведение;

H - навеска.

Содержание Na, K и Ca в остатке определяли по общеизвестному пламенно-фотометрическому методу с помощью ПФМ-1 и рассчитывали их содержание по калибровочному графику.

Пламенная фотометрия

Методом пламенной фотометрии (ПФМ) определялось содержание калия и натрия в образцах исследуемых руд [103]. При помощи светового интерференциального фильтра для натрия регистрировалась максимально сильная линия спектра. Затем в координатах строилась градуировочная кривая, показывающая интенсивность излучения в стандартных образцах, по которым далее вычислялось содержание натрия по формуле:

$$\%Na = \frac{c \cdot v \cdot 100}{a \cdot 1000},$$

где: а – навеска вещества, г;

v - разведение;

c – содержание натрия в навеске, г.

Определение остаточного алюминия в питьевой, природной и нормативно-очищенной сточной водах

Данная методика является визуально-колориметрической, она заключается в реакции взаимодействия алюминонона с катионом алюминия (Al^{3+}), в результате чего образуется комплексное соединение красно-оранжевого цвета. Протекание реакции происходит в присутствии сульфата аммония при рН=4,5.

Данная методика по определению содержания алюминия в воде соответствует ГОСТу 18165-72. В анализируемой воде содержание алюминия определяется по окрашиванию пробы и сравнивается визуально с окраской контрольных образцов [100].

Для повышения точности анализа в лабораторных условиях для определения оптических плотностей окрашенных проб применяют фотоэлектроколориметр «Экотест-2020», определение содержания алюминия проводится при длине волны светодиода, равной 525 нм. В этом случае содержание алюминия определяется по градуировочным характеристикам. Данный метод является специфическим и применяется для определения содержания алюминия в питьевой воде и поверхностных водах.

Анализ является очень чувствительным к другим химическим веществам и соединениям, которые затрудняют его проведение: это полифосфаты (в концентрациях более 0,2 мг/л), фториды (в концентрациях более 0,3 мг/л), а также хлор-ионы и окисное железо (Fe^{+3}). При содержании в воде хлора и окисного железа в концентрациях до 0,5 мг/л их действие ослабляют введением в пробы воды аскорбиновой кислоты.

Содержание активного хлора в пробах воды в концентрациях более 0,5 мг/л нейтрализуют, вводя в исследуемую пробу воды эквивалентное количество раствора серноватистокислого натрия.

Содержание полифосфатов и фторидов в пробах воды нейтрализуют, выпаривая пробы воды с определенными количествами серной кислоты.

При выполнении анализов достоверность определяется:

- 1) точностью отбора проб;
- 2) качеством растворов, которые способны менять свои свойства при длительном воздействии солнечных лучей, или при хранении растворов свыше гарантийного срока;
- 3) учетом влияния всех посторонних примесей, присутствующих в анализируемых пробах воды;
- 4) ухудшением качества проб воды при внесении посторонних загрязнений, хранении проб в теплых местах или в негерметичной посуде, ошибками при визуальном или приборном колориметрировании и др.

Технические характеристики

Возможный диапазон концентраций алюминия, определяемых в воде - 0,5-6,0 мг/л и выше. Если содержание алюминия в пробах выше 6,0 мг/л, проводят разбавление пробы определенным количеством дистиллированной воды в соответствии с контрольной шкалой. В дальнейшем коэффициент разбавления необходимо учитывать при расчетах.

Для визуально-колориметрических определений алюминия контрольная шкала градуирована для концентраций Al^{3+} (мг/л): 0; 0,5; 2,0; 6,0.

Рабочими условиями, при которых возможно использовать тест-комплект, являются следующие:

- 1) температура воздуха - 10-35 °С;
- 2) температура анализируемой воды – 10-35 °С;
- 3) атмосферное давление и относительная влажность воздуха не регламентируются.

Определение массовой доли оксида алюминия в сульфате алюминия

Данные определения проводятся в соответствии с ГОСТ 12966-85 «Алюминия сульфат технический очищенный», с изменениями, который могут быть использованы для определения показателей этого коагулирующего реагента, в состав которого входит хлорид алюминия (ГОСТ 3759-75 «Алюминий хлористый 6-водный»).

В данном ГОСТе указываются методики лабораторных анализов, проводимых для определения основных характеристик реактива хлористого шестиводного алюминия. При этом содержание хлористого алюминия в реактиве определяется через количество Al^{+3} , в соответствии с ГОСТ 10398-76 «Комплексометрический метод определения содержания основного вещества». Описанная в этом стандарте методика основывается на образовании малодиссоциированных комплексных соединений Al^{+3} с ди- Na -ЭДТА, или Трилон Б, в молярном соотношении 1:1 и предусматривает прямое и обратное комплексометрическое титрование. В нем указывается, что определение проводится по подкисленному раствору коагулянта, содержащего 40-43 мг алюминия. В ГОСТе 12966-85 «Алюминия сульфат технический очищенный» методика определения оксида алюминия основывается также на переводе алюминия в трехвалентную форму и титровании избытка трилона Б, не пошедшего на образование алюмокомплексов.

То есть, все методы анализа определяют количество связанных комплексы атомов трехвалентного алюминия. Поэтому для определения процентного содержания оксида алюминия в любом из алюмосодержащих коагулянтов следует использовать методику, описанную в ГОСТ 12966-85, определяющем метод анализа для соли алюминия, имеющей техническую чистоту.

В соответствии с ней, берется навеска реагента для приготовления определяемого раствора.

Для сульфата алюминия она составляет 25 г.

Объем полиалюминия хлорида марки РАХ-18, который нужно взять для разбавления, определяется как 10 г, умноженный на плотность 40% раствора, которая по паспортным данным составляет $1390 \pm 50 \text{ кг/м}^3$, то есть 13,9 мл.

Так как раствор алюмината натрия отличается высокой основностью, имеет практически сходные данные по содержанию активного вещества и плотность, составляющую $1450 \pm 50 \text{ кг/м}^3$, то его объем, необходимый для приготовления рабочего раствора для анализа, также должен составлять, соответственно плотности, 14,5 мл.

Приготовление титруемого раствора производится в мерной колбе (ГОСТ 1770), ёмкостью 250 мл, куда помещается навеска или доза исследуемого реагента, затем в неё добавляется от 70 до 100 мл дистиллированной воды, нагретой до $60-70^\circ\text{C}$, тщательно перемешивается, и доводится до полного объема 250 мл.

Для титрования пипеткой (ГОСТ 29169) отбирается 10 мл приготовленного раствора и помещается в коническую колбу для титрования ёмкостью 250 мл. Затем этот раствор подкисляется серной кислотой, с использованием индикатора метилового оранжевого, до тех пор окраска не изменится из жёлтой в розовую. Подкисление раствора навески, или объемной дозы коагулянта, в составе которого содержится алюминий, необходимо для его перевода в ионы трехвалентного алюминия, который связывается в комплексные соединения трилоном Б, и проводится добавлением серной кислоты. В качестве индикатора в этом процессе используется 0,1% метиловый оранжевый, приготовленный по ГОСТу 4919.1. Подкисление проводится до перехода жёлтой окраски в розовую. После этого к пробе добавляется 25 или 35 мл трилона Б, концентрации 0,05 моль/л, приготовленный в соответствии с ГОСТ 10652 и установленной молярностью по ГОСТ 10398. Затем этот раствор нейтрализуется раствором аммиака, разбавленного дистиллированной водой в соотношении один к трем, до перехода окраски в желтый цвет. После этого проба подвергается кипячению в течение двух-трех ми-

нут, охлаждается до комнатной температуры. Благодаря этому, весь трехвалентный алюминий, находящийся в растворе, образует комплексное соединение с трилоном Б.

В случае, если раствор становится мутным после добавления серной кислоты, что указывает на неполное разрушение гидроксильных алюминиевых комплексов, проводится кипячение пробы. Если же раствор мутнеет после добавления аммиака, то это свидетельствует о недостаточном количестве трилона Б, необходимого для связывания ионов трехвалентного алюминия, или о неполном протекании реакции комплексобразования.

Затем в охлажденную пробу вводится буферный раствор в количестве 10 мл, имеющий $\text{pH}=6$, приготовленный в соответствии с ГОСТ 10398 и состоящий из растворенного в воде трехводного уксуснокислого натрия с добавлением концентрированной уксусной кислоты.

В качестве индикатора в титруемой пробе используется 0,5% ксиленоловый оранжевый, вводимый в количестве четырех капель. Титруется подготовленная проба раствором азотнокислого, или сернокислого цинка, приготовленного по ГОСТ 10398, до перехода окраски из желтой в розово-фиолетовую. Процесс титрования должен проводиться в медленном темпе, с интенсивным перемешиванием титруемого раствора. При этом определяется избыток трилона Б, оставшийся не связанным ионами трехвалентного алюминия. Одновременно титруется «холостая» проба, с использованием тех же реактивов, но без добавления раствора исследуемого коагулянта.

По разнице объемов сернокислого, или азотнокислого цинка определяется объем связанного алюминия трилоном Б. При этом масса оксида алюминия, соответствующая одному миллилитру раствора трилона Б, равна 0,002549 мг, объем исследуемой пробы составляет 10 мл, а объем исходного раствора – 250 мл. Эти данные, а также масса навески коагулянта, используемые в простейшей пропорции, позволяют рассчитать процентное содер-

жание оксида алюминия в проверяемом на соответствие химическом реагенте.

Контроль точности анализа

Точность анализа контролируется тестированием свежеприготовленным раствором алюмоаммонийных или алюмокалиевых квасцов (по катиону Al^{3+}) в концентрациях, согласно образцам контрольной шкалы, рН поддерживается в интервале 4,5-4,6 с добавлением сульфата аммония. Подготовка контрольных растворов осуществляется в лабораторных условиях весовым методом согласно ГОСТ 18165.

В колориметрическую, пробирку с притертой пробкой вместимостью 20 мл и отметкой на 10 отбирают 10 мл воды, прибавляют две капли концентрированной соляной кислоты и 5-7 мг аскорбиновой кислоты. Раствор встряхивают, через 1 мин прибавляют одну каплю 1% раствора фенолфталеина и нейтрализуют 5% раствором аммиака, добавляя по каплям аммиак до розового окрашивания раствора. Далее добавляют в раствор 0,5 мл 3 н раствора уксуснокислого аммония, 0,4 мл 1 н раствора HCl и 0,5 мл 0,05% раствора алюминона. Через 30 мин сравнивают окраску с серией стандартных растворов, приготовленных одновременно и в тех же условиях. Шкалу стандартных растворов готовят с содержанием 0,0; 0,0005; 0,001; 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,01 мг Al в 10 мл, используя рабочий стандартный раствор с содержанием 0,001 мг Al в 1 мл, что соответствует содержанию алюминия 0,0; 0,05; 1,0 мг/л.

Сравнение окраски испытуемого, раствора допускается проводить фотометрически. Оптическую плотность растворов определяют при длине волны $\lambda=525$ нм, с зеленым светофильтром в кювете с толщиной рабочего слоя 30 мм.

Обработка результатов

Содержание алюминия (X) в мг/л рассчитывают по следующей формуле:

$$x = \frac{C \cdot 100}{V},$$

где: C - найденная по калибровочному графику концентрация алюминия, мг/л;

V - объем пробы, мл.

При концентрации в воде алюминия в пределах от 0,1 до 0,4 мг/л, расхождение результатов в нескольких параллельных опытах не должно превышать 0,02 мг/л; при более высоких концентрациях алюминия - 0,05 мг/л.

Титриметрическое определение концентрации сульфатов в воде

Сульфат-ионы осаждаются хлоридом бария, затем избыток ионов бария титруется раствором трилона Б.

В коническую колбу вместимостью 100 см³ помещают пробу анализируемой воды в количестве 20 см³, приливают пипеткой 1 см³ раствора соляной кислоты, добавляют 15 см³ раствора хлорида бария, небольшим количеством воды омывают стенки колбы и помещают на электроплитку. Кипятят раствор в течение 5-7 мин, затем охлаждают и раствором гидроксид натрия нейтрализуют пробу до значения pH=4, проверяя универсальной индикаторной бумагой.

К полученному раствору с осадком сульфата бария прибавляют 5 см³ буферной смеси, около 0,1 г сухой индикаторной смеси и медленно, при постоянном перемешивании, титруют раствором трилона Б до перехода фиолетовой окраски раствора в чисто-синюю.

Содержание сульфатов в воде (мг/дм³) вычисляют по формуле:

$$X = V_1 \cdot 0.02 \cdot 48 \cdot 1000 / V,$$

где: V_1 - количество раствора трилона Б концентрации точно 0.02 г-экв./дм³, пошедшего на титрование осажденной пробы, см³;

V - объем пробы, взятый для анализа, см³;

48 - эквивалентная масса сульфат-иона.

Фотометрический метод определения мутности

Мутность воды в пробах определяют в течение 24 ч после отбора проб.

Для консервации проб необходимо добавить в них 3-4 мл хлороформа на 1 л воды.

Далее определяют фотометрическим методом мутность воды сравнением проб исследуемой воды со стандартными суспензиями [101].

Подготовка к испытанию

Приготовление стандартных суспензий производится из трепела или каолина.

Приготовление основной стандартной суспензии из каолина

Каолин просеивают через шелковое сито с диаметром отверстий 0,1 мм.

25-30 г каолина хорошо взбалтывают с 3-4 л дистиллированной воды и оставляют стоять 24 ч. Через 24 ч сифоном, не взмучивая осадка, отбирают среднюю неосветлившуюся часть жидкости. К оставшейся части вновь приливают воду, сильно взбалтывают, снова оставляют в покое на 24 ч и вновь отбирают среднюю неосветлившуюся часть. Так повторяют до тех пор, пока не накопится достаточное количество суспензии с неосаждающейся мутью в течение 3 суток. Затем удаляют жидкость над осадком, как содержащую слишком мелкие частицы.

Из полученного осадка готовят основную стандартную суспензию так, чтобы в 1 л её содержалось 100 мг взвеси каолина.

Основную стандартную суспензию консервируют сулемой (1 мл насыщенного раствора сулемы на 1 л суспензии) и проверяют концентрацию путём взвешивания до постоянной массы.

Для проверки концентрации отбирают 250 мл суспензии, фильтруют через промытый беззольный фильтр, осадок промывают, высушивают и прокаливают до постоянной массы.

Полученная таким образом суспензия и консервированная сулемой хранится несколько месяцев.

Приготовление рабочих стандартных суспензий

Стандартные суспензии для определения мутности воды готовят следующим образом. Тщательно взбалтывают основную суспензию и пипеткой переносят в колбу ее точное количество, затем разбавляют дистиллированной водой, имеющей нулевую мутность.

Для хранения приготовленной рабочей суспензии ее консервируют раствором сулемы (в 1 л суспензии добавляют 1 мл насыщенного раствора сулемы).

Готовят следующие рабочие стандартные суспензии: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 5,0 мг/л.

Приготовление основных стандартных суспензий из трепела

Трепел, не содержащий железа, прокаливают, промывают дистиллированной водой, высушивают и вновь прокаливают. Прокаленный трепел, состав которого принимают равным 100% SiO_2 , очень тонко растирают в агатовой или фарфоровой ступке.

1,25 г растертого трепела в мерном цилиндре смешивают с 250 мл дистиллированной воды. Смесь тщательно взбалтывают и оставляют стоять на 24 ч. Затем осторожно сверху отбирают 200 мл суспензии.

В 25 мл полученной суспензии весовым методом после выпаривания и высушивания при 105°C определяют (количественно) содержание SiO_2 .

Построение градировочного графика

Градировочный график строится по рабочим стандартным рабочим суспензиям. На график наносятся рассчитанные параметры оптических плотностей и соответственные им концентрации стандартных суспензий (мг/л).

Проведение испытания

Перед проведением испытания во избежание ошибок производят калибровку фотоколориметров по жидким стандартным суспензиям мутности или по набору твердых стандартных суспензий мутности с известной оптической плотностью.

В кювету с толщиной поглощающего свет слоя 5-10 см вносят хорошо взболтанную испытуемую пробу, измеряют оптическую плотность в зеленой части спектра (λ -530 нм). Контрольной жидкостью служит испытуемая вода, из которой удалены взвешенные вещества путем центрифугирования или фильтрования через мембранные фильтры №4 (обработанные кипячением).

Содержание мутности в мг/л определяют по градуировочному графику.

Определение дозировки коагулянта в лабораторных условиях

Отбор пробы. Из разных мест партии коагулянта, поступившей на водоподготовительную установку, отбирают отдельными порциями первичную пробу кристаллического коагулянта весом 3-5 кг. Затем ее раскладывают на железном листе ровным слоем высотой 10-15 мм, предварительно измельчив в ступке куски более 3 мм. Из разных мест отбирают порциями по 5-10 г в стеклянную банку с пробкой аналитическую пробу в количестве 100-200 г. Содержимое банки тщательно перемешивают встряхиванием.

Приготовление 1% раствора коагулянта. На технических весах отвешивают 2,5 г предварительно измельченного в ступке коагулянта. Растворяют его в 100 мл горячей дистиллированной воды, тщательно перемешивают.

После 10-15 мин отстаивания фильтруют в мерную колбу на 250 мл через складчатый фильтр и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Определение кислотности коагулянта

Отбирают в стакан пипеткой 25 мл приготовленного раствора, прибавляют 100 мл дистиллированной воды и пропускают через лабораторный

Н-катионитовый фильтр (отмытый предварительно до нейтральной реакции по метилоранжу), собирая фильтрат в коническую колбу на 500 мл. Катионитовый фильтр промывают дистиллированной водой в количестве 150 мл, промывную воду собирая в ту же колбу.

Затем, добавив к жидкости две капли 0,1% водного раствора метилоранжа, титруют 0,1 н раствором щелочи до перехода окраски в явно желтую. Кислотность (d) выражают в граммах NaOH, нейтрализующих 1 г коагулянта. Её вычисляют по формуле:

$$d = \frac{40 \cdot 10kб}{10 \cdot 1000a} = 0,04 \frac{kб}{a},$$

где: k - коэффициент децинормальности 0,1 н раствора едкого натра;

$б$ - расход 0,1 н раствора NaOH, пошедшего на титрование 25 мл раствора коагулянта, мл;

a - навеска коагулянта, растворенная в 250 мл, г;

40 - эквивалентный вес едкого натра.

Определение концентрации коагулянта

Пипеткой набирают 10 мл приготовленного 1% раствора коагулянта в коническую колбу на 250 мл, доливают до 100 мл свежeproкипяченной дистиллированной водой, вводят 5-6 капель фенолфталеина (1% раствор) и титруют до появления розовой окраски 0,1 н раствором NaOH.

Количество растворенного коагулянта в 1 л определяется по формуле

$$D = \frac{kб \cdot 40 \cdot 100}{10 \cdot 1000d} = 0,4 \frac{k \cdot б}{d}, \text{ г / л}$$

где: $б$ - расход 0,1 н раствора NaOH, пошедшего на титрование 10 мл раствора коагулянта, мл;

k - коэффициент децинормальности NaOH;

d - кислотность коагулянта, 1 г NaOH, требуемого для нейтрализации 1 г коагулянта.

Концентрация раствора может быть определена с помощью таблицы 2.4.

Таблица 2.4 – Расчет концентрации раствора $Al_2(SO_4)_3$

Расход на титрование	Концентрация раствора $Al_2(SO_4)_3$	
	г/л	мг-экв/кг
1	5,7	100
2	11,4	200
3	17,4	300
4	22,8	400
5	28,5	500
6	34,2	600
7	39,9	700
8	45,6	800
9	51,3	900
10	57,0	1000
11	62,7	1100
12	68,4	1200
13	74,1	1300
14	79,8	1400
15	85,5	1500
16	91,2	1600
17	96,9	1700
18	102,6	1800
19	108,3	1900
20	114,0	2000

Опыты по коагуляции в лабораторных условиях

Определяют общую щелочность исходной воды. Если последняя окажется больше 1 мг-экв/кг, то опыты проводят с применением одного только коагулянта. В противном случае добавляют также и раствор щелочи. В тех случаях, когда при щелочности исходной воды более 1 мг-экв/кг пробная коагуляция протекает неудовлетворительно, следует повторить ее с добавлением раствора щелочи.

Необходимую дозировку реагентов находят следующим образом:

- готовят 10-12 шт. цилиндров или колб на 500 или 1000 мл;
- воду, подлежащую коагуляции, подогревают до температуры, предусмотренной проектом водоподготовительной установки, и наливают в цилиндр ёмкостью 500 или 1000 мл (в зависимости от емкости цилиндра);

- находят дозировку коагулянта. В ряд цилиндров с подогретой водой из бюретки вводят 1% раствор коагулянта: в первый цилиндр 2 мл; во второй - 2,5 мл; в третий - 3 мл и т. д. Раствор перемешивают и в течение 20 мин наблюдают за образованием хлопьев. Выбирают дозировку коагулянта, при которой быстрее всего идет образование крупных хлопьев (например, 4 мл);

- определяют дозировку едкого натра. Готовят свежую партию подогретой воды (использованную воду после первого опыта выливают). В первые 3-4 цилиндра вводят дозу коагулянта несколько меньшую, чем было установлено в первом опыте, во вторые 3-4 цилиндра вводят по 4 мл коагулянта, то есть установленную дозу в первом опыте и, наконец, в последние 3-4 цилиндра вводят по 4,5 мл коагулянта. Раствор тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Сначала интенсивно в течение 30-40 сек, а затем медленно и осторожно - один оборот за 4-5 сек еще в течение 15 мин.

Затем из бюретки вводят едкий натр. Рекомендуется вводить 0.01 н раствор, 1 мл которого содержит 0,4 мг NaOH. В первые цилиндры каждого ряда вводят 5 мл, во вторые - 6 мл, затем 7 и 8 мл. После введения едкого натра растворы вновь тщательно перемешивают и наблюдают за образованием хлопьев в течение 30 мин.

В качестве необходимой дозировки коагулянта и едкого натра принимают ту, при которой наблюдается полное и быстрое образование и оседание хлопьев гидрата окиси алюминия (за 15-20 мин) и снижение окисляемости на 60-75%.

Эту методику можно сделать более точной применением количественного контроля. Для этого после 30-минутного осаждения хлопьев из каждого цилиндра осторожно отбирают пипеткой по 250-500 мл воды в зависимости от первоначальной емкости цилиндра, не взмучивая выпавший на дно цилиндра осадок, и в отобранной пробе определяют содержание взвешенных веществ.

2.3. Дифференциально-термический и рентгенофазовый анализ алюмосиликатных руд

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили с использованием дериватографа системы Паулик-Эрдей (марка Q-1000) путём нагревания образцов со скоростью $\pm 5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Основы метода ДТА описаны в монографиях [95, 96].

Нами проведён ДТА нефелиновых сиенитов (рисунок 2.2). На термограмме имеются два эндоэффекта при 130 и 210 $^\circ\text{C}$, которые соответствуют процессам удаления кристаллизационной воды. В интервале температур 500-700 $^\circ\text{C}$ происходит процесс окисления железа (II) до железа (III), а проявление эндоэффекта при температуре 975 $^\circ\text{C}$ показывает термическое разложение минерала кальцита. Далее происходит процесс плавления и перекристаллизации минералов. Термограмма нефелиновых сиенитов имеет несколько дополнительных эндоэффектов, которые трудно расшифровать.

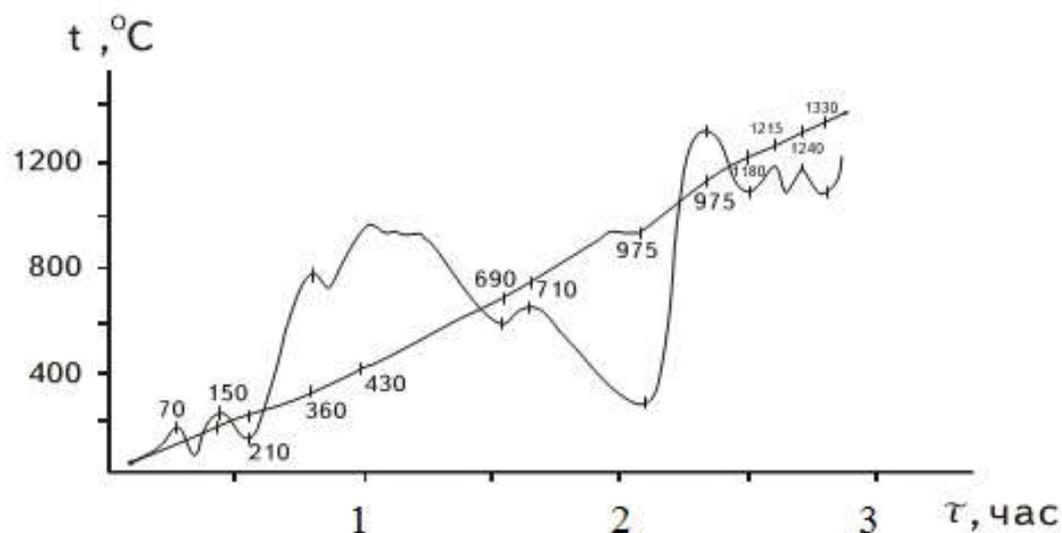


Рисунок 2.2 - Термограмма исходного нефелинового сырья.

ДТА каолиновых глин месторождения Миёнаду также показал неглубокий эффект при 120 $^\circ\text{C}$, связанный с потерей адсорбционной воды, а также эндоэффект при 440-680 $^\circ\text{C}$ с максимумом при 580 $^\circ\text{C}$. При 980 $^\circ\text{C}$ отмечен эк-

зоэффект, относящийся, видимо, к взаимодействию компонентов с образованием муллита – $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Полученная термограмма совпадает с данными работы [97, 102].

Характерной особенностью термограмм цеолитов является наличие размытого эндоэффекта при 210°C , который совпадает с данными работы [98].

Анализ кривых ДТА бентонитовых глин месторождения Каратаг представлен на рисунке 2.3. На участке, соответствующем эндоэффекту при 60°C , происходит удаление гидроскопичной воды, что характерно для бентонитовых глин [99]. Второй эффект (при $260\text{-}270^\circ\text{C}$), соответствует, видимо, выделению кристаллогидратной воды. Слабый эндоэффект, отмеченный в температурном диапазоне от 300 до 450°C показывает присутствие гидратной конституционной воды, ее содержание в монтмориллоните незначительно, всего около 5%. В температурном диапазоне от 730 до 870°C происходит плавление компонентов бентонитовых глин.

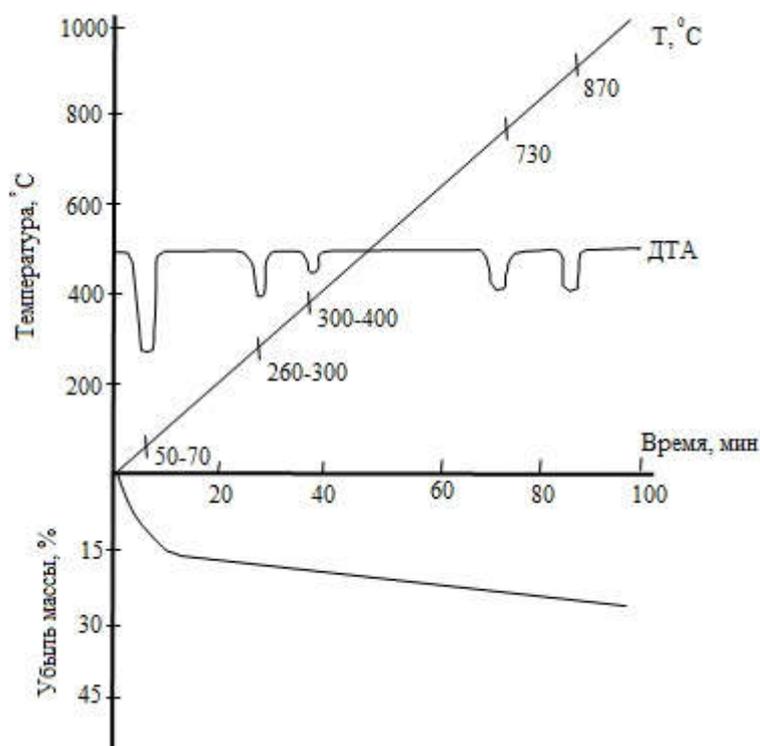


Рисунок 2.3 - Дериватограмма исходных бентонитовых глин месторождения Каратаг.

Для анализа исходного сырья и конечных продуктов применяли рентгенофазовый метод, который был выполнен по методу «порошка на дифрактометре ДРОН. Использовался никелевый фильтр и излучение CuK_α . Дифрактограммы записывались при скорости вращения $1-2^\circ/\text{мин}$, силе тока 20 мА и напряжении 40 кВ. На рисунке 2.4 приводится рентгенограмма исходного нефелинового сырья, которая подтверждает состав исходного нефелинового сырья (присутствуют линии нефелина, биотита, микроклина (ортоклаза), альбита и кальцита).

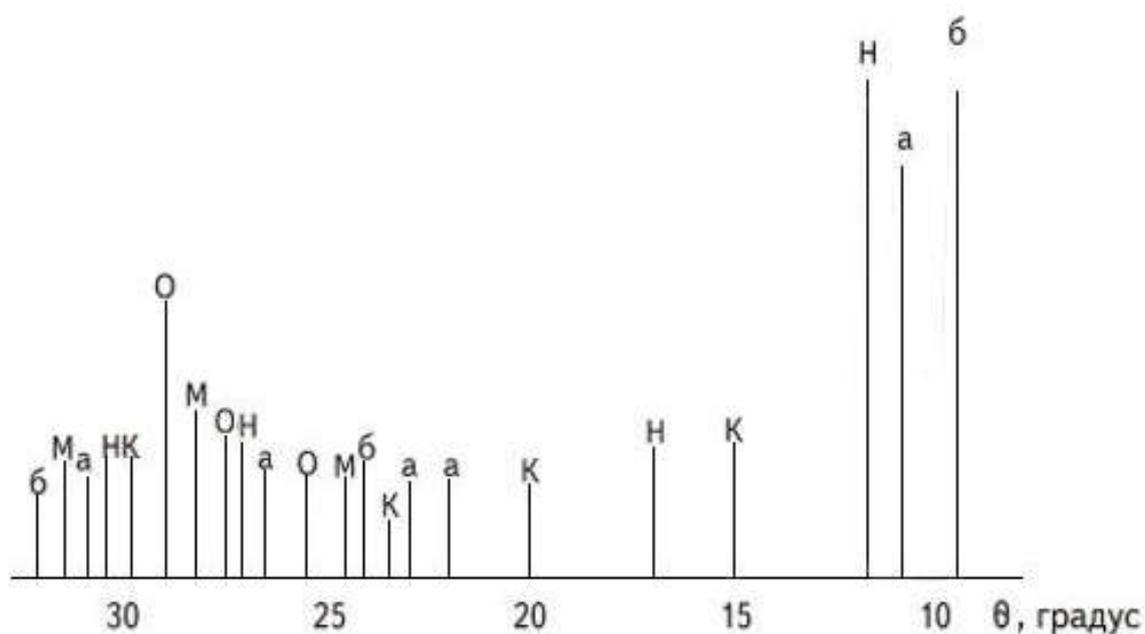


Рисунок 2.4 - Рентгенограмма исходного нефелинового сырья: б - биотит; а - альбит; н - нефелин; к - кальцит; о - ортоклаз; м – микроклин.

Результаты РФА каолиновых глин месторождения Миёнаду приведены на рисунке 2.5. Во всех пробах наблюдается аморфизация структур минералов каолинита, илитта, входящих в состав каолиновых глин.

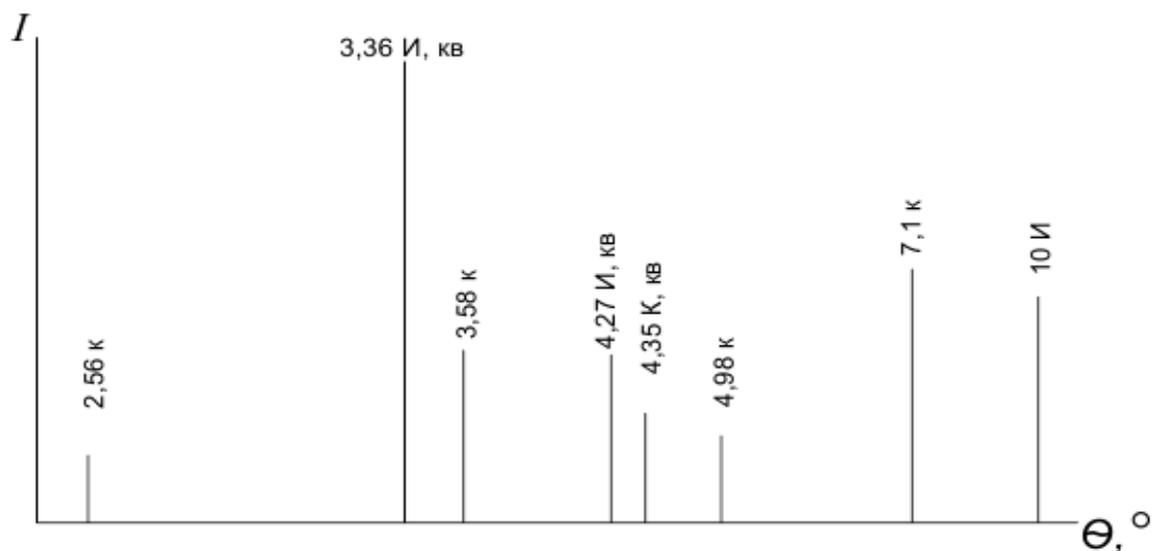


Рисунок 2.5 - Рентгенограмма исходного каолина (к – каолинит; и – иллит; кв – кварц).

Проведённый нами РФА образцов цеолитов и бентонитовых глин практически совпадает с данными работ [98, 99].

РФА образцов бентонитовых глин обсуждается в главе 3, где приводятся рентгенограммы исходного бентонита и твердого осадка после серноокислотного разложения.

Глава 3. ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ АЛЮМОЖЕЛЕЗНЫХ КОАГУЛЯНТОВ ИЗ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ РУД

3.1. Получение смешанных коагулянтов из нефелиновых сиенитов

Как известно, смешанные коагулянты на основе солей железа и алюминия показывают эффективные показатели очистки воды. Вследствие физико-химических свойств образовавшихся различных продуктов гидролиза, область оптимальных значений рН данных коагулянтов значительно расширяется.

Использование смешанного коагулянта уже при низких температурах воды показывает эффективность их использования, при этом оксиды железа не выпадают в осадок, так как образование и осаждение хлопьев происходит до фильтров.

Значительно снижается нагрузка на фильтры, так как происходит более равномерное осаждение хлопьев и в отстойниках отмечается более полное осветление воды, чем при использовании отдельных коагулянтов, что существенно снижает нагрузку на фильтры.

При использовании смешанного коагулянта при температуре воды 20°C наблюдается такой эффект очистки, как при использовании сульфата алюминия при 80°C и сульфата железа при 50°C.

Для получения смешанных коагулянтов нами были выбраны нефелиновые сиениты месторождения Турпи. Минералогический и химический составы этих руд представлены в главе 2 настоящей работы. Для нефелиновых сиенитов содержание основных компонентов (в %): Al_2O_3 – 22.4, Fe_2O_3 – 6.4, Na_2O – 6.5, K_2O – 6.6, CaO – 2.5, SiO_2 – 53.0.

Кислотное разложение нефелиновых сиенитов проводили в термостатированном реакторе с обратным холодильником и мешалкой. Механизм процесса вскрытия нефелинов и извлечение из руды оксидов натрия, калия,

железа и алюминия в виде хлоридов изучался в широком диапазоне параметров и зависел, в частности, от размера частиц измельченной руды, дозировки и концентрации соляной кислоты, продолжительности процесса, а также температурного режима обработки.

Содержание компонентов в растворе определяли по общепринятым методикам. Нерастворимый осадок отделяли от маточного раствора, сушили и анализировали.

Установлено, что процесс вскрытия нефелиновых сиенитов начинается уже при температуре, равной 20°C. Нефелиновый сиенит разлагали в течение двух часов 20% соляной кислотой, взятой в стехиометрическом количестве. Показано, что при увеличении температуры обработки извлечение оксидов в раствор возрастает, и при температуре, равной 98°C, составляет (в %): K₂O – 40.0; Al₂O₃ – 51.0; Fe₂O₃ – 90.0.

Полученный смешанный коагулянт, состав которого, в основном, представлен соединениями кремния, железа и алюминия, представляет собой раствор буро-жёлтого цвета. Максимальный эффект данного коагулянта проявляется при повышенной мутности воды. При очистке питьевой воды он безопасен, так как после его добавления в питьевую воду не отмечается образования остаточных химических веществ, оказывающих вредное воздействие на здоровье населения, использующего питьевую воду (коагулирующие способности описаны в главе 4).

На рисунке 3.1 представлена разработанная принципиальная технологическая схема для получения из нефелиновых сиенитов месторождения Турпи смешанных коагулянтов. Как видно из технологической схемы, она довольно проста и состоит из 5-6 процессов, так как не требуется процесса разделения хлоридов железа и алюминия.

Для переработки нефелиновых сиенитов с целью получения высококачественного сырья для фарфорового производства и смешанных коагулянтов разработаны солянокислотные методы переработки данных руд.

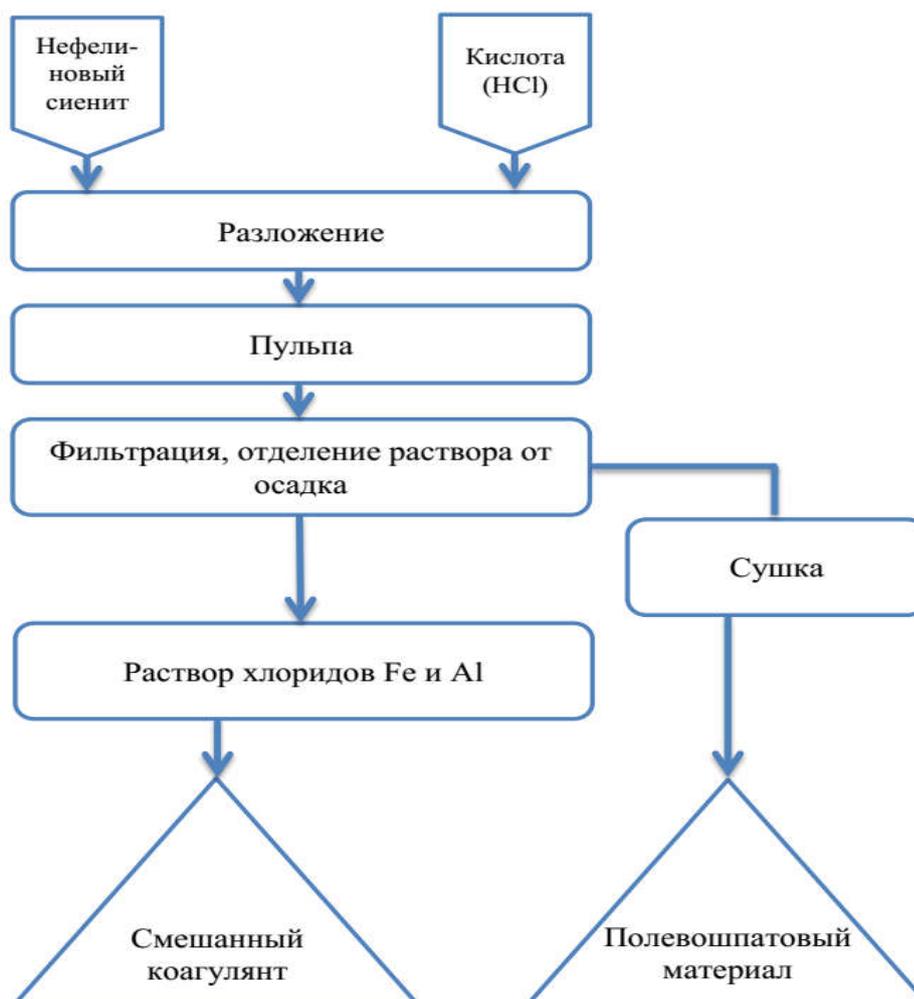


Рисунок 3.1 - Принципиальная технологическая схема получения смешанного коагулянта из нефелиновых сиенитов месторождения Турпи.

Согласно технологической схеме, измельчённая руда и соляная кислота (концентрацией 20%) подаётся в реактор для разложения. Процесс разложения проводят при температуре 95-98°C в течение 2 часов. Затем полученную пульпу подготавливают для фильтрации. После процесса фильтрации полученную смесь растворов хлоридов железа и алюминия (смешанный коагулянт) направляют для очистки вод.

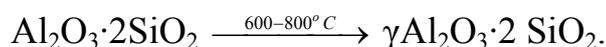
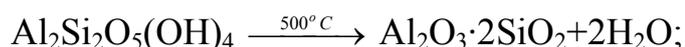
При необходимости, с целью получения концентрированного раствора проводят процесс выпаривания (в технологической схеме не отражено). Осадок после фильтрации сушат и используют, как полевошпатовый материал.

3.2. Получение смешанных коагулянтов из каолиновых глин*

Процесс получения коагулянтов из каолиновых глин мало отличается от процесса получения продуктов из нефелиновых сиенитов. При обработке каолиновых глин для увеличения выхода полезных компонентов мы проводим предварительный обжиг сырья.

Обжиг каолиновых глин является важной операцией при получении смешанных коагулянтов, так как происходит дегидратация с образованием слабокристаллического метакаолинита, структура которого упорядочивается с повышением температуры процесса обжига.

При обжиге каолиновых глин происходят следующие химические превращения:



Метод термообработки с последующей кислотной обработкой опробован ранее для каолинсодержащего сырья [7, 73].

Нами приводятся результаты обжига с последующей солянокислотной обработкой каолиновых глин месторождения Миёнаду.

Для получения смешанных коагулянтов нами были выбраны образцы каолиновых глин месторождения Миёнаду. Химический и минералогический составы этих руд представлены в главе 2 настоящей работы.

Кислотное разложение каолиновых глин проводили в термостатированном реакторе с обратным холодильником и мешалкой. Механизм процесса вскрытия каолиновых глин и извлечение в раствор оксидов натрия, калия, железа и алюминия в виде хлоридов определялся в широком диапазоне параметров, таких, как: размер частиц измельчённой руды, дозировка и концентрация HCl, продолжительность процесса, а также температурный режим.

* Работа выполнена при непосредственном участии к.х.н. Х.Э. Бобоева.

Содержание компонентов в растворе определяли по общепринятым методикам. Нерастворимый осадок отделяли от маточного раствора, сушили и анализировали.

Установлено, что каолиновые глины после обжига при температуре 600°C уже при температуре 20°C начинают вскрываться. Каолиновую глину в течение двух часов обрабатывали 20% соляной кислотой, взятой в стехиометрическом количестве. Отмечается, что извлечение оксидов в раствор при увеличении температуры увеличивается, составляя при 98°C (в %): Al_2O_3 – 60,8; Fe_2O_3 – 84,5.

Показано, что на вскрываемость каолиновых глин большое влияние оказывают следующие параметры, применяемые в широких интервалах: это дозировка концентрация кислоты, а также продолжительность и температура процесса разложения.

Для необожжённых образцов каолиновых глин месторождения Миёнаду, обработанных в течение двух часов соляной кислотой (20%) степени извлечения оксидов железа и алюминия составили: оксид железа - 69.4-85.5%, оксид алюминия - 11-14%.

Результаты кислотного разложения обожжённых каолиновых глин при 900°C показали, что при концентрации HCl , равной 20%, в течение 120 минут в раствор переходит 77,4% Al_2O_3 и 77,9% Fe_2O_3 . Как видно, при увеличении температуры обжига степень извлечения Fe_2O_3 снижается. Это связано, по-видимому, с полиморфными превращениями соединений железа. Поэтому в качестве оптимальной температуры выбрали 600°C.

Полученный коагулянт получен также в виде буро-жёлтого раствора, в котором активными компонентами являются соединения железа, алюминия и частично кремния.

На рисунке 3.2 приведена принципиальная технологическая схема получения смешанных коагулянтов из каолиновых глин. Как видно из технологической схемы, она довольно проста и состоит из 5-6 процессов, так как не требуется процесса разделения хлоридов железа и алюминия.

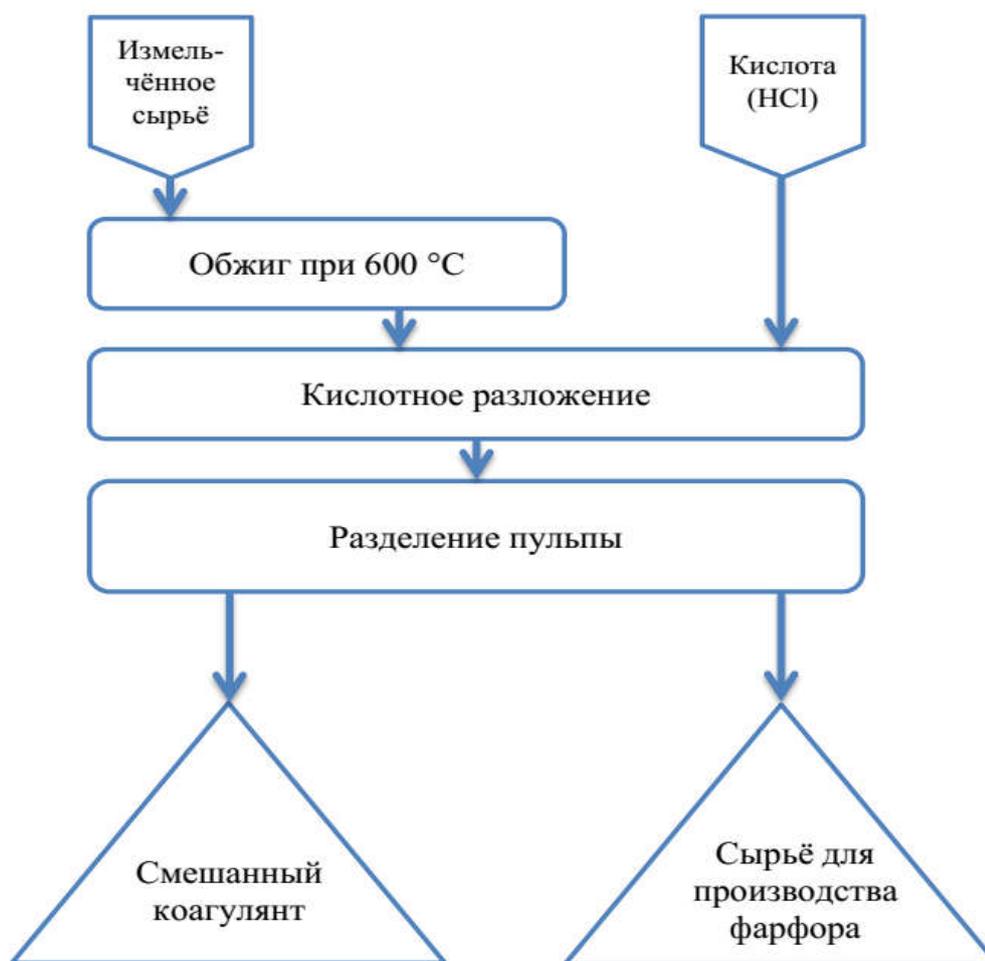


Рисунок 3.2 - Принципиальная технологическая схема получения смешанного коагулянта из каолиновых глин.

Согласно принципиальной технологической схеме, приведенной на рисунке 3.2, в процессе получения смешанных коагулянтов из каолиновых глин измельчённую руду подвергают обжигу при 600°C. После обжига руда и соляная кислота (концентрацией 20%) подаются в реактор для разложения.

Процесс разложения проводится при температуре 98°C в течение 120 мин. Затем полученную пульпу подготавливают для фильтрации. После процесса фильтрации полученную смесь растворов хлоридов железа и алюминия можно использовать в качестве коагулянта для очистки вод.

При необходимости с целью получения концентрированного раствора проводят процесс выпаривания. Осадок после фильтрации является сырьём для фарфоровой промышленности.

В результате исследований по кислотному разложению предварительно обожжённых каолиновых глин рекомендованы оптимальные условия проведения процесса: обжиг – 600°C; продолжительность процесса – 120 мин; температура разложения – 95-98°C; концентрация HCl – 20%.

3.3. Физико-химические основы получения смешанных коагулянтов из цеолитов Таджикистана[†]

Как известно, на территории Таджикистана не встречаются большие месторождения цеолитов, поэтому они не являются традиционным видом минерального сырья. Цеолитовые породы встречаются в Дарвазе и на Северном Памире. Для исследования был выбран образец Дарвазского месторождения, химический состав которого показал (в %): Al₂O₃ – 17.93; Fe₂O₃ – 4.70; Fe₂O – 1.62; CaO – 3.6; K₂O – 1.07; Na₂O – 4.66; SiO₂ – 58.3 и некоторые другие оксиды в следовых количествах.

Изучена степень зависимости извлечения полезных компонентов при солянокислотном разложении цеолитов от крупности частиц цеолита, концентрации HCl, продолжительности и температуры процесса.

Степень извлечения оксидов железа и алюминия из состава цеолита в температурном интервале 20-80°C составила: оксид железа - 19.6-65.0%, оксид алюминия - 14,5-34,0%.

При продолжительности процесса 120 мин степень извлечения Al₂O₃ (C_{HCl}=20%, температура - 80°C) составляет 35,2%, Fe₂O₃ – 62,3%. Оптимальная концентрация кислоты составляет 20% и размер частиц руды 0,1 мм.

[†] Работа выполнена совместно с к.т.н. М.А. Баротовым.

В результате выполненных исследований для солянокислотного разложения цеолитов можно рекомендовать оптимальные параметры проведения процесса: время обработки – 1.5 часа, температура разложения – 70-80°C, концентрация HCl – 20%. При этих параметрах извлечение Al_2O_3 составляет 35.2%, Fe_2O_3 – 62.3%.

Обжиг цеолитов мало влияет на степень извлечения полезных компонентов.

По результатам исследований разработана принципиальная технологическая схема переработки цеолитов, представленная на рисунке 3.3.

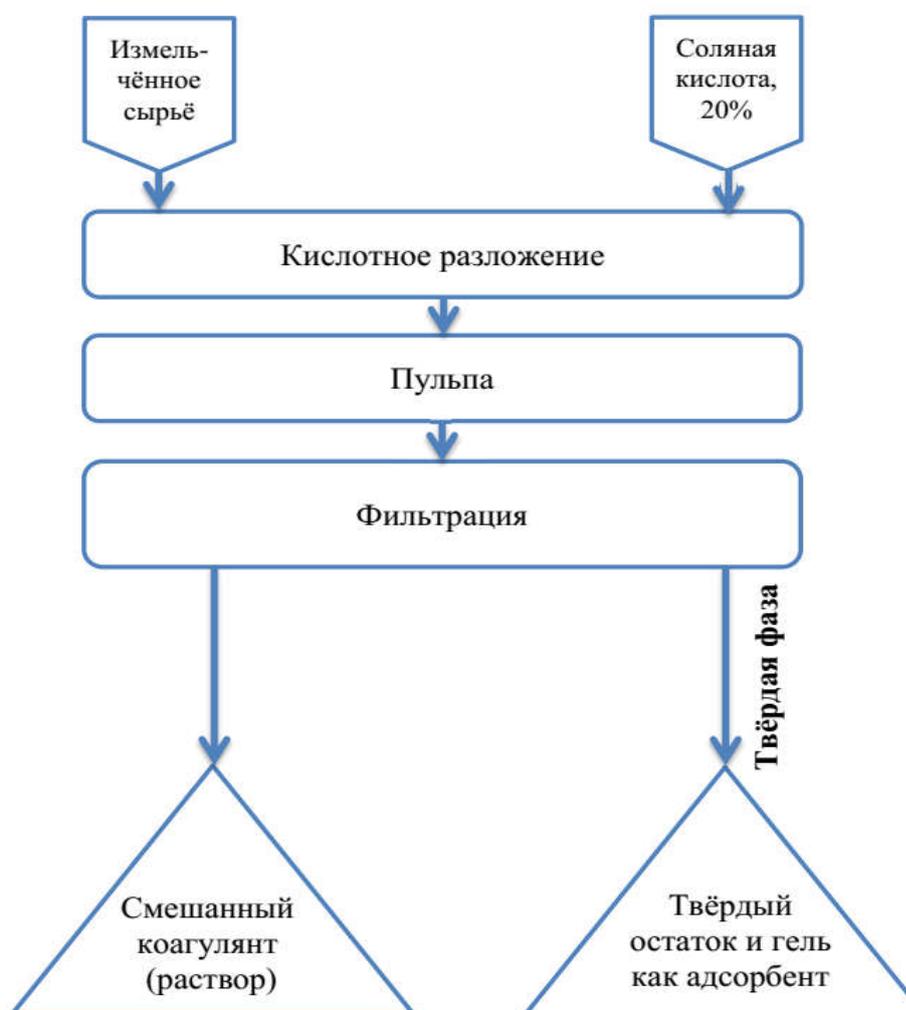


Рисунок 3.3 - Принципиальная технологическая схема переработки цеолитов кислотным методом.

3.4. Физико-химические основы солянокислотного получения коагулянтов из бентонитовых глин

В настоящем подразделе рассмотрены физико-химические основы солянокислотного разложения бентонитовых глин Каратагского месторождения (Каратаг-2).

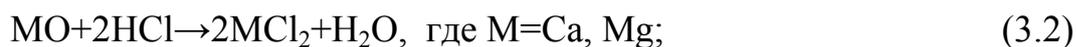
Химический состав бентонитов Каратагского месторождения приведен в главе 2 настоящей работы.

Ранее К.Ф. Эмомовым [99] были изучены бентонитовые глины Шаршарского месторождения Таджикистана, а также физико-химические параметры, влияющие на разложение указанных глин. Характерной особенностью бентонитовых глин месторождения Каратаг, в отличие от бентонитовых глин Шаршарского месторождения, является то, что в исследуемых глинах содержание SiO_2 немного ниже (42,0%), чем в глинах Шаршарского месторождения (60,8%).

Бентонитовые глины месторождения Шаршар Республики Таджикистан имеют следующий химический состав (в %): SiO_2 – 60,8; Al_2O_3 – 13,9; Fe_2O_3 – 4,12; FeO – 0,20; MgO – 2,33; CaO – 0,88; Na_2O – 0,81; K_2O – 2,26; п.п.п. – 12,45 [99].

При сравнении химического состава бентонитовых глин наблюдается также повышенное содержание CaO для Каратагского месторождения.

При разложении бентонитовых глин соляной кислотой, по-видимому, протекают следующие реакции:



Солянокислотное разложение бентонитовых глин проводили по реакциям (3.1)-(3.3), соляная кислота дозировалась стехиометрически, процесс проводили в реакторе, снабжённом мешалкой.

Максимальное извлечение оксидов алюминия и железа отмечается в температурном диапазоне от 90 до 95°C и достигает (в %) 91.8 и 82.8, соответственно.

При изучении влияния продолжительности процесса на разложение бентонитовых глин неизменными параметрами являлись концентрация HCl (20%) и температура (95°C). В интервале 15-60 минут извлечение Al_2O_3 и Fe_2O_3 изменялось от 55.1 до 92.1% и от 31.2 до 83.1%, соответственно.

Для нахождения оптимальной концентрации кислоты, необходимой для процесса разложения, её изменяли в диапазоне от 5 до 25%. При увеличении концентрации соляной кислоты до 20% извлечение оксида железа составило 81.5%, оксида алюминия - 90.3%.

Полученную пульпу фильтровали. В фильтратном растворе отмечается содержание хлоридов калия, железа и алюминия, а в твёрдой фазе присутствуют в основном кремнезём и примеси хлоридов металлов. Полученный раствор коагулянта ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$) исследовали на коагулирующую способность (глава 4).

Единственным недостатком коагулянта является наличие в нём незначительного количества ионов Ca^{2+} в виде $CaCl_2$.

На рисунке 3.4 представлена принципиальная технологическая схема переработки бентонитовых глин Каратагского месторождения.

Как видно из технологической схемы, при обработке бентонитовых глин соляной кислотой, наряду с коагулянтом получен адсорбент для смягчения природных вод.

Было установлено, что при солянокислотной обработке бентонитовых глин существенно возрастает адсорбционная ёмкость и способность твёрдой фазы бентонитовых глин к смягчению природных вод.

РФА показал, что при обработке глин кислотой наблюдается полное исчезновение рефлексов отражений $CaCO_3$ на рентгенограмме. Это свидетельствует о том, что при обработке карбонат кальция (ионы Ca^{2+}) переходят в раствор в виде $CaCl_2$ и в кристаллической решётке активированной бенто-

нитовой глины происходят изменения, что, соответственно, увеличивает ёмкость бентонита почти на 35% (рисунок 3.5).

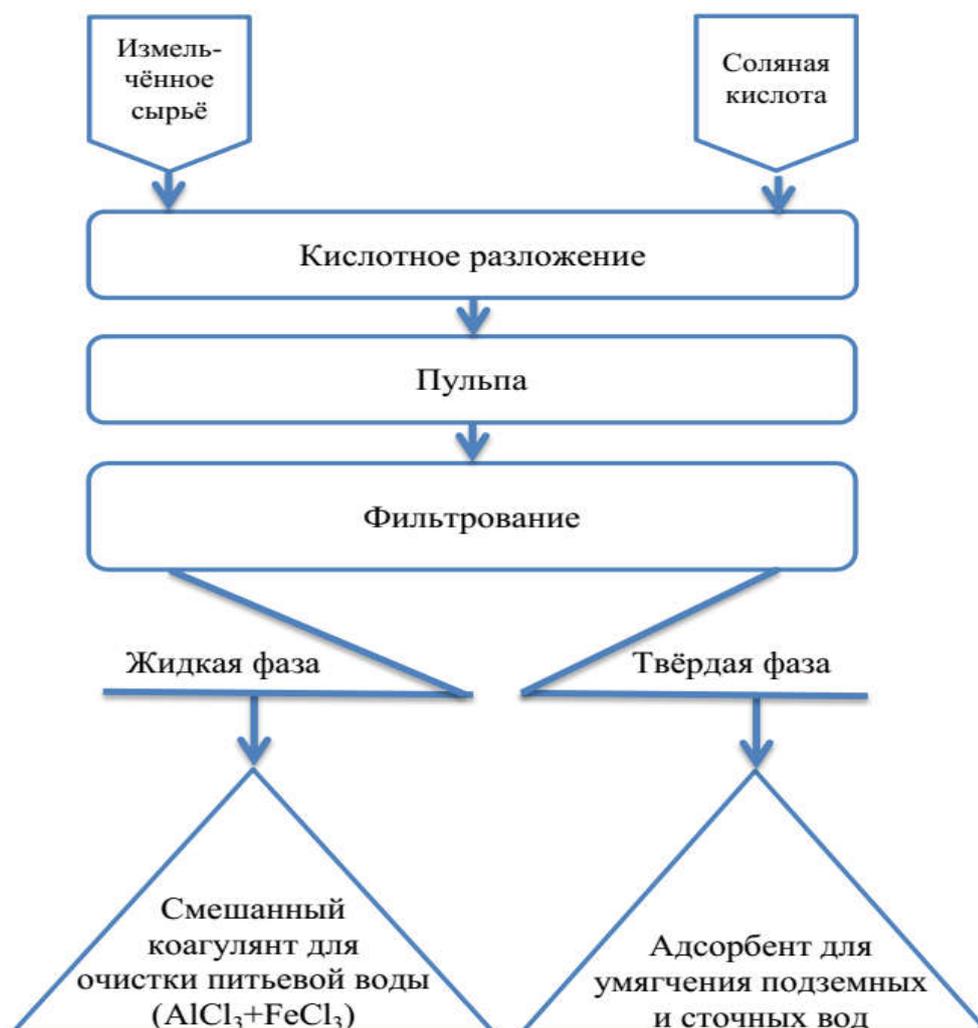


Рисунок 3.4 - Принципиальная технологическая схема переработки бентонитовых глин соляной кислотой.

Из рентгенофазового анализа, проведённого для бентонитовых глин (рисунок 3.5а) видно, что в составе бентонита присутствуют минералы: монтмориллонит ($\text{Al}_2(\text{OH})_2 \cdot (\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$); α -, γ - Al_2O_3 ; кварц (SiO_2) и гематит (Fe_2O_3). На рентгенограмме твёрдого остатка (рисунок 3.5б) отмечается увеличение интенсивности линий кварца (SiO_2) и резкое снижение интенсивности линий оксида железа и α -, γ - Al_2O_3 , свидетельствующие о практически полном переходе в жидкую фазу оксидов железа и алюминия.

Проведённые химический анализ и рентгенографическое изучение состава продуктов свидетельствуют, что солянокислотное разложение бентонитовых глин при правильно подобранных оптимальных параметрах процесса разложения протекает с высокой степенью извлечения компонентов.

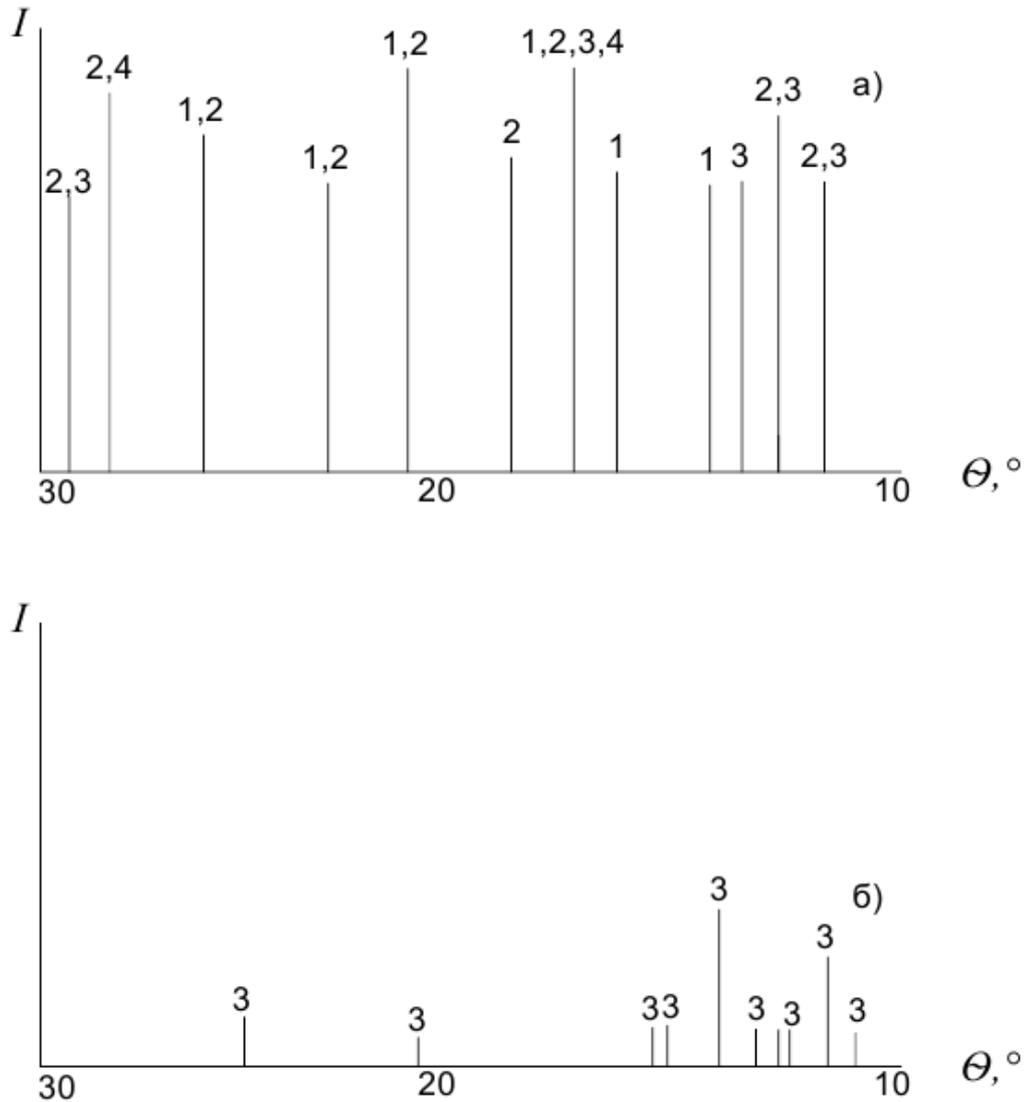


Рисунок 3.5 – Рентгенограммы исходного бентонита Каратагского месторождения (а) и твёрдого остатка после кислотного выщелачивания (б): 1 – монтмориллонит ($\text{Al}_2(\text{OH})_2 \cdot (\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$); 2 – глинозём (Al_2O_3); 3 – кварц (SiO_2); 4 – гематит (Fe_2O_3).

Глава 4. КОАГУЛИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СМЕШАННЫХ КОАГУЛЯНТОВ

4.1. Испытания смешанных коагулянтов, полученных из нефелиновых сиенитов

Известно, что коагулянты из смеси хлоридов железа и алюминия показывают максимальную эффективность очистки вод даже в мутной воде. Такие коагулянты являются безопасными для здоровья людей.

Основными факторами, влияющими на коагуляцию, являются продолжительность процесса и доза коагулянта.

Как показало изучение коагулирующей способности смешанного коагулянта, при дозе коагулянта 5 мг/л содержание примесей в воде уменьшается от 40,3 до 7,3 мг/л при продолжительности процесса 6 мин. При увеличении продолжительности процесса до 30 мин и дозировании коагулянта из расчёта 5 мг/л остаточное количество в воде взвешенных веществ не превышает 2,8 мг/л.

При использовании смешанного коагулянта достигается максимально эффективная очистка воды, составляющая 99,0%. Он способен коагулировать тяжёлые металлы, минимизировать содержание в воде вредных для организма примесей, в результате его использования получают максимально чистую воду.

В результате проведённых исследований по выявлению оптимальных параметров коагуляции показано, что при температуре от 15 до 20°C и продолжительности процесса 15 мин практически очищенная вода соответствует ПДК.

Полученный коагулянт из нефелиновых сиенитов испытан на различных предприятиях страны.

Для изучения свойств смешанного коагулянта на основе хлоридов железа и алюминия (АЖК) использовали стандартную методику. Исследования

показали, что АЖК является раствором буро-оранжево-жёлтого цвета, в составе которого кроме солей железа и алюминия также находится кремнезём, которые проявляет свойства агента, способствующего коагуляции.

В результате изучения АЖК выявлены его основные физико-химические свойства:

1. вязкость – 0.35-1.15 спз;
2. плотность, 1.05-1.15 г/см³;
3. рН – 3-4;
4. содержание Al₂O₃ - 60-130 г/л;
5. содержание Fe₂O₃ - 45-80 г/л;
6. содержание SiO₂ - 16-35 г/л;
7. содержание CaCl₂ - 0.66-1.02 г/л;
8. содержание NaCl - 0.02-0.09 г/л;
9. содержание KCl - 0.01-0.04 г/л.

Для очистки вод коагулянт АЖК используется в виде свежеприготовленного концентрированного раствора, возможно также его разбавление до 10 раз, не влияющее на эффективность очистки.

Коагулянт АЖК прошёл испытания по очистке сточных вод АО «Кухандиз», ПО «Таджиктекстиль», фарфорового завода г.Турсунзаде, Такобского плавиково-шпатового комбината. Его использование показало высокую эффективность очистки сточных вод.

АЖК не теряет свою коагулирующую способность при длительном хранении. Как показали испытания раствора коагулянта, эффект осветления коагулянта после его хранения в течение 6 месяцев, не отличается от эффекта свежеприготовленного коагулянта. Также показано, что для осветления воды, содержащей 1600 мг/л взвешенных веществ, на каждый 1 литр загрязнённых вод требуется 0.8 мл раствора АЖК.

4.2. Испытания смешанного коагулянта, полученного из каолиновых глин разложением соляной кислотой

Смешанный коагулянт был получен из сиаллитов Акбатагского и Восточно-Зиддинского проявлений.

Коагулирующую способность алюможелезосодержащих коагулянтов изучали методом пробного коагулирования при осветлении реки Варзоб.

Полученные смешанные коагулянты показали эффективность коагуляции при рН воды, равной 7,0-11,0. Максимальная коагулирующая способность отмечалась при значениях рН исходной воды, находящихся в диапазоне от 7,8 до 10,0, при которой наблюдается образование прочных, быстро оседающих в осадок хлопьев с высокими адсорбционными способностями.

При внесении дозы коагулянта в количестве 40 мг/л (по сумме оксидов железа и алюминия) в воду с содержанием взвешенных веществ 3367 мг/л, отмечается эффективность очистки 97,5%.

С гигиенической точки зрения в питьевой воде замена ионов SO_4^{-2} на Cl^- является целесообразной. Кроме того, увеличение содержания гидрокарбонатов и хлора в воде способствует образованию плотных хлопьев, а содержание в воде сульфатов снижают прочность образующихся хлопьев.

Применение смешанного коагулянта зимой, при температурах не выше 5-12°C и низких значениях рН воды возможно без подщелачивания вод.

4.3. Изучение коагулирующей способности алюможелезосодержащих хлоридных растворов, полученных при кислотном разложении цеолитов

Эффективность коагуляции смешанных коагулянтов зависит от следующих факторов: температуры воды, содержания естественных взвесей в воде, правильного выбора дозы коагулянта, условий перемешивания коагулянта с водой.

Для выявления эффективности коагуляции использовали воду с содержанием взвешенных веществ 1000 мг/л, на которой методом пробного коагулирования определяли эффективную дозу коагулянта.

На рисунке 4.1 представлены результаты сравнения коагулирующей способности смешанных алюможелезосодержащих коагулянтов и стандартного коагулянта – сульфата алюминия.

Основными факторами, влияющими на коагуляцию, являются продолжительность процесса и доза коагулянта.

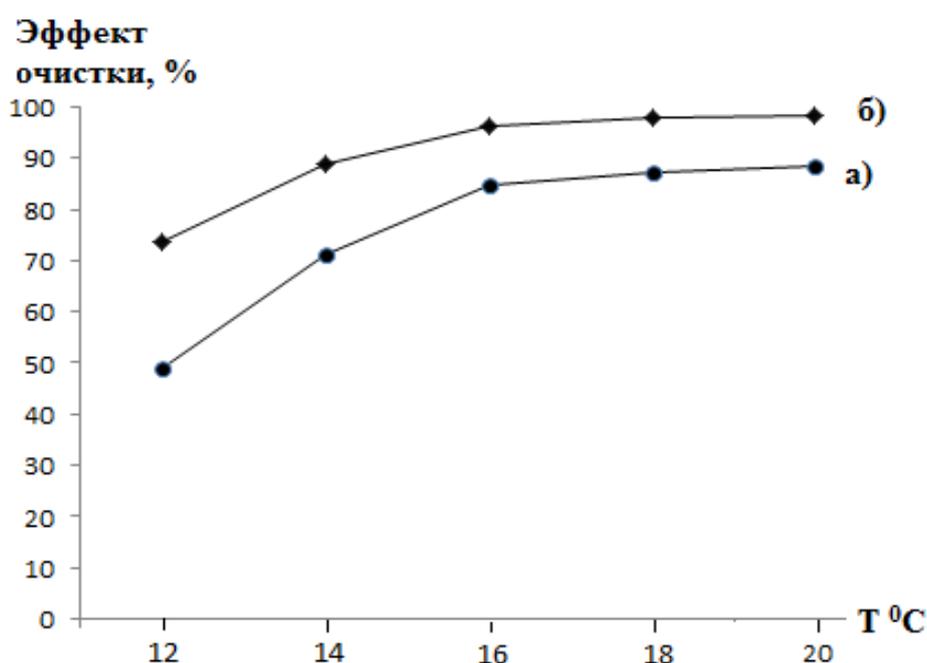


Рисунок 4.1 - Зависимость эффективности коагуляции от температуры: а) сульфат алюминия, б) смешанный коагулянт.

Показано, что при использовании данного коагулянта в дозе 5 мг/л и продолжительности процесса 30 минут происходит почти полное очищение воды от взвешенных веществ, их содержание в очищаемой воде после использования коагулянта составляет всего 4 мг/л.

Полученный смешанный коагулянт обеспечивает очистку воды до 98% и показывает хорошие коагулирующие свойства при высокой мутности вод.

Сравнение коагулирующих свойств смешанного коагулянта (рисунок 4.1) и традиционного коагулянта – сульфата алюминия показало, что смешанный коагулянт при температуре от 10 до 20°С проявляет лучшие коагулирующие свойства.

Результаты изучения свойств смешанного коагулянта показали, что его использование для очистки воды в дозах до 15 мг/л не является вредным для здоровья людей, так как остаточные содержания железа и алюминия не превышают значений ПДК для питьевых вод.

4.4. Исследование коагулирующей способности смешанного алюможелезистого коагулянта, полученного из бентонитовых глин месторождения Каратаг

Для получения сульфата алюминия используют в качестве сырья дефицитный и дорогостоящий гидроксид алюминия, который является продуктом при получении глинозёма в металлургическом производстве. Данная методика получения сульфата алюминия является нерациональной. Поэтому нами изучена возможность получения коагулянтов из повсеместно распространённого дешёвого алюминиевого сырья, в частности, из бентонитовых глин Каратагского месторождения. В главе 3 описано получение из бентонитовых глин месторождения Каратаг растворов хлоридов железа и алюминия кислотным методом.

Для уменьшения концентрации в воде коллоидных и взвешенных примесей на практике широко используют их осаждение действием силы тяжести. Однако обуславливающие цветность и мутность природных вод примеси, имеют малые размеры и их естественное осаждение протекает медленно, поскольку в воде силы тяжести слабее диффузионных сил. Также процесс осаждения взвешенных частиц тормозится присутствием в воде коллоидных примесей. Поэтому в процессе водоочистки используют коагуляцию примесей.

Эффективность коагуляции загрязняющих воду веществ зависит от ряда факторов: количественного содержания естественных взвесей в воде, скорости смешивания воды и коагулянта, условий перемешивания, температуры воды, правильного выбора дозы коагулянта.

Для изучения коагулирующей способности смешанного коагулянта, полученного из бентонитовых глин Каратагского месторождения, мы применяли его для осветления мутности вод с содержанием 1000 мг/см^3 взвешенных веществ. Для определения дозы коагулянта использовали метод пробного коагулирования.

На рисунках 4.2-4.3 представлены результаты сравнения полученного смешанного алюможелезосодержащего коагулянта, полученного из бентонитовых глин, и стандартного коагулянта - сернокислого алюминия.

Из рисунков 4.2-4.3 видно, что при коагуляции основными влияющими факторами являются продолжительность процесса и доза коагулянта.

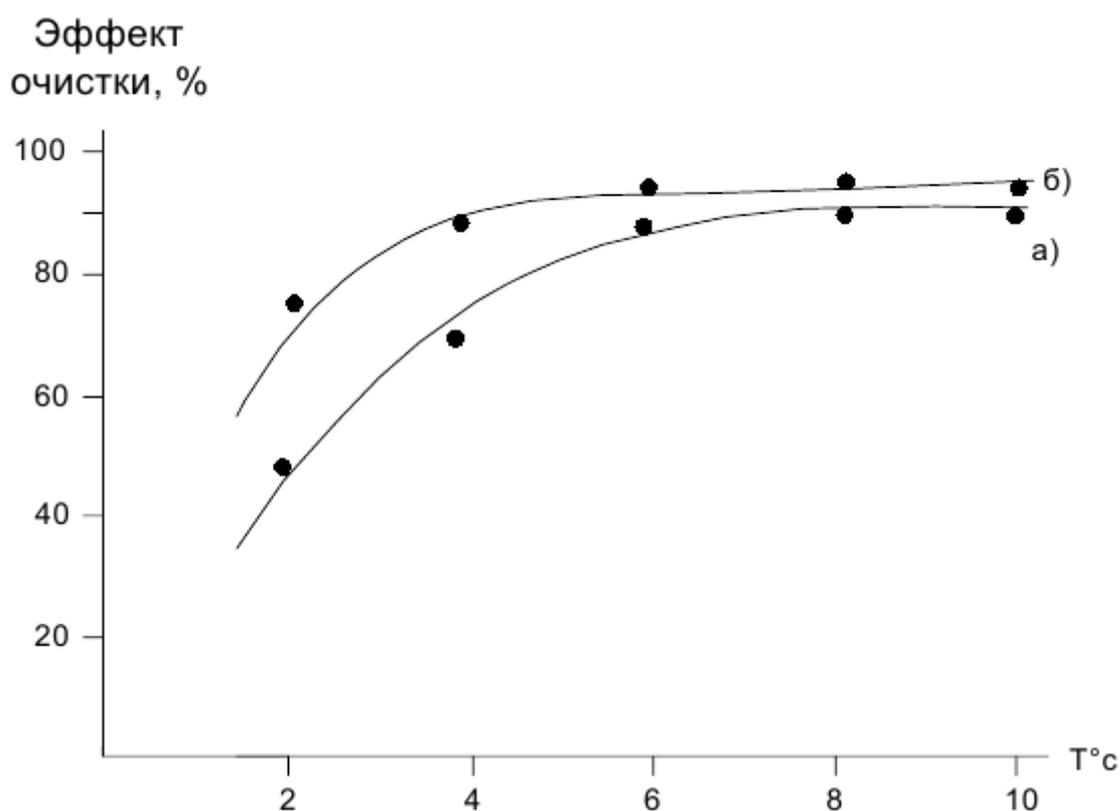


Рисунок 4.2 – Зависимость эффективности коагуляции при разных температурах: а) сульфат алюминия, б) смешанный коагулянт.

Увеличение дозы коагулянта до 5 мл/л и обработка в течение 30 минут снижает содержание взвешенных веществ в воде от 83,5 до 30,5 мг/л.

При температуре воды от 4 до 6°C у коагулянта сульфата алюминия отмечается снижение скорости седиментации и агрегатообразования, что приводит к повышению в очищаемой воде концентрации остаточного алюминия (рисунок 4.2а). В живых организмах алюминий не выполняет каких-либо физиологических функций. Алюминий в форме нерастворимого фосфата, поступая с водой в организм человека, частично всасывается стенками желудочно-кишечного тракта в кровь, затем выводится почками. При нарушении деятельности почек алюминий накапливается в организме, вызывая хрупкость костей, развитие различных форм анемии и нарушение метаболизма кальция, фтора, фосфора и магния.

Из рисунка 4.2б видно, что смешанный коагулянт проявляет более эффективные коагулирующие свойства при температуре воды от 2 до 4°C, чем классический коагулянт - сульфат алюминия.

Как показали результаты изучения смешанного коагулянта, его применение для очистки питьевой воды в дозах 10-15 мг/л не является опасным для здоровья людей, так как остаточное содержание железа и алюминия после использования коагулянта составляет значения намного ниже предельно допустимых концентраций.

Таким образом, изучение коагулирующих свойств смешанного алюможелезистого коагулянта, полученного из бентонитовых глин Каратагского месторождения показало его максимальную эффективность при продолжительности процесса 30 минут и дозе 5 мл/л. Остаточное содержание в воде взвешенных веществ после использования данного коагулянта составило 4 мг/л.

На рисунке 4.3 графически представлены данные зависимости эффекта очистки от времени осаждения взвешенных веществ в сравнении смешанного коагулянта и классического коагулянта – сульфата алюминия. Следует отметить, что применение смешанного коагулянта при

продолжительности коагуляции 30 мин дозами в 2-2,5 раза меньше, чем сернокислый алюминий, достигается больший коагулирующий эффект (96,4%), чем при применении сульфата алюминия, который составляет всего 85,2%.

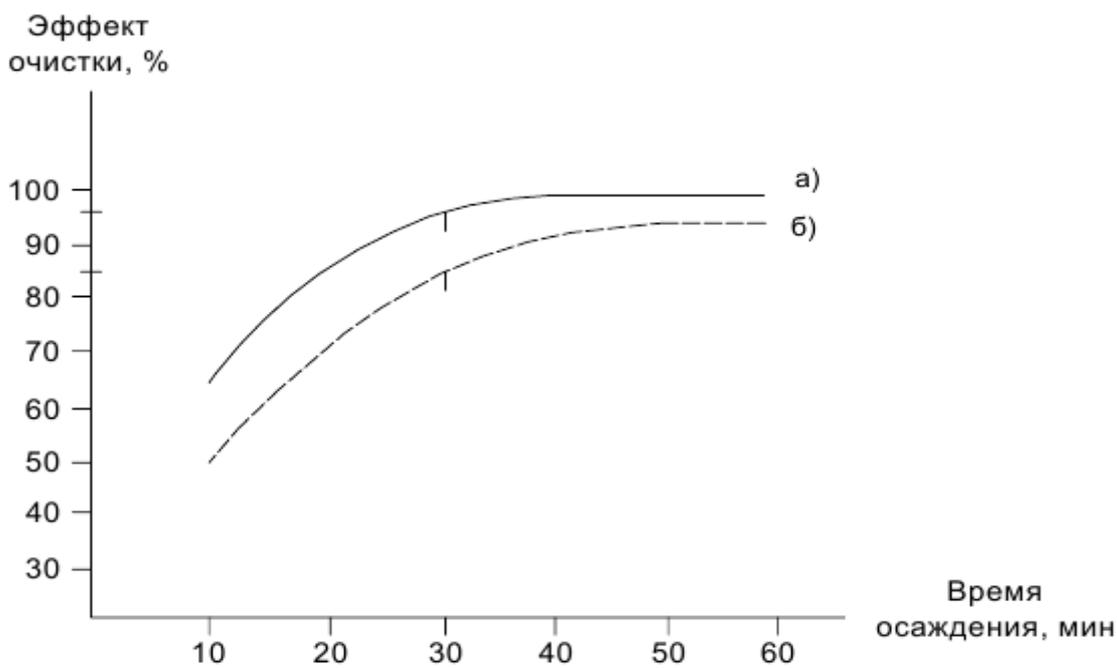


Рисунок 4.3 – Кривые скорости осаждения коагулированной взвеси для: а) смешанного алюможелезистого коагулянта, б) для сернокислого алюминия.

Показана высокая эффективность данного коагулянта при высоких значениях мутности вод. Так, при содержании в воде взвешенных веществ в количестве 1000 мг/л, внесение коагулянта в дозе 20 мг/л (по оксидам железа и алюминия) обеспечивает очистку воды от примесей на 96,6%. Данный коагулянт также связывает в коагулированные комплексы тяжёлые металлы, увеличивая эффективность очистки воды.

Таким образом, показано, что алюможелезосодержащий смешанный коагулянт проявляет лучшие коагулирующие свойства по сравнению со стандартным коагулянтом - сернокислым алюминием.

Глава 5. ПОЛУЧЕНИЕ ДРУГИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД И ИХ СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СО СМЕШАННЫМ КОАГУЛЯНТОМ

5.1. Получение материалов для очистки вод на основе углей Фан-Ягнобского месторождения

Необходимость охраны воздушных и водных бассейнов стимулирует поиски эффективных и экономически выгодных методов очистки отходящих газов и обработки сточных вод.

Становление и развитие технологии получения сорбционных материалов привело к широкой промышленной реализации процессов сорбционной обработки воды и нейтрализации агрессивных газов [104-107].

Большая сорбционная емкость и развитая поверхность активных углей послужили хорошей основой для всестороннего использования их в качестве носителей при получении поликомпонентных катализаторов.

В настоящем подразделе рассматривается возможность применения бурых углей Фан-Ягнобского месторождения, как носителя для нанесения сорбционных материалов [108].

Активацию углей осуществляли барботажным методом на плазмохимической установке, состоящей из электродугового плазмотрона, реактора в виде усечённого конуса, систем контроля газо- и водоснабжения. В качестве плазмообразующего газа использовали воздух, обогащённый кислородом. Температуру плазмы определяли калориметрически по разности температур входящей и выходящей из реактора охлаждающей воды. Определение удельной поверхности носителя до и после плазмохимической обработки проводили весовым методом при адсорбции азота на электронных весах с чувствительностью $5 \cdot 10^{-5}$ кг. В процессе плазмохимической обработки углей Фан-Ягнобского месторождения со средним гранулометрическим составом 1 мм было обнаружено

существенное влияние среднемассовой температуры плазмы на удельную поверхность формирующихся гранул (рисунок 5.1). Наблюдаемый эффект формирования частиц с более развитой поверхностью при обработке углей в плазме с температурой $T_{\text{ср.}} \sim 527^\circ\text{C}$, по-видимому, связан с процессами интенсивного газовыделения и, соответственно, растрескиванием исходных гранул. Естественно, что газовыделение и растрескивание гранул неразрывно связаны с процессами измельчения, а также увеличения удельной поверхности продуктов обработки.

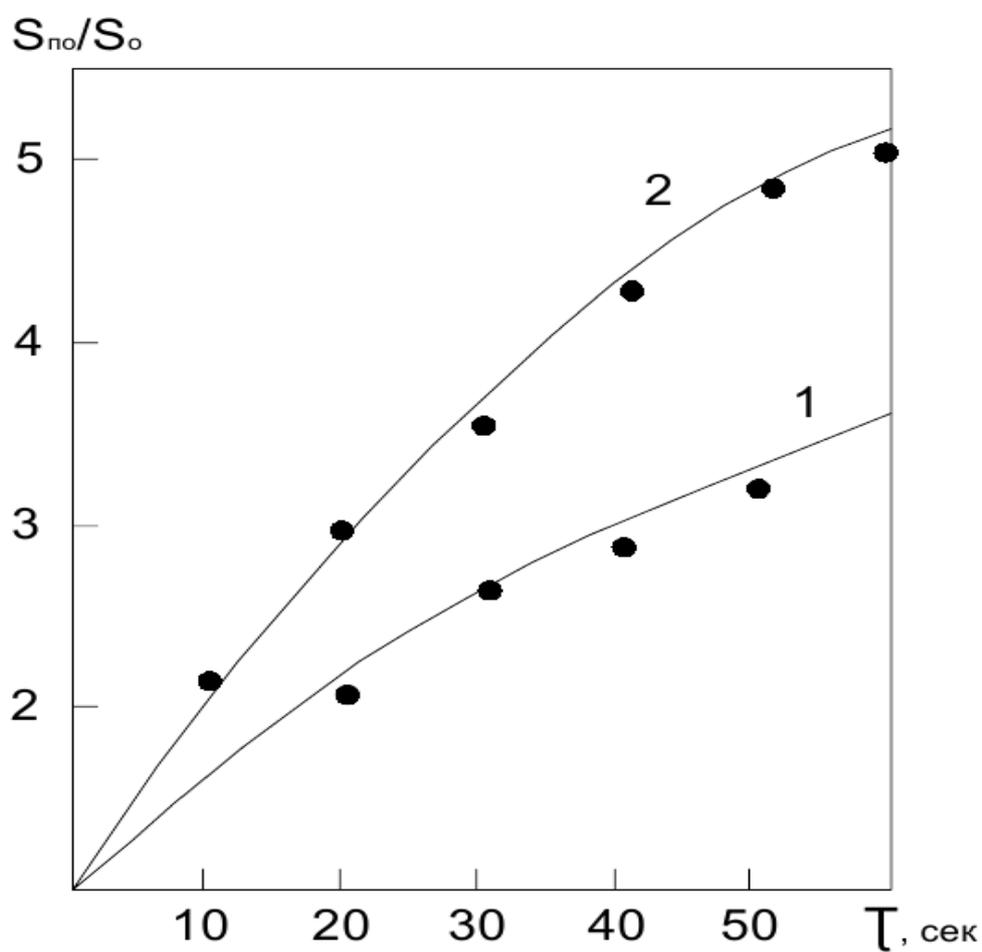


Рисунок 5.1 – Зависимость отношения удельных поверхностей угля до (S_0) и после плазмохимической обработки ($S_{\text{п.о.}}$) от продолжительности плазменного воздействия при температурах 127°C (1) и 527°C (2).

Частичная газификация органической части и образование достаточного количества пор при плазмохимической обработке должны инициировать диффузионные процессы минеральной части, составляющей уголь.

Для определения влияния минеральной части угля на формирование частиц с теми или иными значениями удельной поверхности проводилась также плазмохимическая обработка обеззолённых гранул углей Фан-Ягнобского месторождения.

Результаты исследований представлены на рисунке 5.2. Характерной особенностью поведения необеззолённых углей, как видно из рисунка 5.2, является достижение импеданса удельной поверхности уже при 60 сек обработки. Это свидетельствует об отрицательном вкладе минеральной части в развитие абсорбционной ёмкости при высокотемпературной обработке угля.

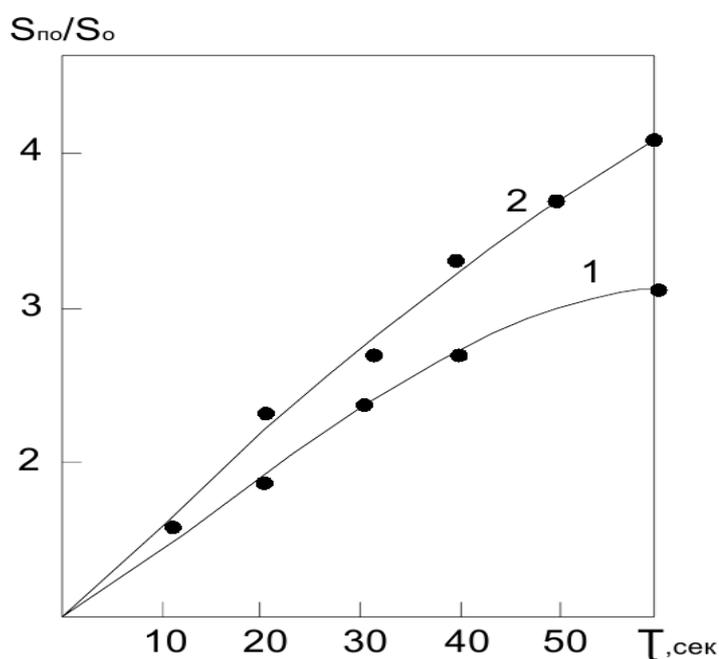


Рисунок 5.2 – Зависимость отношения удельных поверхностей угля до и после плазмохимической обработки от продолжительности плазменного воздействия для зольных (1) и обеззолённых гранул угля (2).

Пористую структуру углей после плазмохимической обработки определяли стандартным методом путём обработки изотерм адсорбции паров бензола и расчёта поверхности мезапор Киселева [109]. Результаты исследований представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Пористая структура углей Фан-Ягнобского месторождения после плазмохимической обработки

Размер частиц, мм	W	V _{микро.}	V _{мез.}
	см ³ ·г ⁻¹		
0,55-0,75	1,57	0,82	0,75
0,75-0,95	1,41	0,73	0,68
0,95-1,20	1,31	0,69	0,62
1,20-1,42	1,15	0,61	0,54
<i>Примечание: W - предельный объём сорбционного пространства; V_{микро.} и V_{мез.} - объёмы, соответственно, микропор и мезопор.</i>			

Для формирования железного катализатора, носитель в количестве 10 г загружали в ёмкость с насыщенным раствором хлорида железа, выдерживали в течение 4; 8; 12; 16; 18; 20; 24 ч и после предварительной сушки при температуре 127°C переносили на технологическую подложку плазмохимической установки.

Восстановление хлорида железа проводили атомами водорода, генерируемыми в потоке плазмы электрического разряда. Бомбардировка катализатора атомами водорода продолжалась до полного восстановления всего хлорида железа. Степень завершения восстановительных процессов определяли при помощи химического анализа раствора едкого натра в ловушке, устанавливаемой на магистрали от реактора до вакуумного поста.

Окисление восстановленных частиц железа осуществляли в вакуумной установке. Для этого после вакуумирования всей системы до остаточного давления 0,13 Па через кран тонкой регулировки в реактор с

образом напускались малые порции кислорода до появления импеданса на кривой зависимости давления от времени.

При помощи рентгенофазового метода было установлено, что после окисления на носителе формируются частицы γ -модификации оксида железа.

Влияние продолжительности выдержки на содержание γ - Fe_2O_3 в носителе проявляется в следующем (рисунок 5.3): на начальном этапе происходит пропорциональное увеличение концентрации γ - Fe_2O_3 и плавный переход в диффузионную область (носитель выдерживался в растворе хлорида железа более 8 ч). Это может казаться достоверным фактом, однако нужно отметить, что увеличение длительности выдержки в растворе носителя не всегда увеличивает абсорбционную ёмкость катализатора. Как видно из рисунка 5.3, удельная поверхность частиц γ - Fe_2O_3 , осаждённых при выдержке в течение 24 ч, не намного отличается от соответствующего значения при выдержке носителя в растворе в течение 4 ч.

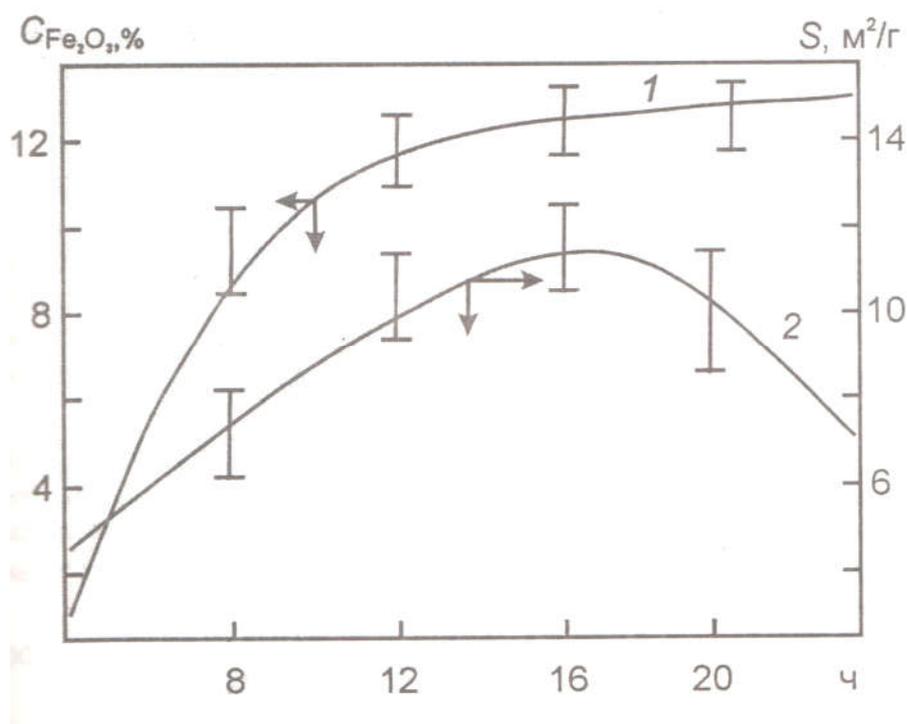


Рисунок 5.3 – Влияние продолжительности выдержки на концентрацию оксида железа в носителе (1) и удельную поверхность (2).

Полученные результаты можно объяснить в рамках следующего предположения. В заполненных до насыщения раствором хлорида железа микро- и макропорах носителя после бомбардировки атомами водорода происходит образование некоторого количества частиц железа. В результате миграции этих частиц происходит образование и разрастание размеров кристаллизационных центров. Протеканию таких процессов способствует вносимая атомами водорода тепловая и рекомбинационная энергия. При образовании из частиц конгломератов, естественно, происходит уменьшение удельной поверхности катализатора и его активности в целом.

При активации гранул углей Фан-Ягнобского месторождения в потоке низкотемпературной плазмы было достигнуто значительное увеличение удельной поверхности формирующихся частиц и высокие значения степени осаждения $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (до 18%) (рисунок 5.4).

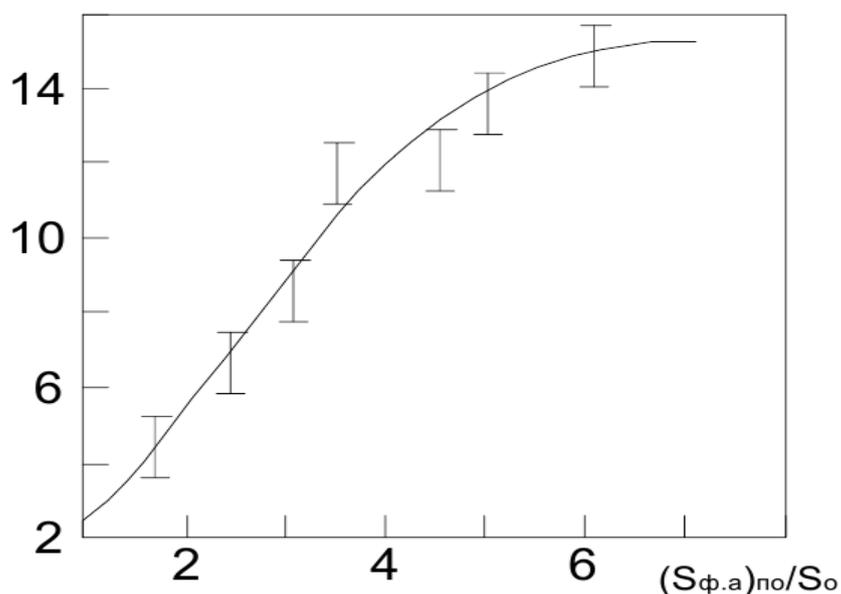


Рисунок 5.4 – Влияние значений удельной поверхности угольных гранул после плазмохимической обработки на концентрацию оксида железа в носителе.

Эффективность работы полученных катализаторов проверяли при очистке вод от ионов аммония.

В качестве солей аммония был использован NH_4NO_3 , исходная концентрация раствора составляла 0,5 г/л. В эксперименте применяли стеклянные адсорберы диаметром 30 мм. Катализатор в количестве 200 г загружали в колонку высотой 400 мм и через него фильтровали воду (сверху вниз). Отфильтрованную воду анализировали на содержание ионов аммония.

Было установлено, что использование катализатора на основе угля и нанесённого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для очистки вод приводит к уменьшению содержания ионов аммония почти в четыре раза.

Таким образом, в результате проведенных исследований, установлена перспективность использования углей для формирования катализаторов и использования их в процессах очистки сточных вод.

5.2. Получение материалов для очистки вод на основе оксида алюминия

Отличительной особенностью и преимуществом цеолитов и катализаторов на основе алюмосиликатов является их кристаллическая структура. Это свойство обеспечивает высокую активность и, тем самым, открывает широкую перспективу в расширении направлений исследований и применения их во многих каталитических процессах. Примером тому, как показывает анализ публикаций последних лет, является широкое применение алюмосиликатов в приготовлении сорбционных материалов для нейтрализации агрессивных газов, очистки природных и сточных вод.

В последнее время катализ стал также главной областью потребления слоистых глин. Катализаторы на основе глин, обычно в водородной или поливалентной катионной форме, обладают невысокой термической устойчивостью. Это связано с тем, что при повышенных температурах

происходит смыкание силикатных слоёв, приводящее к резкому сокращению поверхности, а следовательно, и к значительному падению каталитической активности.

Фиксирование глин кластерами оксидов металлов позволило в значительной степени решить эту проблему и привело к появлению нового класса пористых материалов столбчатых глин.

Свойства катализаторов определяются главным образом природой активного компонента и зависят от способа приготовления и природы носителя.

Доступность многих носителей (углей, цеолитов, бентонитовых глин и др.) и простота технологии синтеза сорбентов на основе оксидов металлов, гидроксидов, механическая прочность и высокие кинетические характеристики обеспечивают хорошие перспективы использования рассматриваемых материалов в технологии обработки природных и сточных вод, жидких радиоактивных отходов.

Широкое распространение физических методов стимулирования химических реакций в технологии неорганических веществ обусловлено возможностью значительно увеличивать способность компонентов вступать в химические взаимодействия, создавая подходящий термодинамический фон для обеспечения образования конечных продуктов. В основе физико-химических превращений, инициируемых физическими методами, лежат процессы генерации дефектов и различных изменений в кристаллических решётках исходных продуктов [110-112]. Данные процессы широко применяются в технологиях получения катализаторов и в каталитических процессах. Например, присутствие в поликомпонентном катализаторе $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ железоалюминиевой шпинели с изменённой структурой повышает каталитическую активность при окислении аммиака [113].

Нами изучено получение поликомпонентных катализаторов, в состав которых входят оксиды алюминия и цинка, при непрерывной бомбардировке атомами водорода гидроксида алюминия, пропитанного хлоридом цинка.

Гидроксид алюминия в данном случае используется, как носитель.

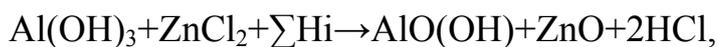
Носитель, пропитанный раствором хлорида цинка, высушивали и затем переносили на технологическую подложку высокочастотной (ВЧ) плазмохимической установки, подробно описанной в [114].

Генерацию атомов водорода осуществляли путем пропускания водорода через плазму электрического разряда, создаваемого между внешними электродами, один из которых соединен с фидером ВЧ-генератора с частотой 1275 МГц, а второй заземлен. В конструкции установки технологическая подложка свободно перемещалась относительно центра разряда вдоль реактора, что позволяло свободно корректировать энергию обрабатываемого материала, которая вносилась водородными атомами.

Бомбардировка атомами водорода носителя, который заранее пропитывался хлоридом цинка, осуществлялась при значениях L/d , составляющих 30 и 15, где d – диаметр реактора, L - расстояние до центра плазмы технологической подложки. При бомбардировке температура контролировалась с помощью двух независимых хромель-алюмеловых термопар.

На рисунке 5.5 представлена дифрактограмма продуктов, полученных в результате бомбардировки атомами водорода носителя, пропитанного хлоридом цинка, в течение 1 часа, $L/d=30$. Из рисунка 5.5а видно, что в результате бомбардировки образуются оксид цинка и бемит, что также подтверждается оценкой ИК-спектров поглощения, в которых присутствует полоса поглощения при 1080 см^{-1} , свидетельствующая о присутствии $\text{AlO}(\text{OH})$.

Используя полученные результаты, нами написана брутто-схема реакции:



где: $\sum \text{H}_i$ - поток атомов водорода.

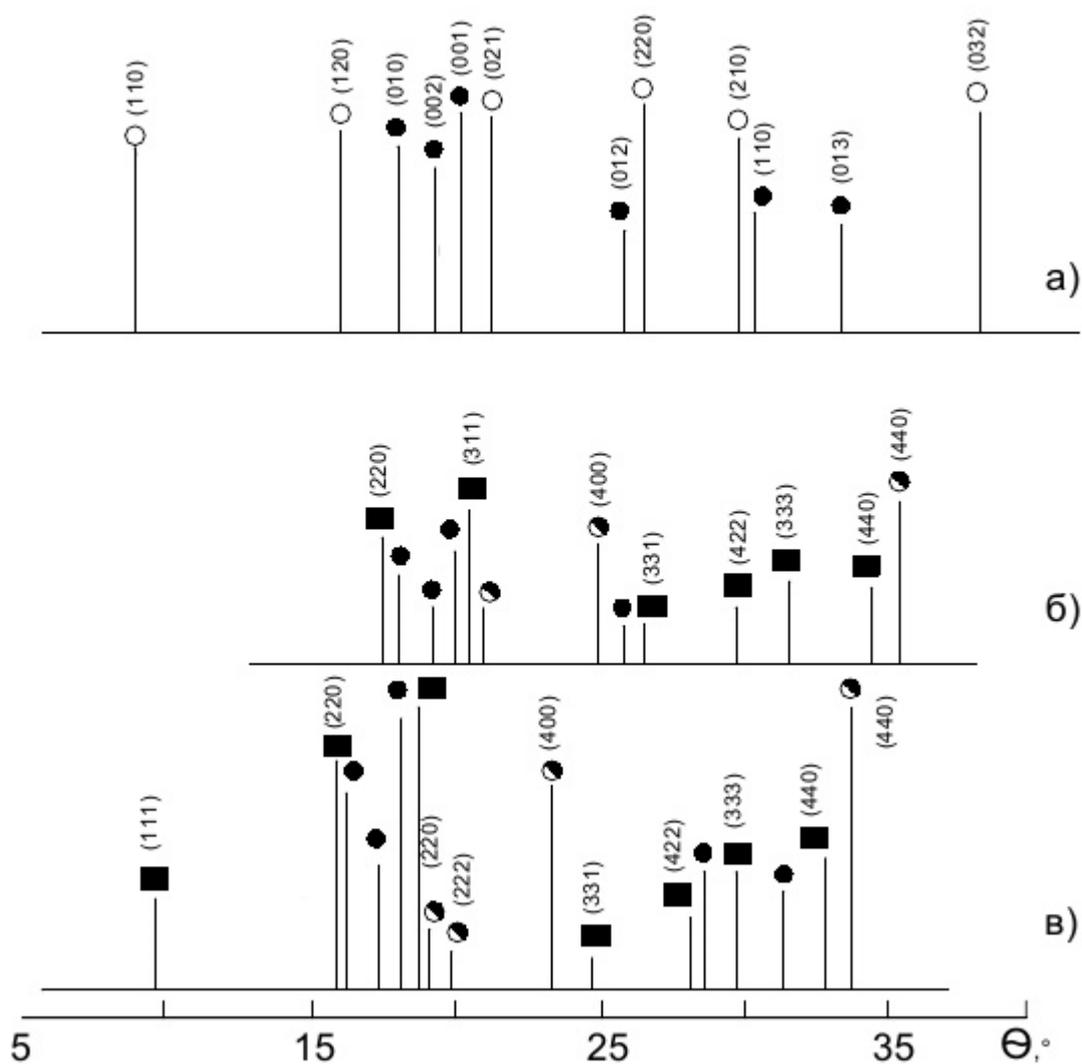


Рисунок 5.5 – Дифрактограмма продуктов бомбардировки носителя с хлоридом цинка атомами водорода продолжительностью (мин): а) - 60 при $L/d=30$; б) 90 при $L/d=15$, в) 150 при $L/d=15$ (■ – $ZnAl_2O_4$; ● – ZnO ; ○ – $AlO(OH)$; □ – $\gamma-Al_2O_3$).

В процессе бомбардировки, согласно предложенной схеме реакции, осуществляется образование бемита и дегидратация гидроксида алюминия. Гидроксид цинка образуется в результате сорбции хлоридом цинка воды, при этом атомы водорода выступают в качестве катализаторов реакции. Для образования ZnO в результате обезвоживания гидроксида цинка, необходим

постоянный подвод комбинационной энергии атомов водорода и тепловой энергии.

Индексирование рентгенограмм, представленных на рисунке 5.5, показывает, что происходит образование бемита ромбического строения со следующими параметрами кристаллической решётки:

$$a = 4,41 \pm 0,05 \text{ \AA}; b = 9,41 \pm 0,05 \text{ \AA}; c = 2,845 \pm 0,05 \text{ \AA}.$$

Как видно из рисунка 5.5, на рентгенограмме происходит образование новых фаз - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и цинкалюминиевой шпинели (ZnAl_2O_4), которые образуются в зависимости от увеличения числа поступающих атомов водорода, а также в зависимости от энергии, подаваемой на обрабатываемый материал, что достигалось перемещением ближе к центру плазмы ($L/d=15$) технологической подложки.

Образование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит в результате протекания следующей фазы процесса:



Образование ZnAl_2O_4 происходит в результате внесения энергии атомами водорода в диффузионную подвижность восстановленных атомов цинка.

При увеличении времени бомбардировки до 150 мин происходит количественное увеличение шпинельной фазы, что подтверждается рефлексами отражений на дифрактограмме с развитой интенсивностью (рисунок 5.5в).

На рисунке 5.6 приводятся ИК-спектры поглощения носителя, пропитанного хлоридом цинка, после бомбардировки атомами водорода в течение 150 мин. Наблюдаемые на рисунке 5.6 полосы поглощения при 600 и 880 см^{-1} относятся к $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а полоса при 800 см^{-1} является характерной для тетраэдров AlO_4 структуры шпинелей.

Проводились также исследования по зависимости концентрации и удельной поверхности катализатора от длительности выдержки носителя в растворе хлорида цинка. Навеска 20 г гидроксида алюминия помещалась в

ёмкость, содержащую насыщенный раствор хлорида цинка, выдерживалась в течение 8; 12; 16; 18; 20 часов, подвергалась высушиванию и затем бомбардировке водородными атомами.

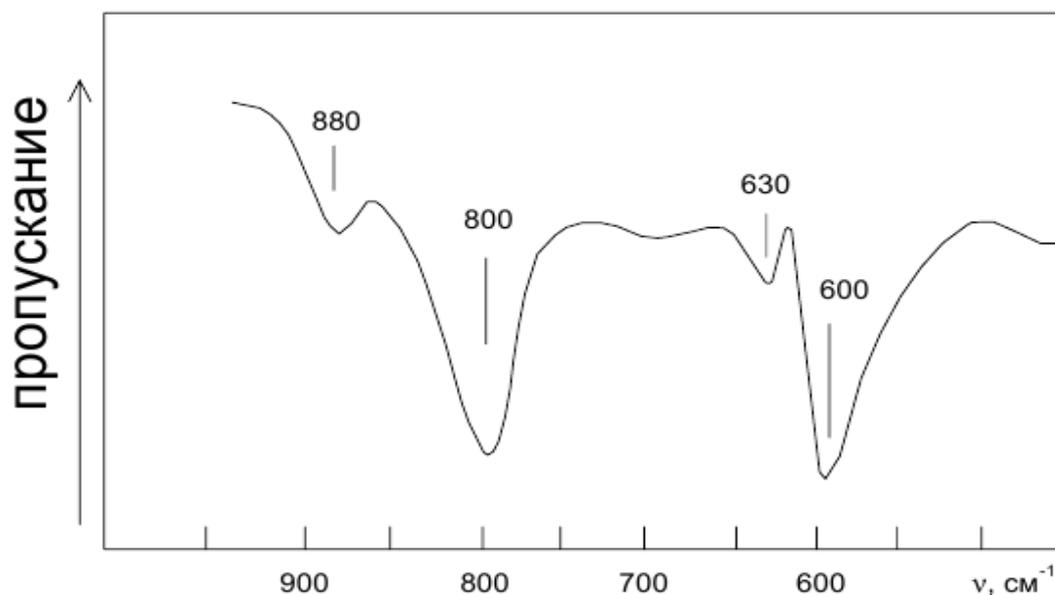


Рисунок 5.6 – ИК-спектры поглощения $\text{Al}(\text{OH})_3$, пропитанного хлоридом цинка.

На рисунке 5.7 приведены зависимости удельной поверхности катализатора и содержания оксида цинка от длительности, на которых видно, что на начальном этапе в носителе происходит почти пропорциональное увеличение удержания ZnO в зависимости от продолжительности выдержки. При выдержке в растворе хлорида цинка носителя в течение 10 часов отмечается переход в диффузионную область. Данная зависимость может являться стандартной, однако выявлено, что не всегда повышение времени выдержки в растворе носителя влечёт за собой увеличение абсорбционной ёмкости катализатора. Из рисунка 5.7 (2) видно, что удельная поверхность ZnO , осажденного при 20-часовой выдержке, не сильно отличается от соответствующего значения при 4-х часовой выдержке носителя в растворе.

Это можно объяснить тем фактом, что в микро- и макропорах носителя, заполненных до насыщения раствором хлорида цинка, при бомбардировке водородными атомами происходит образование определённого количества частиц цинка. Данные частицы мигрируют и образуют центры кристаллизации, увеличивающиеся в размерах. Объединение частиц в конгломераты уменьшает удельную поверхность и активность катализатора в целом.

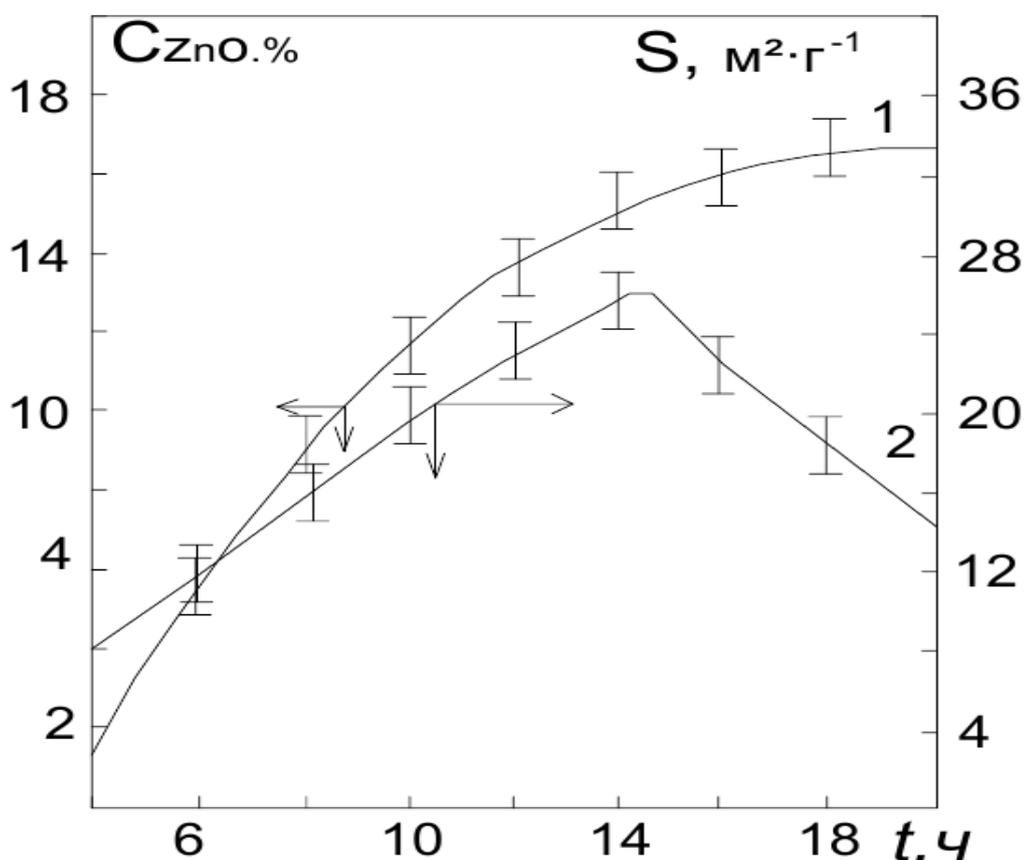


Рисунок 5.7 - Влияние продолжительности выдержки на удельную поверхность (2) и содержание оксида цинка в носителе (1).

Для поликомпонентных катализаторов на основе оксида цинка и гидроксида алюминия была исследована активность при адсорбции диоксида серы из газа, содержащего около 2 об.% оксида серы (IV). Процесс проводи-

ли в вакуумной установке с электронными весами, на которых проводили количественное определение адсорбированного оксида серы. Катализатор в количестве $5 \cdot 10^{-3}$ кг направляли в лодочке из танталовой фольги и подвешивали на одно из плеч электронных весов. Предварительно проводилась откачка системы до значений 1,3-1,5 Па, затем в систему запускался под давлением 132 Па рабочий газ.

На рисунке 5.8 представлена зависимость количества диоксида серы, поглощённого единицей веса катализатора, от давления.

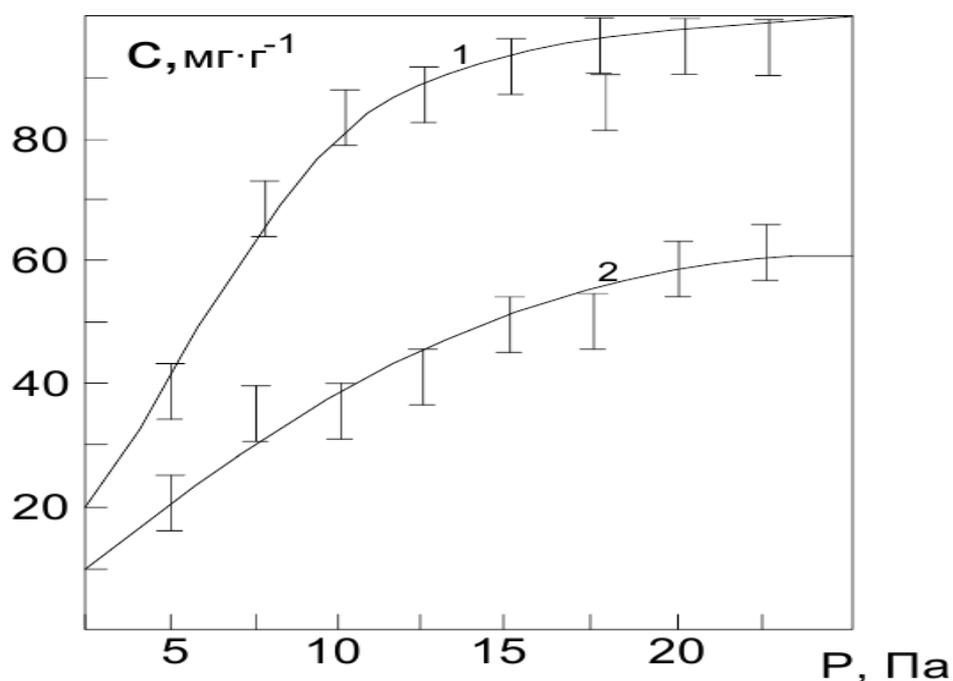


Рисунок 5.8 - Изотерма адсорбции диоксида серы катализаторами ZnO+Al₂O₃ (1) и ZnO+Al₂O₃, имеющим в составе ZnAl₂O₄ (2).

Кривая 2 на рисунке 5.8 показывает адсорбцию катализатором диоксида серы (в катализаторе присутствует определённое количество цинкалюминиевой шпинели). Из рисунка 5.8 (кривая 2) видно, что в системе ZnO-Al₂O₃, которая получена плазмохимическим методом, образуется шпи-

нтельное соединение типа $ZnAl_2O_4$, обеспечивающее в системе высокую адсорбционную ёмкость.

Можно предположить, что, выбирая условие формирования шпинелей с дефектной структурой, возможно значительно увеличить активность и адсорбционную ёмкость контактных масс.

Таким образом, в результате проведённых исследований обнаружено, что использование гидроксида алюминия в качестве носителя в процессе плазмохимического получения поликомпонентных катализаторов на основе $ZnO-Al_2O_3$ позволяет генерировать формирование промежуточных фаз типа бемита, что существенно влияет на формирование катализаторов с дефектной структурой. С другой стороны, при использовании $Al(OH)_3$ в качестве носителя возникает благоприятное условие для образования шпинелей, что существенно увеличивает адсорбционную ёмкость и активность поликомпонентных катализаторов.

5.3. Математические модели процесса очистки вод коагулянтами

В настоящее время Республика Таджикистан испытывает острый дефицит в коагулянтах, используемых для очистки питьевых и сточных вод. В качестве коагулянта нами предлагается использовать некоторые природные воды, химический состав которых соответствует составу используемых на практике коагулянтов [115]. В качестве объекта исследования взята вода родника Каратагского массива. В результате проведённых титрометрических, рентгенофазового и атомно-эмиссионно-спектрального анализов определён примерный химический состав исследуемой воды: Al_2O_3 – 0.4 г/л; Fe_2O_3 – 1.3 г/л; SO_4^{4-} – 1.88 г/л; K^+ – 0,003 мг/мл; Na^+ – 0.004 мг/мл. Коагулирующую способность Каратагского природного родника изучали методом пробного коагулирования при осветлении воды реки Варзоб, основные показатели которой варьировались в пределах: температура – от 8 до 15°C; pH 6.4-8.5; щёлочность – от 1.5 до 20

мг-экв/л; мутность – от 1200 до 3200 мг/л. Экспериментально изучено влияние этой воды в качестве коагулянта для очистки воды. Эти данные приведены в таблице 5.2.

Для установления зависимости между дозой коагулянта и степенью очистки вод воспользуемся формулой вида $y=ax^b$, так как полученные экспериментальные данные более соответствуют именно этому типу зависимости. Здесь и b – произвольные константы. Подтверждением этому является кривая линия, получаемая при нанесении этих точек в прямоугольную систему координат. Если же нанести их на логарифмическую бумагу ($\lg x$, $\lg y$), получим уравнение кривой [116].

Таблица 5.2 - Сравнительные параметры коагулирующей способности родника Каратагского массива

Наименование коагулянта	Доза коагулянта, мл/л						
	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,5
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	47	58	64	7	76	78	83
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	53	60	68	75	8	85	88
Вода родника Каратага	23	36	40	47	50	55	65

Для подбора параметров в эмпирических формулах существуют различные методы, такие, как метод наименьших квадратов, номографический метод и т.д. Нами использовался метод средних точек, так как по нему среднее значение процентного отклонения между вычисленными и экспериментальными данными очистки вод было наименьшим по сравнению с другими методами. С этой целью составляем вспомогательную таблицу 5.3.

Таблица 5.3 – Экспериментальные данные и их значения логарифмов

x_1 , мл/л	y , %	$\lg x_1$	$\lg y$
1,0	23	0	1,3617
1,5	36	0,1761	1,5563
2,0	40	0,3010	1,6021
2,5	47	0,3979	1,6721
3,0	50	0,4771	1,6990
3,5	55	0,5441	1,7404
4,5	65	0,6532	1,8129

Составляем две группы уравнений:

$$\lg a + 0 \cdot b = 1.3617 \qquad \lg a + 0.3979b = 1.6721$$

$$\lg a + 0.1761b = 1.5563 \qquad \lg a + 0.4771b = 1.6990$$

$$\lg a + 0.3010b = 1.6021 \text{ и } \lg a + 0.5441b = 1.7404$$

$$\lg a + 0.6532b = 1.8129$$

Суммируем их в группы, получаем:

$$3 \lg a + 0.4771b = 4.5201,$$

$$4 \lg a + 2.0723b = 6.9294.$$

При их совместном решении получаем: $a = 25.52$ и $b = 0.6285$.

Таким образом, уравнение, связывающее зависимость степени очистки вод от коагулянта воды родника Каратагского массива, имеет вид:

$$y = 25.52x_1^{0.6285}. \qquad (5.1)$$

В таблице 5.4 приведено процентное отклонение вычисленных значений степени очистки вод (y) по формуле (5.1) от экспериментальных ($y_э$).

Таблица 5.4 – Вычисленные и экспериментальные данные и их процентные отклонения

$U_{\text{выч.}}$	$U_{\text{э}}$	Процентное отклонение
25,52	23	+10,96
32,93	36	-8,53
39,45	40	-1,38
45,38	47	-3,45
50,89	50	-1,78
56,10	55	+2,00
65,66	65	+1,02

Среднее значение процентного отклонения составляет 4.2%.

При сравнении коагулирующей способности родника Каратагского массива для очистки вод были применены и другие коагулянты: сернокислый алюминий $Al_2(SO_4) \cdot 18H_2O$ и хлорид железа $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Полученные данные приведены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Доза коагулянтов сернокислого алюминия и хлорида железа и их процентные выражения очистки вод

x_2 , мл/л	$y_{\text{э}}$, %	x_3 , мл/л	$y_{\text{э}}$, %
1,0	47	1,0	53
1,5	58	1,5	60
2,0	64	2,0	68
2,5	70	2,5	75
3,0	76	3,0	80
3,5	78	3,5	85
4,5	83	4,5	88

Используя данные таблицы 5.5, аналогичным образом, нами выведены эмпирические формулы (5.2) и (5.3) зависимости степени очищения мутности воды коагулянтами сернокислого алюминия и хлорида железа:

$$y = 48.59x_2^{0,3817}, \quad (5.2)$$

$$y = 52.32x_3^{0,3751}. \quad (5.3)$$

Среднее значение процентного отклонения искомого показателя от экспериментальных точек составило, соответственно, 2,2 и 1,7%.

Таким образом, для установления зависимости эффекта осветления от дозы природного коагулянта, температуры и pH по сравнению с указанными свойствами классических коагулянтов - хлорида железа и сульфата алюминия, выявлено, что воду родника Каратагского массива можно использовать, как коагулянт для очистки питьевых и сточных вод.

При сравнительно небольших количествах экспериментальных точек для подбора параметров в эмпирических формулах эффективным методом является метод средних точек. Судя по процентным отклонениям, можно считать, что полученные эмпирические формулы хорошо описывают рассматриваемый технологический процесс и позволяют извлекать максимум информации при минимальном числе опытов.

5.4. Сравнительные характеристики полученных адсорбентов со смешанными алюможелезными коагулянтами

Как известно, наиболее доступным материалом для очистки воды является активированный уголь, который может быть модифицирован с целью повышения активности. Обычно уголь используют для очистки воды от пестицидов, нефтепродуктов, хлора и других химических веществ. Адсорбент на основе углей также удаляет запахи и неприятный вкус воды. Поэтому нами разработан адсорбент на основе Фан-Ягнобских углей, который показал эффективность при очистке вод.

К недостаткам адсорбентов на основе углей можно отнести следующие: угольные адсорбенты работают при низких скоростях фильтрации, поэтому бактерии, которые задерживаются на порах сорбента, не погибают и могут свободно размножаться.

Адсорбенты на основе оксида алюминия также являются эффективными материалами для очистки вод от тяжёлых металлов, мышьяка и др.

В настоящей работе нами разработан композиционный материал на основе Al_2O_3 для очистки вод. Использование оксида алюминия в качестве носителя в плазмохимическом процессе при получении сорбента позволяет формировать фазы типа бемита с дефектной структурой и возможными благоприятными условиями для образования шпинелей, которые увеличивают сорбционную ёмкость.

Опыты показали, что адсорбенты на основе оксида алюминия эффективны при очистке промышленных вод.

Однако применение коагулянтов на основе хлоридов железа и алюминия имеет ряд преимуществ по сравнению с твёрдыми сорбентами.

Алюможелезные коагулянты легко можно получить путём взаимодействия алюмосиликатных руд с соляной кислотой и в виде раствора непосредственно можно использовать при очистке.

Для глубокой очистки вод целесообразно использовать комбинированные схемы очистки вод. Сначала провести очистку вод коагулянтом, а затем использовать твёрдые адсорбенты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В предыдущих работах по кислотному разложению алюмосиликатных руд [1-4] была рассмотрена комплексная переработка этих руд минеральными кислотами, а также хлорное разложение указанных руд.

В настоящей работе рассматривается вопрос получения смешанных алюминийжелезосодержащих коагулянтов из нефелиновых сиенитов, каолиновых глин, цеолитов и бентонитовых глин, а также изучение их коагулирующих свойств.

Проведённые исследования по изучению физико-химических свойств и технологии разложения алюмосиликатных руд кислотами позволили найти оптимальные условия получения смешанных коагулянтов и выбрать для их получения наиболее подходящую руду.

Изучено влияние температуры, длительности процесса и концентрации кислоты на процесс разложения алюмосиликатных руд, что позволяет найти рациональные параметры для проведения технологических процессов.

В настоящей работе не изучена кинетика процесса разложения руд, так как во многих работах по кислотному разложению алюмосиликатных руд изучены механизмы протекания кинетических процессов [39, 70, 74] с применением уравнения Аррениуса. Также определено, что разложение алюмосиликатных руд происходит в диффузионных или кинетических областях.

На рисунке 6.1 и в таблице 6.1 приводятся результаты, полученные при оптимальных условиях разложения алюмосиликатных руд. Как видно из таблицы 6.1, во всех изученных рудах степень извлечения железа составляет выше 60%. Извлечение алюминия резко различается в зависимости от руды. Так, например, для необожжённых нефелиновых сиенитов при оптимальных условиях степень извлечения Al_2O_3 составляет 51,0%, а Fe_2O_3 – 90,0%. Каолиновые глины после обжига дают результаты для оксидов железа и алюминия более 70%. Для цеолитов (необожжённых и предварительно обожжённых) степень извлечения оксида алюминия составляет 35,2%. Хотя в бенто-

нитовых глинах содержание оксидов алюминия и железа незначительно, на стадии извлечения полезных компонентов для этих глин оно составляет более 80%.

Таблица 6.1 – Извлечение оксидов железа и алюминия из местных сырьевых материалов Таджикистана (алюмосиликатного сырья)

Сырьё	Оксиды, %	
	Al_2O_3	Fe_2O_3
Нефелиновые сиениты (без обжига)	51,3	90,0
Каолиновые глины	77,4	77,9
Цеолиты	35,2	62,3
Бентонитовые глины (месторождение Кара- таг)	90,2	81,5

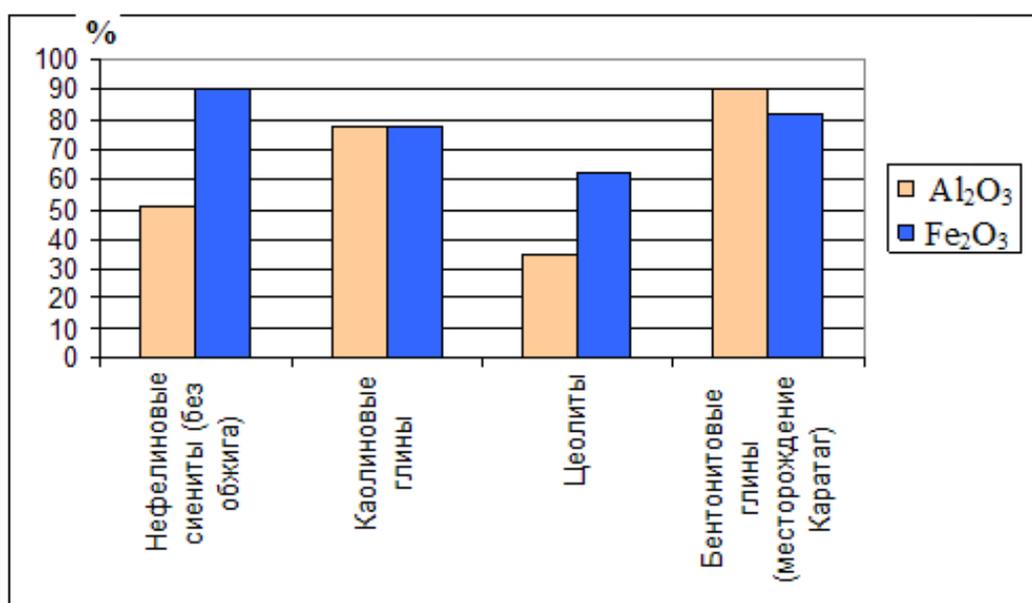


Рисунок 6.1 – Извлечение оксидов алюминия и железа из местных алюмосиликатных руд при оптимальных параметрах.

Использование бентонитовых глин выгодно тем, что после кислотного разложения в твёрдом остатке получаем адсорбент для умягчения вод. Поэтому для очистки вод выгодно использовать доступное сырьё – бентонитовые глины.

Таким образом, определены оптимальные параметры разложения алюмосиликатных руд с целью получения смешанных коагулянтов.

Исходя из оптимальных параметров разложения местного алюмосиликатного сырья, предложена принципиальная технологическая схема переработки нефелиновых сиенитов, каолиновых глин, цеолитов и бентонитовых глин, представленная на рисунке 6.2.

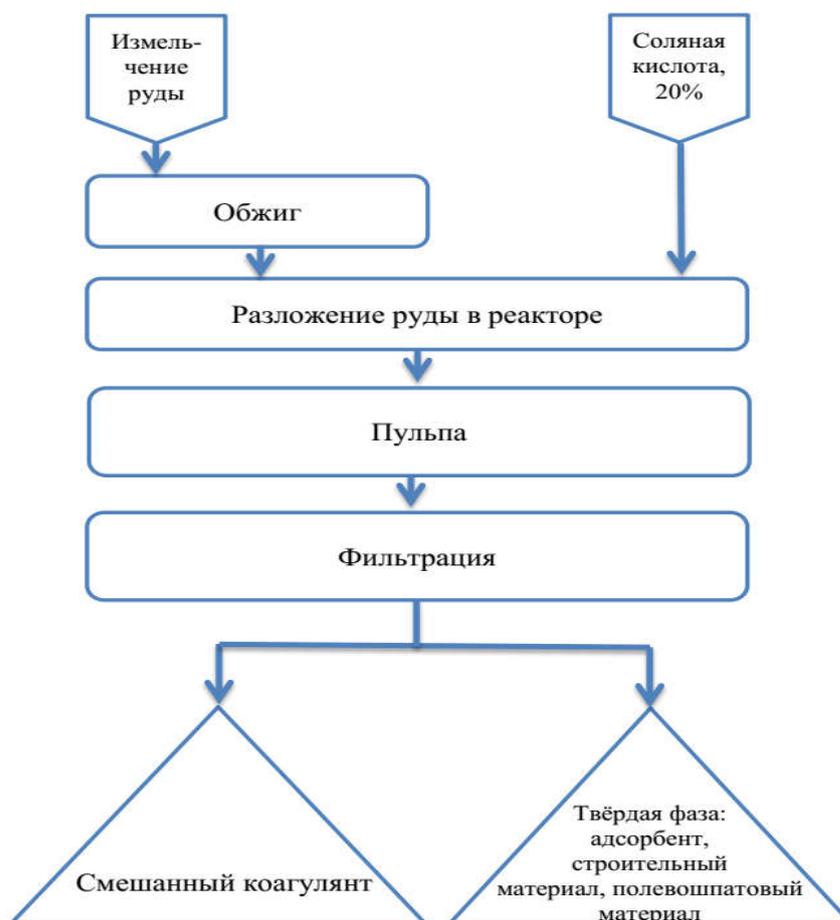


Рисунок 6.2 - Принципиальная технологическая схема переработки нефелиновых сиенитов, каолиновых глин, цеолитов и бентонитовых глин.

В настоящей работе, наряду с получением смешанных алюминийжелезосодержащих коагулянтов, разработаны сорбенты на основе углей для очистки вод. При активации углей Фан-Ягнобского месторождения в низкотемпературной плазме было достигнуто значительное увеличение удельной поверхности формирующихся частиц и высокие значения осаждения оксида железа в качестве добавок. Получение композиционных материалов на основе углей было проведено для очистки вод от ионов аммония, нитратов и фосфатов, которое показало эффективность полученного сорбента.

Кроме того, в данной работе представлены результаты получения материалов для очистки вод на основе оксида алюминия. Активный Al_2O_3 очень эффективен для очистки вод от ионов фтора, мышьяка, цинка, свинца, нитратов и других примесей.

Нами рассмотрена возможность получения материалов на основе Al_2O_3 , пропитанного хлоридом цинка в плазменном потоке водорода. Использование оксида алюминия в качестве носителя увеличивает адсорбционную ёмкость и активность композиционного материала. Полученный материал на основе Al_2O_3 также показал целесообразность его применения для удаления примесей ионов различных металлов при очистке вод.

ВЫВОДЫ

1. Изучено кислотное разложение нефелиновых сиенитов, каолиновых глин, цеолитов и бентонитовых глин. Определены рациональные условия кислотного разложения сырья с целью получения смешанных коагулянтов.

2. Химическим, дифференциально-термическим и рентгенофазовым методами анализа изучены физико-химические свойства исходного алюмосиликатного сырья и конечных продуктов после разложения соляной кислотой.

3. Изучена коагулирующая способность смешанных коагулянтов. Показана эффективность смешанных коагулянтов при продолжительностях процесса и различных температурах. Установлено, что эффективность смешанных коагулянтов, полученных из различных алюмосиликатных руд, составляет более 95%.

4. Разработан адсорбент на основе углей Фан-Ягнобского месторождения в низкотемпературной плазме нанесением оксида железа и показана эффективность полученного адсорбента для удаления ионов аммония, нитратов и фосфатов.

5. Разработан адсорбент на основе оксида алюминия в низкотемпературной плазме нанесением на поверхность Al_2O_3 цинка и показана эффективность полученного сорбента.

6. На основании проведённых исследований разработана принципиальная технологическая схема переработки алюмосиликатных руд соляной кислотой, которая состоит из процессов измельчения руды, обжига, разложения, фильтрации с получением смешанных коагулянтов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лайнер, Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами / Ю.А. Лайнер. – М.: Наука, 1982. – 208 с.
2. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья / У.М. Мирсаидов, Х. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 1998. – 238 с.
3. Китлер, И.Н. Нефелины - комплексное сырьё алюминиевой промышленности / И.Н. Китлер, Ю.А. Лайнер. – М.: Наука, 1968. – 237 с.
4. Пономарев, В.Д. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов / В.Д. Пономарев, В.С. Сажин, Л.П. Ни. – М.: Metallurgy, 1964. – 112 с.
5. Манвелян, М.Г. Химия и технология глинозема / М.Г. Манвелян // Труды Всесоюзного совещания: НТИ СНХ АрмССР. – Ереван, 1964. – С.31-43.
6. Назаров, Ш.Б. Селективные методы разложения высококремнистых алюминиевых руд минеральными кислотами / Ш.Б. Назаров, Х.С. Сафиев, У.М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2008. – 237 с.
7. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка аргиллитов и каолиновых глин Таджикистана / У.М. Мирсаидов, Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев. – Душанбе: Дониш, 2016. – 92 с.
8. Земятгинский, П.А. К вопросу происхождения каолина / П.А. Земятгинский // Доклады АН СССР. – 1938. – Т.20. -№6. – С.471.
9. Манвелян, М.Г. Обескремнивание щелочных алюминатных растворов / М.Г. Манвелян, А.А. Ханамирова. – Ереван: Изд-во АН Армянской ССР, 1973.
10. Сизяков, В.М. Состояние и проблемы развития алюминиевой промышленности России в условиях экономики переходного периода / В.М. Сизяков // Цветные металлы. – 2000. - №11-12.

11. Производство глинозёма / А.И. Лайнер, Н.И. Еремин, Ю.А. Лайнер, И.З. Певзнер. – М.: Металлургия, 1978.
12. Сизяков, В.М. Повышение качества глинозёма в попутной продукции при переработке нефелинов / В.М. Сизяков, В.И. Корнеев, В.В. Андреев. – М.: Металлургия, 1986.
13. Кузнецов, А.А. Опыт работы ОАО Пикалевское объединение «Глинозём» по модернизации и реконструкции производств / А.А. Кузнецов, В.М. Сизяков // Цветные металлы. – 1999. - №9.
14. Ни, Л.П. Комбинированные способы переработки низкокачественного алюминиевого сырья / Л.П. Ни, В.Л. Райзман. – Алма-Ата: Наука. – 1988.
15. Профилактические и лечебные свойства природных цеолитов / Е.М. Блажитко [и др.]. – Новосибирск, 2000.
16. Бгатова, Н.П. Использование биологически активных пищевых добавок на основе природных минералов для детоксикации организма / Н.П. Бгатова. – Новосибирск, 2000.
17. Виноградов, В.В. Акт о применении цеолитов для профилактики радиационных поражений в районе Чернобыльской АЭС. – М.: Институт физиологии СО АН, 1986.
18. Бгатова, Н.П. Влияние природного цеолита на структурную организацию стенки тонкой кишки при его использовании в качестве пищевой добавки / Природные минералы на службе человека (Минеральная среда и жизнь) // Международная научно-практическая конференция. — Новосибирск, 1997. -С.46-47.
19. Cheetham, A.K., Day, P. Solid State Chemistry. – Clarendon Press, 1992.
20. Natural and Synthetic Zeolites- Mines Information Circular/Natural and Synthetic Zeolites. Clifton, Robert A. UNITED STATES DEPARTMENT OF THE INTERIOR Information Circular 9140, 1987.
21. Бентонитовые глины Украины. – Киев: изд-во АН УССР, 1961. -№7. – С.127.

- 22.Бентонитовые глины Узбекистана. – Ташкент: изд-во АН УзбССР, 1963. – С.185; 189-194.
- 23.Мерабишвили, М.С. Бентонитовые глины / М.С. Мерабишвили. –М.: Госгеолтехиздат, 1962. –С.4-22.
- 24.Сало, Д.П. Высокодисперсные минералы в фармации и медицине / Д.П. Сало, Ф.Д. Овчаренко, Н.Н. Круглицкий. – Киев: Наукова думка, 1969. – С.200-226; 510.
- 25.Цагарейшвили, Г.В. Некоторые итоги исследования и применения бентонитов Грузии в фармации и медицине / Г.В. Цагарейшвили. – Тбилиси: Мецниерба, 1974. –С.130.
- 26.Бентонитовые глины Чехословакии и Украины: Труды Украинско-чехословацкой конференции по бентонитам. – Киев, Ужгород, 1965.
- 27.Бентонитовые глины и облагораживание фотографических желатин / Н.Н. Круглицкий, Н.В. Кирсанов, В.О. Иванов, П.К. Залезняк. – Казань: Татарское книжное изд-во, 1973. –С.134.
- 28.Дробинина, Н.Х. Перспективы поисков бентонитов и солеустойчивых глин в Юго-Западном Таджикистане и экономическая эффективность их применения / Н.Х. Дробинина. – Душанбе, 1973. – 46 с.
- 29.Кариев, А.Р. К использованию бентонитовых глин палеогена Южного Гиссара в качестве керамзитового сырья в строительной промышленности / А.Р. Кариев, В.С. Бабаева // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1991. –Т.34. –С.505-507.
- 30.Бабаева, В.С. Химический состав бентонитов палеогена Таджикской депрессии / В.С. Бабаева, А.Р. Кариев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1991. –Т.34. –С.439-442.
- 31.Запольский, А.К., Бондарь, Л.А., Хвастухин, Ю.И. // Химия и технология воды. - 1980. - Т.2. - №5. - С.454-458.
- 32.Ткачев, К.В. Технология коагулянтов / К.В. Ткачев, А.К. Запольский, Ю.К. Кисиль. - Л.: Химия, 1978. - 184 с.

33. Сафиев Х. Исследование процесса выщелачивания высокожелезистых бокситов серной кислотой / Х. Сафиев, А.С. Плыгунов, А.К. Запольский // Химическая технология. - 1975. -№6. –С.62.
34. Сутырин, Ю.Е., Зверев, Л.В., Солнцев, Б.П. К вопросу вскрытия серной кислотой глинозёмсодержащих продуктов // Известия Вузов. Цветная металлургия. – 1974. -№6. –С.50-52.
35. Кузнецов, В.П. Обогащение бокситов / В.П. Кузнецов, М.Л. Волова, В.Е. Лифиренко. -М.: Недра, 1978.-277 с.
36. Взаимодействие каолинита с серной кислотой в процессе механохимической обработки / Б.Н. Дудкин, И.В. Лоухина, В.П. Исупов, Е.Г. Аввакумов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – Т. 12.– С. 327– 330.
37. Запольский, А.К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: свойства, получение, применение / А.К. Запольский, А.А. Баран. - Л.: Химия, 1987. – 208 с.
38. Майоров Д.В. Исследование усовершенствованной сернокислотной технологии переработки нефелина с получением коагулянта для очистки воды: дис. к-та. техн. наук: 28.03.36: защищена 8.06.2011 / Д.В. Майоров. -Апатиты: ИХТРЭМС, 2001.-193 с.
39. Технология коагулянтов / Э.Б. Гитис, Е.Ф. Дубрава, С.К. Соляниц и [др.]. - Л.: Химия, 1974. –С.49-52.
40. Очистка воды основными хлоридами алюминия / А.П. Шутько, В.Ф. Сороченко, Я.Б. Козлиновский и [др.]. – Киев: Техника, 1984. – 134 с.
41. Основные направления научно-исследовательских работ в производстве глинозёма и алюминия за рубежом. – М.: Цветметинформация. – 1975. –Ч.2. – 54 с.
42. Фурман А.А. Основы химии и технологии безводных хлоридов / А.А. Фурман, Б.Г. Рабовский. – М.: Химия, 1970. – 256 с.
43. Мирзоев, Б. Хлорное и кислотное разложение нефелиновых сиенитов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Б. Мирзоев. – Душанбе, 1994. – 28 с.

44. Морозов, И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов / И.С. Морозов. – М.: Наука, 1966. – 253 с.
45. Спицын, В.И. Хлорирование окислов и природных соединений / В.И. Спицын, О.М. Гвоздева. – М.: Институт прикладной минералогии, 1931.
46. А.с. 23973 СССР / И.А. Казарновский // Вестник Комитета по изобретениям, 1931. -№11.
47. Фурман, А.А. Неорганические хлориды: химия и технология / А.А. Фурман. – М.: Химия, 1980. – 416 с.
48. Фурман, А.А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие вещества / А.А. Фурман. - М.: Химия, 1976. - 86 с.
49. Назаров, Ю.Н. Состояние и перспективы развития хлорной металлургии / Ю.Н. Назаров, В.А. Крохин // Цветные металлы. - 1981. -№9. -С.68-70.
50. Kasijorowski // Pig. Chem. - 136. -V.20. -№8-9. - P.231.
51. Безукладников, А.Б. Исследование хлорирования североонежского боксита / А.Б. Безукладников, Л.Д. Штилерман, М.Г. Романовская // Производство магния. - Л.: ВАМИ. - 1979. -№ 104. -С.49-55.
52. Безукладников, А.Б. Зависимость скорости хлорирования североонежского боксита от состава хлорирующего газа / А.Б. Безукладников, Л.Д. Штилерман, М.Г. Романовская // Производство магния. - Л.: ВАМИ. - 1979. -№ 104. -С.57-60.
53. Селективное хлорирование бокситов смесью хлора и четыреххлористого кремния / А.Н. Зотикова, В.Г. Винкельберг, Л.М. Павлова, К.П. Лиенина // // Производство магния. - Л.: ВАМИ. - 1979. - № 104. -С.62-64.
54. Ступина, А.М. Исследование хлорирования гранулированного глинозёмсодержащего сырья / А.М. Ступина, В.И. Муклиев, А.Б. Безукладников // Цветные металлы. – 1982. -№6. –С.62-65.

55. Получение алюминия из минеральной части углистой породы Экибастуза / Г.Н. Звиададзе, Ю.А. Лайнер, Т.Н. Ветчинкина [и др.] // Комплексное использование минерального сырья. – 1980. -№3. – С.27-33.
56. Исследование экибастузской золы и её подготовка к хлорированию / Н.А. Байтенов, Г.В. Мурзаева, М.Д. Кожназарова, В.И. Антонюк // Комплексное использование минерального сырья. – 1981. -№8. – С.28-31.
57. О кинетике и механизме хлорирования экибастузской золы / Н.А. Байтенов, Г.В. Мурзаева, М.Д. Кожназарова, В.И. Антонюк // Комплексное использование минерального сырья. – 1982. -№1. – С.15-19.
58. Ветчинкина, Т.Н. О селективном хлорировании углистой породы Экибастузского месторождения / Т.Н. Ветчинкина, Ю.А. Лайнер // Комплексное использование минерального сырья. – 1984. -№5. –С.25-29.
59. Landsberg Arne. Aluminum recovery from domestic clay // Mining Technol. and Polycy. Issues Sess. pap. mining conw. a new mining congr. Phoenix, 1984 (РЖМет. 1987).
60. А.с. 127500 СССР. Способ очистки высококремнистого глинозёмсодержащего сырья от железа / А.А. Мантян, В.А. Мартиросян, Н.У. Вардесерян, А.В. Заироян (СССР). – Оpubл. В Б.И., 1986, №45.
61. А.С. 1081124 СССР. Способ очистки алюминиевых руд от железа / М.Д. Кантимиров, В.С. Коган, А.С. Басов. О.В. Эстерло (СССР). – Оpubл. В Б.И., 1984, №11.
62. Пат. 351478 Швейцария. Способ восстановления хлоридов алюминия и железа / Шерад Джин. – Оpubл. 30.11.83. МКИ С 21 В 15/00, С 22В 21/01/. (РЖМ ст. 1984, 8Г113).
63. Хлорирование нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикской ССР / Б. Мирзоев, Х.С. Сафиев, А.К. Запольский, У. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья. – Алма-Ата. – 1986. - №8. –С.40-42.

64. Азизов, Б.С. Термодинамический анализ процесса хлорирования оксидов, входящих в состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Б.С. Азизов, Х. Сафиев, Б. Мирзоев // XVII Научно-отчетная конференция преподавателей: Тезисы докладов. – Душанбе, 1989. – Ч.1. – 64 с.
65. Мирзоев, Б. Термодинамический анализ процесса хлорирования минералов, входящих в состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Б. Мирзоев, Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов // Известия АН Республики Таджикистан. – 1992. -№1. –С.64-66.
66. А.с. 1521718 СССР. Способ очистки низкокачественного глинозёмсодержащего сырья от железа (СССР) / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, А.К. Запольский, У. Мирсаидов. - Оpubл. в Б.И., 1989, № 42.
67. Очистка нефелиновых сиенитов от железа термообработкой его газообразным хлором и природным газом / Б. Мирзоев, Х.Сафиев, А.К. Запольский, С.И. Ильина // Информационный листок ТаджикИНТИ, № 90-211, 1990, сер. 61.01.91.
68. А.с. 16668300 СССР. Способ переработки низкокачественного глинозёмсодержащего сырья (СССР) / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А.К. Запольский, У. Мирсаидов. – Оpubл. В Б.И., 1991, №29.
69. Мирзоев, Б. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов Таджикистана / Б. Мирзоев, Х. Сафиев // Материалы конференции молодых учёных АН Таджикской ССР. – Душанбе, 1987. – 21 с.
70. Мирзоев, Б. Применение кинетического уравнения Дроздова-Ротиняна для процесса хлорирования алюминийсодержащего сырья / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, Б. Азизов // XVII Научно-отчётная конференция преподавателей: Тезисы докладов. – Душанбе, 1989. Ч.1. – 77 с.
71. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикской ССР / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, А.К. Запольский, У. Мирсаидов // Доклады АН ТаджССР. – 1989. –Т.32. -№8. –С.536-540.

72. Мирсаидов, У.М. Особенности процесса хлорного разложения бор- и алюмосиликатных руд / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов, Х.С. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 2013. – 75 с.
73. Маматов, Э.Д. Переработка каолиновых глин и сиаллитов хлорным методом: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Э.Д. Маматов. – Душанбе, 2002. – 19 с.
74. Расулов, Д.Д. Кислотное и хлорное разложение аргиллитов Таджикистана: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Д.Д. Расулов. – Душанбе, 2009. – 27 с.
75. Хлорирование аргиллитов месторождения Зидды / Д.Д. Расулов, Э.Д. Маматов, А.С. Курбанов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. – Т.51. -№11. – С.829-833.
76. Хлорные способы получения хлоридов алюминия и железа из низкокачественных алюминийсодержащих руд / Б. Мирзоев, Э.Д. Маматов, Д.Д. Расулов и [др.] // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Инновация - эффективный фактор связи науки с производством». – Душанбе, 2007. – С.30-33.
77. Крич, Э. Хлорные методы переработки минерального сырья: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Э. Крич. – Харьков, 1968. – 209 с.
78. Веселова, Н.В. // Гигиена и санитария. – 1950. -№9. – С.44-45.
79. Шморгуnenко, Н.С. Комплексная переработка и использование отвальных глинозёмного производства / Н.С. Шморгуnenко, В.И. Корнеев. – М.: Металлургия, 1982. - 128 с.
80. Федоровский, Н.В. Спутник металлурга / Н.В. Федоровский, Г.Я. Рутковский, А.Г. Астахов. – Киев: Техника, 1969. – 222 с.
81. Запольский, А.К., Мильнер, А.А. Рыжук, Н.Н. и [др.] // Химия и технология воды. – 1985. – Т.7. -№6. – С.23-26.

82. Мартынова, О.И. Вопросы проектирования и эксплуатации водоподготовительных установок на тепловых электростанциях / О.И. Мартынова. – М.: Госэнергоиздат, 1965. – С.18-21.
83. Кульский, Л.А. Указания по применению смешанного алюможелезного коагулянта для обесцвечивания и осветления воды / Л.А. Кульский, Н.М. Когановский. – Киев: Известия академии архитектуры УССР, 1955. – 16 с.
84. Сафиев, Х., Гладушко, В.И., Запольский, А.К. // Химическая технология. – 1979. -№4. –С.12-14.
85. О применении отходов хлоридов кальция и азотной соляной кислоты при переработке нефелиновых сиенитов / Ш.Б. Назаров, А.К. Запольский, Х. Сафиев [и др.] // Комплексное использование минерального сырья. – Алма-Ата. – 1992. -№1. –С.42-44.
86. Использование промышленных отходов при переработке алюминиевого сырья / Ш.Б. Назаров, А.К. Запольский, Х. Сафиев, У. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья. – Алма-Ата. – 1992. -№5. –С.72-75.
87. Кислотное разложение каолиновых глин Таджикистана / Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев, Н.В. Гайдаенко [и др.] // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. – 1995. –Т.38. -№5-6. –С.57-62.
88. Кислотное разложение предварительно обожжённых каолиновых глин Таджикистана / Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев, Н.В. Гайдаенко [и др.] // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. – 1995. –Т.38. -№5-6. – С.67-70.
89. Термообработка и солянокислотное разложение каолинсодержащего сырья Зиддинского месторождения / Х.Э. Бобоев, Х. Сафиев, Дж. Рузиев, У.М. Мирсаидов // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. – 1995. –Т.38. -№3-4. –С.41-45.

90. Сернокислотное разложение каолинсодержащего сырья Таджикистана / Х.Э. Бобоев, Дж. Рузиев, Х. Сафиев, В.А. Кутенец // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. – 1995. –Т.38. -№3-4. –С.46-50.
91. Запольский, А.К. Сернокислотное разложение нефелиновых сиенитов месторождения Турпи (Таджикская ССР) / А.К. Запольский, Б. Мирзоев, Х.С. Сафиев // Доклады АН ТаджССР. – 1984. –Т.27. -№11. –С.655-658.
92. Сафиев, Х. Физико-химические основы комплексной переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Х. Сафиев. – Душанбе, 1997. – 50 с.
93. Шварценбах, Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
94. Крешков, А.Н. Основы аналитической химии / А.Н. Крешков. – М.: Химия, 1976. –Т.2. – 480 с.
95. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М.: Изд-во МГУ, 1969. – 160 с.
96. Берг, Л.Г. Практическое руководство по термографии / Л.Г. Берг. – Казань: Изд-во КГУ, 1967.
97. Бобоев, Х.Э. Кислотное разложение каолиновых глин и сиаллитов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Х.Э. Бобоев. – Душанбе, 1996. – 20 с.
98. Баротов, М.А. Кислотное разложение цеолитов Таджикистана: автореф. дис. ... канд. техн. наук / М.А. Баротов. – Душанбе, 2006. – 20 с.
99. Эмомов, К.Ф. Физико-химические основы разложения бентонитовых глин: дис. ... канд. техн. наук / К.Ф. Эмомов. – Душанбе, 2006. – 98 с.
100. ГОСТ – 18165-72. Вода питьевая / Метод определения содержания алюминия. – М.: Изд-во стандартов, 1976. –С.24-28.
101. ГОСТ – 3351-74. Вода питьевая / Метод определения вкуса, запаха, цветности и мутности. – М.: Изд-во стандартов, 1976. –С.171-178.

102. Михеев, В.И. Рентгенометрический определитель минералов / В.И. Михеев. – М.: Недра, 1957. – 868 с.
103. Полуэктов Н.С., Методы анализа по фотометрии пламени / Н.С. Полуэктов.- М.: ГНТИ химической литературы, 1959.-230 с.
104. Тимофеева, С.С. Использование химически модифицированных сорбентов для извлечения ионов металлов из сточных вод / С.С. Тимофеева, О.В. Лыкова, Б.Ф. Кухарев // Химия и технология воды. – 1990. –Т.12. - №6. –С.505-508.
105. Гончарук В.В., Когановский А.М, Тимошенко М.К. Новые водные адсорбционные фильтры в технике водоподготовки и глубокой очистки сточной воды // Химия и технология воды. – 1994.-Т. 16.- №1.- С.37-48.
106. Tuiveringsstrategieen voor het OEDI-concept: een natuurlijke keuze // Tijdschr Watervoorz. en Waterbeheer. – 1988. –V.31. -№9. –S.15-21.
107. Остапенко, В.Т., Тарасевич, В.И., Кулишенко, А.Е., Кравченко, Т.В. Применение клиноптилолита в технологии коагуляционной очистки природной воды // Химия и технология воды. – 2000. –Т.22. -№2. –С.169-179.
108. Ахмадов, А.Ш., Норматов, И.Ш., Мирсаидов У.М. Получение и исследование катализаторов на основе углей для очистки сточных вод // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. -2003. -Т. XLVI. - №11-12. -С. 20-24.
109. Дубинин, М.М. Адсорбция и пористость / М.М. Дубинин. –М.: ВАХЗ, 1972. – 128 с.
110. Механохимический синтез в неорганической химии / Под ред. Е.Г. Авакумова. – Новосибирск: Наука, 1991. –С.5-32.
111. Болдырев, В.В., Воронин, А.П., Ляхов, Н.З., Климов, Б.К. Неорганические реакции в мощных пучках ускоренных электронов // Журнал Всесоюзного химического общества им.Д.И.Менделеева. – 1990. –Т.35. -№5. –С.540-545.

112. Авакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Авакумов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 304 с.
113. Елисеева, А.С., Белов, Б.А., Печкин, С.В. и [др.] Получение, свойства и использование тонкодисперсных оксидов металлов в технологии катализаторов, керамики и композиционных материалов // Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии: Тезисы докладов. – Рига: Зинатне. – 1991. –С.165-167.
114. Норматов, И.Ш., Ахмадов, А.Ш., Мирсаидов У.М. Синтез и свойства катализаторов для очистки газов и сточных вод // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. - 2003. -Т. - XLVI. - №11-12. -С. 29-35.
115. Кульский, Л.А. Химия и технология обработки воды / Л.А. Кульский. – Киев: Изд-во АН УкрССР. – 1960. – 359 с.
116. Ахмадов, А.Ш., Шерматов Н. Математические модели процесса очистки вод коагулянтами // Известия Академии наук Республики Таджикистан, отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. – 2008. -№2 (131). –С.45-48.
117. Казанцев, Е.А. Сорбционные материалы на носителях в технологии обработки воды / Е.А. Казанцев, В.П. Ремез. – Хим. и техн. воды – 1995.– Т.17, №1.- С.50-60.
118. Материалы на основе фуллеренов для комплексной очистки воды / В.В. Самонин, В.Ю. Никанова, Е.А. Спиридонова, М.Л. Подвязников // Энергосбережение Мирсаидов, И.У. Физико-химические основы получения урановых концентратов из отходов и сырьевых материалов / И.У. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2014. – 106 с.
119. Юнусов, М.М. Извлечение урана из природных урансодержащих вод сложного солевого состава / М.М. Юнусов, З.А. Разыков, Б.Г. Файзуллоев // Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы урановой промышленности». – Алматы: НАН Казатомпром, 2002.

120. Липилина, И.И. Уран и его соединения / И.И. Липилина. – М.: Академиздат, 1960. – 210 с.
121. Хакимов, Н. Физико-химические основы получения урановых концентратов из отходов гидрометаллургических заводов и технических вод / Н. Хакимов, Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2012. – 120 с.
122. Технология очистки урансодержащих шахтных и дренажных вод / Н. Хакимов, М.З. Ахмедов, К.М. Назаров [и др.] / Известия АН Республики Таджикистан, отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2009. -№2. –С.63-71.
123. Драгинский, В.Л. Применение гранулированных активных углей в технологии очистки питьевой воды: В сб.: «Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности» / В.Л. Драгинский, В.К. Новиков, А.Н. Поскуцкая. – М., 1983. –С.277-287.
124. Леппенс. Активная окись алюминия: В сб.: «Строение и свойства адсорбентов и катализаторов» / Леппенс. – М.: Мир, 1973. –С.190-232.
125. Патент РФ RU 2026734 (13) С1. Сорбент на основе оксида алюминия / С.Ю. Бурылин, Л.Н. Рачковская, И.И. Фролова.