

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА**  
**ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В. И. НИКИТИНА**

**УДК: 54 (575.3)**

**ББК: 35 (2 тадж)**

**И-87**

**На правах рукописи**



**ИСОЗОДА АКРАМ МУХИБУЛЛО**

**ХЛОРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ БОР- И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД**  
**ТАДЖИКИСТАНА**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени доктора философии (PhD), доктора по  
специальности 6D060600 – Химия (6D060601 - Неорганическая химия)

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор, академик НАН Таджикистана  
У. Мирсаидов

**Душанбе – 2025**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Перечень сокращений и условных обозначений.....	5
<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>6</b>
<b>ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>	<b>7</b>
<b>ГЛАВА 1. ХЛОРИРОВАНИЕ БОРО- И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД</b> <b>(Литературный обзор).....</b>	<b>13</b>
1.1. Особенности хлорирования минеральных руд.....	13
1.2. Хлорирование боросиликатных руд.....	22
1.2.1. Хлорирование борного сырья низкотемпературным методом.....	22
1.2.2. Хлорное разложение боросиликатных руд Таджикистана.....	25
1.3. Хлорное разложение алюмосиликатных руд.....	34
1.3.1. Хлорное разложение нефелиновых сиенитов.....	35
1.3.2. Хлорное разложение каолиновых глин и сиаллитов.....	43
1.3.3. Хлорное разложение аргиллитов.....	45
1.4. Хлорирование алюмосиликатных руд с использованием неорганических солей.....	53
1.4.1. Хлорирование каолиновых глин с хлоридом кальция.....	55
1.4.2. Хлорирование зеленых глин хлоридом кальция.....	57
1.4.3. Хлорирование сиаллитов в присутствии хлорида натрия.....	58
1.5. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы.....	59
<b>ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.</b>	
<b>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ</b> <b>БОРОСИЛИКАТНЫХ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД.....</b>	<b>62</b>
2.1. Характеристики боросиликатных руд месторождения Ак-Архар.....	62
2.2. Характеристики алюмосиликатных руд Таджикистана.....	63
2.3. Методика химического анализа.....	66
2.4. Дифференциально термический анализ ( ДТА) и рентгенофазовый анализ (РФА) боросиликатного сырья.....	72
2.5. Дифференциально термический анализ (ДТА) и рентгенофазовый	

анализ (РФА) сиаллитов и каолиновых глин.....	78
2.6. Термодинамическая оценка разложения боросиликатного сырья хлорным методом.....	79
2.7. Термодинамическая оценка разложения нефелиновых сиенитов.....	84
2.8. Стехиометрический расчёт переработки боросиликатной руды месторождения Ак-Архар серной кислотой.....	88
2.9. Стехиометрический расчёт используемых реагентов при разложении нефелиновых сиенитов с хлоридом натрия.....	92
<b>ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ХЛОРИРОВАНИЯ БОРОСОДЕРЖАЩИХ И АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ РУД.....</b>	<b>98</b>
3.1. Хлорирование отдельных минералов боросиликатных руд.....	98
3.2. Спекание данбурита с $\text{CaCl}_2$ и альтернативными хлорирующими агентами.....	104
3.3. Получение борогидридов щелочных металлов из продуктов хлорирования борного сырья.....	111
3.4. Низкотемпературное хлорирование сиаллитов.....	113
3.5. Хлорное разложение каолиновых глин Зидды.....	117
3.6. Влияние минерального состава на хлорное разложение алюмосиликатов Таджикистана.....	120
3.7. Роль хлорида натрия в интенсификации кислотного разложения нефелинов Турпи.....	124
3.8. Оценка эффективности смешанного коагулянта из низкокачественного сырья относительно сульфата алюминия.....	127
3.9. Особенности кинетики кислотной переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи с $\text{NaCl}$ -активацией.....	130
3.10. Синтез алюмогидридов из продуктов хлорного разложения алюмосиликатов .....	133
3.11. Хлорирование алюмосиликатных руд спеканием с $\text{CaCl}_2$ .....	135
3.12. Получение $\text{FeCl}_3$ хлорированием комплексных руд.....	138
<b>ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....</b>	<b>142</b>

4.1. Особенности химического анализа и результаты ДТА и РФА.....	142
4.2. Хлорное разложения боро- и алюмосиликатных руд.....	147
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>150</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>151</b>
Список научных публикаций соискателя учёной степени по теме диссертации.....	165
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ.....</b>	<b>171</b>

## ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- |                     |   |
|---------------------|---|
| 1. СНГ              | – Содружество Независимых Государств                                  |
| 2. АН СССР          | – Академия наук Союза Советских Социалистических Республик            |
| 3. НАН              | – Национальная академия наук  |
| 4. ОАО “ТАЛКО”      | – Открытое Акционерное Общество «Таджикская алюминиевая компания»     |
| 5. ТГПУ им. С. Айни | – Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни |
| 6. ЩМ               | – щелочные металлы  |
| 7. ЩЗМ              | – щёлочноземельные металлы  |
| 8. ДТА              | – дифференциально-термический анализ                                  |
| 9. ИОНХ             | – Институт общей и неорганической химии                               |
| 10. ИМЕТ            | – Институт металлургии  |
| 11. НИУИФ           | – Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам |
| 12. МИСиС           | – Московский институт стали и сплавов                                 |
| 13. АСС             | – атомно-абсорбционная спектрометрия                                  |
| 14. РФА             | – рентгенофазовый анализ  |
| 15. Ж:Т             | – соотношение жидкой и твердой фаз                                    |
| 16. п.п.п.          | – потери при прокаливании   |
| 17. ЭДТА            | – этилендиаминтетрауксусная кислота                                   |
| 18. ПФМ             | – пламенная фотометрия  |

## ВВЕДЕНИЕ

*Актуальность темы исследования и необходимость проведения исследований.* Освоение местных запасов низкокачественных алюминиевых руд, обогащённых кремнезёмом, становится всё более значимым направлением в развитии минерально-сырьевой базы республики. Несмотря на сложный состав и низкое содержание целевых компонентов, такие руды могут стать ценным источником алюминия при условии применения современных методов переработки. Основной задачей является разрушение устойчивой минеральной структуры с последующим извлечением оксидов и других полезных веществ, что позволяет вовлечь в производство ранее неиспользуемые ресурсы.

Научные исследования сосредоточены на определении технологической пригодности различных типов сырья, а также на изучении химических процессов, сопровождающих его обработку. Особое внимание уделяется хлорированию аргиллитов - методу, который демонстрирует высокую эффективность при извлечении алюминия и других элементов из сложных алюмосиликатных пород. Установление закономерностей этих реакций позволяет оптимизировать параметры переработки и повысить её рентабельность.

Параллельно с этим растёт интерес к борсодержащим минералам, которые обладают широким спектром применения. Соединения бора востребованы в различных секторах: в промышленности - для производства термостойкого стекла, технической керамики и огнеупорных материалов, в сельском хозяйстве - как микроэлементы в составе удобрений, способствующих росту растений, в медицине - в виде антисептических средств и фармакологических препаратов

Комплексный подход к переработке борного сырья позволит не только расширить доступные запасы, но и открыть новые направления получения борных продуктов, что создаёт основу для развития высокотехнологичных производств и увеличит экспортный потенциал страны. С учетом

многообразия применения борных соединений и растущих потребностей в них, освоение Ак-Архарского месторождения Таджикистана становится не только целесообразным, но и необходимым шагом для расширения производства и обеспечения устойчивого развития различных отраслей экономики. Инвестиции в его разработку могут оказать положительное влияние на экономику региона и обеспечить новые рабочие места.

В настоящей работе рассмотрен вопрос комплексной переработки алюмо- и боросиликатных руд хлорными методами с использованием хлорсодержащих реагентов.

***Степень изученности научной проблемы.*** Исследования по комплексной переработке бор- и алюмосиликатных руд, включая хлорные и кислотные методы, проводятся в Институте химии им. В. И. Никитина НАН Таджикистана в последние годы [37-43]. Это свидетельствует о глубокой и долгосрочной приверженности изучению местных ресурсов. Однако исследования в области хлорной технологии переработки бор- и алюмосиликатных руд все еще недостаточны, поскольку в процессе хлорирования сырья образуется множество побочных продуктов, и сам процесс требует подбора оптимальных параметров. Хлорирование отдельных минералов бора не проводилось.

***Связь работы с научными программами (проектами), темами.*** Диссертационное исследование выполнялось на базе лаборатории переработки минерального сырья и отходов Института химии им. В. И. Никитина НАНТ на основе двух проектов: «Разработка селективных методов разложения высококремнистых бор- и алюмосодержащих руд Таджикистана», Гос. рег. 0116 TJ 00541 и «Физико-химические и технологические основы получения соединений бора, алюминия, минеральных удобрений, коагулянтов, фарфоровых и строительных материалов», Гос. рег. 0121 TJ 1147.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДОВАНИЯ**

**Целью** настоящей работы является разработка эффективных методов получения хлорных соединений бора, алюминия, железа и других ценных веществ для нужд новой техники и получения энергоёмких веществ из полученных хлорных соединений бора и алюминия.

**Задачи исследования:**

- проведение хлорирования отдельных минералов борного сырья с целью получения трихлорида бора - важного промежуточного продукта для дальнейшего синтеза борных соединений;
- изучение термостойкости боро- и алюмосиликатных руд, включая анализ их физико-химических свойств до и после термической обработки;
- реализация процессов хлорного разложения алюмосиликатных пород с последующей сравнительной оценкой эффективности хлорирования по отношению к другим типам алюминиевого сырья;
- получение энергоёмких веществ на основе продуктов, образующихся в результате хлорирования боро- и алюмосиликатных руд, с перспективой их применения в различных технологических сферах;
- разработка методов спекания боро- и алюмосиликатных руд для извлечения ценных компонентов и получения промышленных продуктов с высокой добавленной стоимостью.

**Объектом исследования** является переработка боро- и алюмосиликатных руд хлорным методом и спеканием сырья некоторыми хлорсодержащими реагентами.

**Предмет исследования** – разработка эффективных методов и определение оптимальных параметров переработки боро- и алюмосиликатного сырья с целью получения хлоридных соединений с последующим получением энергоёмких веществ из некоторых полученных хлорных соединений.

**Научная новизна исследования:**

- дана термодинамическая оценка процесса разложения боро- и алюмосиликатных руд хлорным методом;



- найдены оптимальные параметры процесса переработки сырья, включая температурные режимы, состав реагентной среды и продолжительность отдельных стадий. Выявлены механизмы протекания основных физико-химических процессов;

- разработаны и апробированы технологические схемы переработки сложных алюмосиликатных и боросиликатных руд, направленные на повышение степени извлечения полезных веществ. Предложенные схемы способствуют оптимизации производственного цикла и могут быть адаптированы для различных типов сырья с аналогичным минеральным составом.

### **Теоретические основы и научно-практическая значимость исследования.**

Выявлены механизмы протекания процессов получения хлорных соединений с последующим получением из них энергоёмких веществ. Определены вероятности протекания хлорных процессов путём термодинамической оценки разложения.

Практическая ценность работы заключается в новом подходе к процессу хлорирования с хлором и хлорсодержащими продуктами. Хлорирование отдельных минералов сырья. Выявлены механизмы процессов хлорирования.

### **Положения, выносимые на защиту:**

- результаты термической устойчивости боро- и алюмосиликатных руд;
- результаты термодинамической оценки процесса хлорирования боро- и алюмосиликатных руд;
- хлорирование отдельных минералов боросиликатных руд;
- хлорирование алюмосиликатных руд (сиаллитов, каолиновых глин);
- механизмы протекания процессов хлорирования и кинетика процесса разложения алюмосиликатных руд спеканием с хлорсодержащими реагентами;

- разработка технологических схем получения хлорных продуктов и энергоёмких веществ.

**Достоверность диссертационных результатов.** Надёжность полученных данных подтверждена серией параллельных экспериментов, а также химическим анализом нескольких образцов, что позволило исключить случайные отклонения. Обработка результатов проводилась с применением специализированного программного обеспечения, предназначенного для статистической и графической интерпретации экспериментальных данных.

**Соответствие диссертации паспорту научной специальности (формуле и области исследования).** Диссертационная работа охватывает химические аспекты процесса хлорирования сырья.

Область исследования диссертации соответствует следующим положениям паспорта специальности 6D060600 – Химия (6D060601 - Неорганическая химия):

-пункт 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования и материалов на их основе.

-пункт 4. Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях;

-пункт 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

**Личный вклад автора диссертационного исследования.** Охватывает все ключевые этапы научной работы - от формулирования целей до практической реализации экспериментальных процедур. Автором самостоятельно сформулированы научные задачи, определяющие направление и структуру исследования, с учётом актуальности темы и существующих научных пробелов. Проведён всесторонний сбор, систематизация и критический анализ отечественных и зарубежных литературных источников. Собрана и адаптирована экспериментальная установка, предназначенная для проведения процессов хлорного разложения

минерального сырья. Проведён цикл лабораторных экспериментов, включающий варьирование параметров процесса, регистрацию показателей и контроль условий проведения. Полученные данные подвергнуты математической обработке, статистическому анализу и интерпретации с целью выявления закономерностей и подтверждения гипотез.

**Апробация и применение результатов диссертации.** Ключевые положения были представлены и обсуждены на ряде форумов и нашли отражение в публикациях, прошедших экспертную оценку: включая:

**международных:** «Химическая, биологическая, радиационная и ядерная безопасность: проблемы и решения» (Гулистан, Таджикистан, 2023); «Современные проблемы физики и химии полимеров» (Душанбе, ТНУ, 2023); XVIII Нумановские чтения «Развитие современной химии и её теоретические и практические аспекты» (Душанбе, 2023); «Развитие новых направлений в химии и химической технологии», посвящённой памяти академика НАНТ, д.х.н., проф. Х. Сафиева (Душанбе, 2023); «Современные проблемы физики конденсированного состояния», посвящ. 75-летию ТНУ, объявлению 2025 года Годом защиты ледников и 80-летию со дня рождения Заслуженного работника Таджикистана, обладателя Премии международного Евразийского патентного Бюро и Премии НАН Таджикистана имени С. Умарова, чл.-корр. НАН Таджикистана, д.ф.-м.н., проф. Ш. Туйчиева (Душанбе, 2023); XIX Нумановские чтения «Развитие фундаментальной и прикладной химии и её вклад в индустриализацию страны» (Душанбе, 2024);

**республиканских:** «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа» (Душанбе, 2023).

**Публикации по теме диссертации.** Результаты диссертационной работы нашли отражение в 30 публикациях, в числе которых 1 монография, 8 статей в научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Президенте Республики Таджикистан, 19 материалов, представленных на международных и республиканских научных

конференциях. Получен 1 малый патент Республики Таджикистан и Акт о внедрении НИР.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа включает четыре основные главы, в том числе глава обсуждение результатов и состоит из следующих структурных элементов: вводная часть, аналитический раздел с обзором научных публикаций по рассматриваемой проблеме, детальное изложение методики и результатов эксперимента, а также заключительная часть с обобщением выводов, подтвержденных эмпирическими данными. Общий объем рукописи – 175 страниц (компьютерный набор), содержащих: 59 графических элементов (схемы, диаграммы, иллюстрации); 16 таблиц с результатами практических исследований; 129 библиографических позиций в перечне использованной литературы, отражающих теоретическую и методологическую базу работы.

# **ГЛАВА 1. ХЛОРИРОВАНИЕ БОРО- И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД**

## **(Литературный обзор)**

### **1.1. Особенности хлорирования минеральных руд**

Одним из самых действенных и перспективных методов разложения минерального сырья, как известно, является хлорирование [1-10]. Сотин Н. П. в своей работе [1] показал развитие хлорной металлургии для редких элементов. Получение хлоропродуктов и хлоридов из природных соединений описано в работах [2, 3]. В работах [4-6] показано получение соединений d-элементов методом хлорирования. Разработка методов получения соединений ниобия, циркония и тантала из концентратов описана в [7-9]. Извлечение и разделения соединений редких металлов описаны в монографии Сломинского В. И. [10].

Значительный вклад в развитие теоретических и прикладных аспектов хлорирования минерального сырья внесли такие исследователи, как Уразов Г. Г., Спицин В. И., Сажин Н. П. и другие [3, 4, 11–13]. Их исследования охватывают широкий спектр вопросов, связанных с реакционной способностью хлора, особенностями взаимодействия с различными типами минеральных матриц и возможностями селективного извлечения компонентов.

Особое внимание заслуживают труды Морозова И. С. и его коллег, в которых систематически изложены фундаментальные положения хлорной металлургии, включая термодинамические основы, кинетические закономерности и технологические подходы [14, 16–18]. В частности, в работе [16] представлены экспериментальные данные по хлорированию оксихлорида ниобия и вторичного диоксида титана с использованием углеродной насадки.

Устойчивый интерес исследователей к хлорированию как к ключевому этапу металлургического цикла обусловлен рядом факторов, среди которых ключевыми являются: высокая химическая активность молекулярного хлора; широкий спектр физико-химических свойств хлоридов, включая летучесть,

растворимость и термостабильность; способность хлорпроизводных легко вступать в реакции с другими реагентами, что способствует упрощению процессов разделения и очистки.

Эти особенности делают хлорирование эффективным инструментом для извлечения ценных компонентов из минерального сырья в форме соединений, пригодных для последующего получения особо чистых металлов [3, 10, 19].

Во многих случаях применение хлорирующих технологий оказывается более рентабельным и технологически оправданным по сравнению с традиционными гидрометаллургическими подходами. Особенно это проявляется при переработке сырья, содержащего редкие и рассеянные элементы, когда образующиеся хлориды можно эффективно разделить на индивидуальные продукты или извлечь в виде комплексных соединений. Метод хлорирования демонстрирует высокую селективность и выход d-элементов, а также обеспечивает значительное извлечение металлов, включая редкоземельные и тугоплавкие компоненты. В ряде случаев хлорирование оказывается единственно возможным способом получения целевого металла из конкретного типа руды или техногенного сырья [10, 19, 20].

Уразов Г. Г., Морозов И. С. с коллегами [2, 4, 15, 21] в своих исследованиях разработали технологический подход к методу хлорирования переходных элементов с использованием газообразного хлора и присутствии углерода.

Одной из главных проблем при массовом внедрении метода хлорирования для обработки различных цветных металлов долгое время оставалась высокая температура процесса, а также сложности в проектировании оборудования. Для успешной реализации требовалось обеспечить стойкую защиту аппаратуры от коррозии хлором, добиться высокой герметичности системы, а также обеспечить непрерывность и безопасность технологического процесса. Ещё одной важной трудностью

было недостаточное изучение многих аспектов метода хлорирования, что значительно затрудняло его освоение и применение [15, 19, 20].

Тем не менее, ежегодный рост потребностей редких металлов для технических целей стимулировал научное сообщество к активному поиску более эффективных методов их извлечения. Одним из таких направлений стало внедрение газообразного хлора в металлургические процессы. Хлорирование, как метод, обладает рядом преимуществ, включая высокую реакционную способность, возможность образования летучих соединений и упрощение стадий разделения. Однако его применение сталкивается с определёнными ограничениями, связанными с химической природой исходного сырья. Известно, что оксидные формы металлов, обладающих многовалентной структурой, особенно в высоких степенях окисления, демонстрируют значительную устойчивость к взаимодействию с газообразным хлором. Это касается как индивидуальных солей, так и природных руд, содержащих сложные минеральные ассоциации. Например, взаимодействие вольфрамов и молибдатов с чистым хлором происходит в диапазоне температур 700-800°C, а танталаты и ниобаты требуют температур 900-1100°C [4, 6, 15]. При повышенных температурах эффективность метода хлорирования снижается, поскольку возникают сложности в аппаратуре, а также ухудшаются коррозионные свойства оборудования, что ведёт к активному хлорированию примесей, засоряющих основной продукт [3, 10, 19].

Для снижения температуры хлорирования широко применяют различные активирующие добавки, такие как нефтепродукты, уголь, четырёххлористый углерод, четырёххлористый кремний, хлористый тионил и, полухлористую серу и другие соединения, что подтверждается исследованиями [1, 19, 20].

Особое значение имеет правильный подбор восстановительных добавок, которые позволяют не только существенно снизить температурный

режим процесса хлорирования, но и обеспечивают селективное извлечение ценных компонентов из рудного сырья [11-14].

**Хлорирование с восстановителями.** Вопрос о механизме активирующего действия восстановителей при хлорировании до настоящего времени остается недостаточно изученным, несмотря на давний интерес исследователей к этой проблеме.

Существуют различные точки зрения на механизм протекания реакций хлорирования в присутствии восстановителей. Согласно одной из концепций, вводимые восстановители сначала взаимодействуют с оксидами, восстанавливая их до соединений с более низкой степенью окисления или даже до металлического состояния, после чего происходит реакция продуктов восстановления с хлором. Другая группа исследователей придерживается мнения, что хлор непосредственно реагирует с оксидами, вытесняя кислород, при этом роль восстановителя сводится к связыванию выделяющегося кислорода и выводу его из зоны реакции, что способствует смещению равновесия в сторону образования хлоридов [19-21].

Современные исследования показывают, что механизм хлорирования оксидов в присутствии восстановителей представляет собой значительно более сложный процесс, чем предполагалось ранее. Экспериментальные данные свидетельствуют, что активированное хлорирование начинается при существенно более низких температурах, чем те, которые требуются для протекания реакций по ранее предложенным механизмам [21, 22]. Этот факт указывает на необходимость пересмотра существующих теоретических моделей и разработки новых подходов к объяснению наблюдаемых явлений.

Особую актуальность исследования хлорирования рудных материалов и концентратов с использованием восстановителей приобрели в современной металлургии редких элементов. Технологии переработки ниобиевых и танталовых руд, в частности, требуют тщательного изучения этих процессов для повышения эффективности и селективности извлечения ценных компонентов [23].



Практические исследования демонстрируют эффективность применения углеродсодержащих восстановителей при хлорировании различных сложных соединений. Особенно заметна активность технического угля при обработке таких соединений, как титанаты, танталаты, ванадаты, цирконаты, а также шлаки, содержащие олово [19, 21].

Несмотря на накопленный экспериментальный материал, в современной научной литературе отсутствует единая точка зрения относительно механизма взаимодействия углерода с оксидами, солями и природными рудными системами в условиях газофазного хлорирования. Многочисленные исследования, посвящённые хлорированию соединений ниобия, тантала и других элементов в присутствии углерода, выявили сложную и неоднозначную картину, не позволяющую сформулировать универсальную модель химического поведения этих систем [1–3, 15].

Согласно одной из распространённых концептуальных моделей, процесс хлорирования в присутствии углерода начинается с восстановления исходного оксида с образованием промежуточных соединений — таких как низшие оксиды, металлические формы или карбиды. Эти продукты затем вступают в реакцию с газообразным хлором, образуя соответствующие хлориды, пригодные для последующего извлечения и очистки [10].

Тем не менее, работы В. И. Спицына [3] ставят под сомнение данную гипотезу, указывая на существенные расхождения в температурных режимах. В частности, восстановление оксидов углеродом требует температур порядка 900–1000 °С, тогда как хлорирование тех же соединений в присутствии хлора наблюдается при значительно более низких температурах.

Это противоречие указывает на то, что при температурах ниже 900 °С механизм, предполагающий стадию предварительного восстановления, представляется маловероятным из-за кинетических ограничений. Альтернативные исследования позволяют предположить, что в присутствии хлора углерод может играть более сложную каталитическую роль, участвуя в

образовании активных промежуточных соединений или изменяя энергетику поверхностных процессов.

Современные представления о механизме каталитического действия углерода в процессах хлорирования, по данным Спицына В.И., основаны на его способности связывать кислород - один из основных продуктов реакции хлорирования. Этот процесс приводит к постоянному смещению химического равновесия в сторону образования целевых хлоридов, что существенно интенсифицирует процесс [3].

Ряд исследователей выдвигает гипотезу о формировании в реакционной системе промежуточных газофазных соединений или радикальных частиц, сочетающих свойства как хлорирующих агентов, так и восстановителей. Эти активные промежуточные продукты реакции могут играть ключевую роль в механизме низкотемпературного хлорирования [12-14].

Как отмечает Тимохина Н.И., углерод в сочетании с хлором и продуктами реакции образует высокоактивные хлорирующие агенты [24]. Особый интерес представляет образующийся в системе четырёххлористый углерод ( $\text{CCl}_4$ ), демонстрирующий исключительно высокую хлорирующую способность. Параллельно в системе может формироваться другой активный реагент - хлористая сера ( $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ), присутствие которой позволяет существенно снизить температуру процесса хлорирования, обеспечивая так называемое "низкотемпературное хлорирование".

Процесс низкотемпературного хлорирования применим к извлечению многих металлов из бедных руд [25-29].

В основе процесса низкотемпературного хлорирования при 250-300°C лежит реакция хлорирования минералов редких и рассеянных металлов в газовой смеси хлора и хлоридов серы ( $\text{S}_2\text{Cl}_2$  или  $\text{SCl}_2$ ). Хлориды серы являются удобным реагентом для осуществления реакции [25-29].

Разработка эффективных технологий переработки редкометалльного сырья столкнулась с рядом принципиальных трудностей, обусловленных

низкой концентрацией ценных элементов и их исключительной химической устойчивостью в минеральных формах. Эти факторы потребовали создания специализированных химико-металлургических процессов, позволяющих осуществлять селективное извлечение целевых компонентов. Важнейшее технологическое преимущество редких и рассеянных металлов связано с их способностью образовывать летучие хлориды, что открывает перспективы для разработки принципиально новых методов извлечения, основанных на явлении хлоридовозгонки. Данный подход одновременно позволяет получать материалы высокой степени чистоты, что особенно ценно для современных высокотехнологичных производств.

Традиционные гидрометаллургические методы переработки руд, содержащих ниобий, тантал, вольфрам, ванадий, титан и другие редкие металлы, демонстрируют существенные технологические ограничения и экономическую неэффективность. В этой связи особый интерес представляют альтернативные пирометаллургические подходы, в частности метод низкотемпературного хлорирования, впервые разработанный в конце 1950-х годов в Институте химии им. В.И. Никитина под руководством Бехтле Г. А. [25].

Дальнейшее развитие и научное обоснование этой технологии связано с фундаментальными исследованиями лаборатории Глухова И. А. [26-33], где были заложены теоретические основы процесса низкотемпературного хлорирования редкометалльного сырья. Эти работы позволили: установить оптимальные параметры хлорирующих процессов; разработать принципы управления селективностью извлечения; создать научную базу для промышленной реализации метода.

Проведенные исследования в области химии редких металлов позволили получить ряд важных научных и практических результатов. В рамках изучения обменных реакций между оксидами, хлоридами и оксохлоридами таких элементов, как вольфрам, молибден, рений, ниобий, тантал, титан и ряд других, были синтезированы новые, ранее недостаточно

охарактеризованные соединения. Разработаны эффективные и воспроизводимые методики направленного синтеза хлоридных форм указанных металлов, что открыло широкие перспективы для изучения их структурных особенностей, реакционной способности, а также способности к образованию координационных комплексов и устойчивых соединений с органическими и неорганическими лигандами [29–33].

Одним из ключевых достижений стало формирование научных основ процесса низкотемпературного хлорирования редкометалльного сырья. В ходе экспериментальных и теоретических исследований была детально расшифрована химическая сущность этого процесса, включая механизмы взаимодействия хлора с минеральной матрицей, стадии образования промежуточных соединений и условия их последующего превращения.

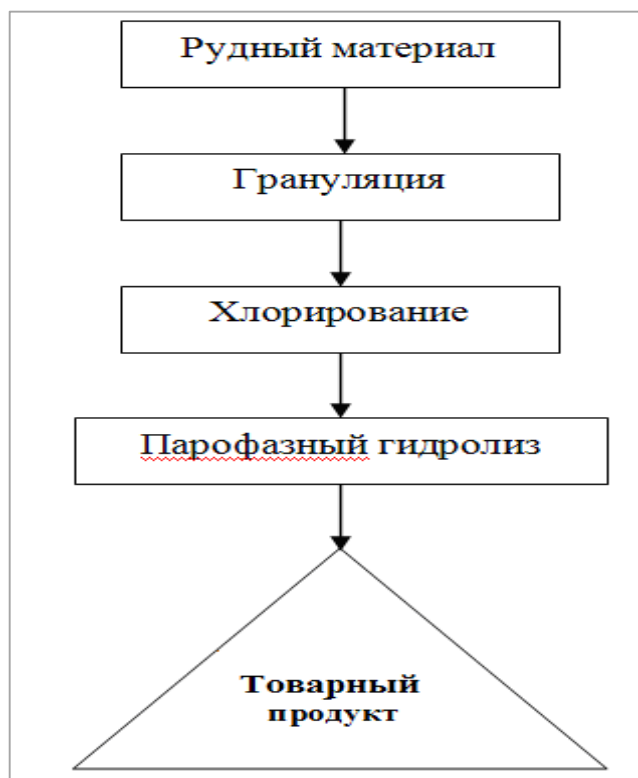
Особое внимание уделено разработке технологической схемы извлечения вольфрама и молибдена из бедных и низкосортных руд. Предложенная методика отличается высокой степенью интеграции: все стадии извлечения объединены в одну непрерывную операцию, что существенно упрощает производственный процесс и снижает его энергозатраты (рисунок 1.1). Такая схема позволяет перерабатывать ранее нерентабельное сырьё, расширяя доступную минерально-сырьевую базу и повышая экономическую эффективность производства редких металлов.

Разработанный метод низкотемпературного хлорирования сочетает в себе высокую эффективность, экономичность и экологическую безопасность, что делает его перспективным для промышленного внедрения.

Разработанная технология низкотемпературного хлорирования позволила радикально сократить весь производственный цикл - от переработки сырья до получения товарного продукта.

Под руководством И. А. Глухова была проведена серия комплексных исследований, направленных на оценку эффективности применения хлорирующих технологий для извлечения редких и рассеянных элементов из различных типов минерального сырья. Особое внимание в этих работах

уделено изучению процессов хлорирования соединений, содержащих вольфрам, молибден, ванадий и титан - элементов, имеющих стратегическое значение для современной промышленности [30–33].



**Рисунок 1.1.** – Блок-схема процесса извлечения молибдена и вольфрама из низкосортных руд методом хлорирования при низких температурах

Результаты экспериментов показали, что хлорирование природных и синтетических оксидов редких металлов может быть успешно реализовано в относительно мягких термодинамических условиях. Так, при температуре 100–140°C в атмосфере газовой смеси, содержащей хлор и хлориды серы, наблюдается начало активного взаимодействия. При этом максимальная скорость хлорирования достигается в интервале температур 350–360°C, что делает процесс энергоэффективным и технологически привлекательным [23].

Особенно значимо то, что при температуре около 350°C становится возможным не только извлечение целевых редких металлов, но и сопутствующих компонентов - таких как титан, железо, редкоземельные элементы и торий [31].

Для повышения точности и воспроизводимости результатов в исследованиях активно применялись методы математического планирования эксперимента. Использование статистических моделей и алгоритмов оптимизации позволило сократить общее время проведения экспериментальных серий; минимизировать количество необходимых проб и реакций; обеспечить научно обоснованный выбор оптимальных параметров - таких как температура, состав газовой среды, время экспозиции и тип исходного сырья [27].

Полученные кинетические данные свидетельствуют о принципиально важной особенности процесса - реакции хлорирования успешно протекают при относительно низких температурах, что подтверждается значениями энергии активации, характерными для процессов с мягкими температурными условиями [29, 30].

## **1.2. Хлорирование боросиликатных руд**

### ***1.2.1. Хлорирование борного сырья низкотемпературным методом***

Хлорирование борного сырья низкотемпературным методом применяли авторы работ [37, 38]. На рисунке 1.2 приведена схема установка для изучения процесса низкотемпературного хлорирования боросиликатного сырья, установка разработана авторами работы [37].

Экспериментальные исследования процесса хлорирования борного сырья проводились на специальной установке (рисунок 1.2) с использованием газовой смеси хлора и хлорида серы в качестве хлорирующего агента [37, 38]. Результаты, полученные в ходе экспериментов, представлены на рисунке 1.3 и позволяют сформулировать ряд важных выводов.

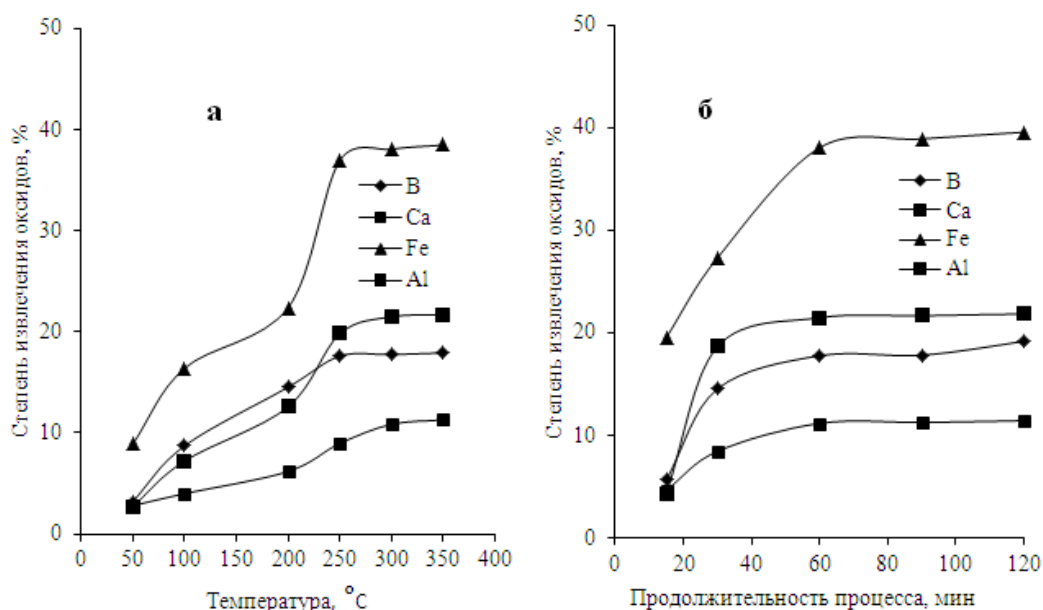
***Влияние температуры.*** Одним из ключевых факторов, определяющих успешность хлорирования, является температурный режим. Исследования, проведённые в диапазоне температур от 50 до 350°C при фиксированной продолжительности обработки (60 минут), показали выраженную

зависимость степени извлечения оксидов от температуры. В температурном интервале 250–300°C достигается максимальная степень извлечения оксидов:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 38,9%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  - 18,7%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 21,7%,  $\text{CaO}$  - 11,3% (рисунок 1.3а). Дальнейшее повышение температуры не приводит к существенному увеличению эффективности процесса.



**Рисунок 1.2.** - Экспериментальная установка для анализа хлорирующего обжига данбурита Ак-Архарского месторождения

*Продолжительность хлорирования* борсодержащего сырья является одним из ключевых факторов, определяющих эффективность извлечения оксидных компонентов. В рамках проведённых исследований изучалось влияние времени обработки в диапазоне от 30 до 120 минут при оптимальных условиях: температуре 250–300°C и фракциях сырья 0,1 мм. Анализ экспериментальных данных (рисунок 1.3б) демонстрирует, что уже через 20 минут достигаются значительные степени извлечения:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 39,1%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  - 19,4%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 21,4%,  $\text{CaO}$  - 10,0%.



**Рисунок 1.3.** - Кинетика низкотемпературного хлорирования оксидных компонентов данбурита в зависимости от: температуры (а) и времени процесса (б)

На основе проведённого комплекса экспериментальных исследований установлены оптимальные условия, при которых процесс хлорирования борного сырья демонстрирует наибольшую эффективность. Выбранные параметры обеспечивают высокую степень извлечения оксидных компонентов при минимальных энергетических затратах и стабильности технологического режима. Рекомендуемые условия включают:

- температурный диапазон: 250–300°C - обеспечивает активизацию химических взаимодействий без чрезмерного термического воздействия на сырьё;
- продолжительность обработки: 60 минут - оптимальное время, позволяющее достичь максимального извлечения целевых компонентов без существенного увеличения энергозатрат;
- размер фракций сырья: около 0,1 мм - обеспечивает достаточную площадь поверхности для эффективного взаимодействия с хлорирующей средой.



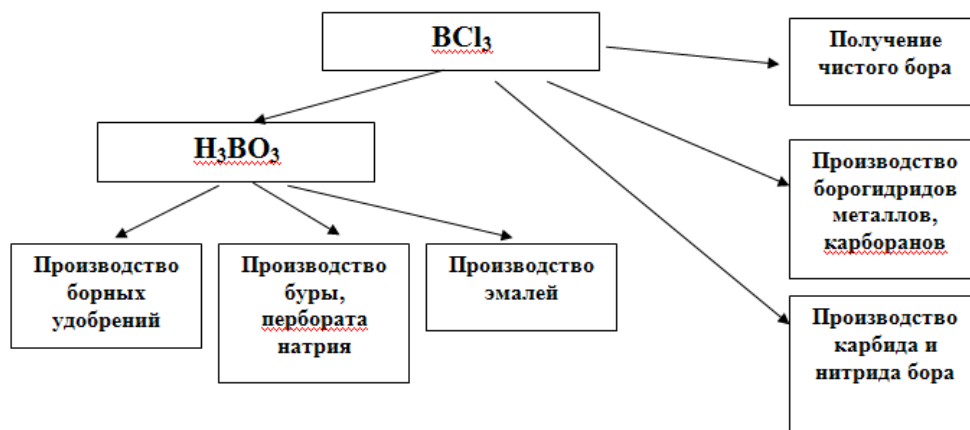
Полученные данные имеют важное практическое значение для разработки технологий переработки борсодержащего сырья с использованием метода низкотемпературного хлорирования [37, 38].

### ***1.2.2. Хлорное разложение боросиликатных руд Таджикистана***

В технологии хлорного разделения боросиликатного сырья ключевое значение приобретает треххлористый бор ( $\text{BCl}_3$ ) - основной продукт термического разложения. Это соединение служит важнейшим полупродуктом для синтеза широкого спектра борсодержащих материалов, нашедших применение в различных отраслях промышленности (рисунок 1.4). Технологические аспекты получения  $\text{BCl}_3$  из различных борсодержащих субстратов детально освещены в специализированной литературе [19, 20, 38].

Оптимизация процесса хлорирования:

- Восстановительные системы: наряду с традиционным углеродом (уголь, кокс) эффективно применение газообразных восстановителей - оксид углерода ( $\text{CO}$ ) и метан ( $\text{CH}_4$ ). Эти агенты обеспечивают более контролируемое протекание процесса [38, 39].
- Хлорирующие реагенты: помимо молекулярного хлора ( $\text{Cl}_2$ ) успешно используются: хлористый водород ( $\text{HCl}$ ), хлористая сера ( $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ), четыреххлористый углерод ( $\text{CCl}_4$ ). Комбинация этих агентов позволяет регулировать активность хлорирующей среды.



**Рисунок 1.4.** - Применение трёххлористого бора  $\text{BCl}_3$

Технологические преимущества: снижение рабочей температуры процесса, повышение селективности образования  $\text{BCl}_3$ , возможность управления составом побочных продуктов, уменьшение энергозатрат на единицу продукции.

Экспериментальные исследования, посвящённые хлорированию боросиликатных руд с участием восстановительных компонентов, позволили выявить новые подходы к активации процесса. В частности, установлено, что наряду с традиционно применяемыми хлорсодержащими реагентами, такими как молекулярный хлор и хлорид серы, высокую эффективность проявляют хлориды щелочных и щёлочноземельных металлов - в первую очередь натрия и кальция.

Систематическое изучение проблем переработки борного сырья было начато в 2006 году специалистами Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, чьи работы внесли значительный вклад в развитие этой области. В частности, в публикации [40] рассмотрены перспективы применения низкотемпературной плазменной обработки при переработке борсодержащих минералов, тогда как в исследованиях [41, 43] детально проанализирован процесс хлорирования концентрата из Ак-Архарского месторождения.

Значительный интерес представляют работы П. М. Ятимова и его научной группы [42], в которых подробно исследован процесс хлорирования боросодержащего сырья при участии восстановительных компонентов. Эксперименты проводились в температурном диапазоне 600–800 °С, что позволило оценить термохимическую активность системы и определить оптимальные условия для переработки данбуритового концентрата. На основании полученных данных установлено, что наибольшая эффективность извлечения целевых компонентов достигается при следующих параметрах: температура: 650–700 °С, продолжительность обработки: 120 минут, содержание восстановителя: 25–30% от массы исходного сырья и размер фракций сырья не более 0,1 мм. Применение этих условий обеспечивает

высокую степень хлорирования при умеренных энергетических затратах, а также способствует стабилизации процесса и снижению потерь ценных компонентов.

В отдельном исследовании [41] подробно рассмотрен процесс хлорирования боросодержащего сырья с применением природных углей Зиддинского месторождения в качестве восстановителя. Угли, обладающие высокой реакционной способностью и доступностью, показали хорошие результаты в активации хлорирующих реакций, особенно при обработке сложных оксидных систем. Исходный данбурит имел следующий химический состав (мас%):  $B_2O_3$  - 10,4;  $SiO_2$  - 59,0;  $Al_2O_3$  - 1,2;  $Fe_2O_3$  ( $FeO$ ) - 3,6;  $CaO$  - 19,9 и другие компоненты. Хлорирование боросодержащего сырья осуществлялось по двухстадийной технологической схеме, которая демонстрирует ряд принципиальных преимуществ по сравнению с одноэтапными методами.

На первом этапе процесса хлорирование проводилось без добавления восстановительных агентов в температурном диапазоне 400-600°C. В этих условиях преимущественно протекало хлорирование соединений железа и бора, причем при достижении 700°C наблюдалось резкое увеличение степени превращения этих компонентов. Примечательно, что алюминий на данной стадии практически не вступал в реакцию.

Второй технологический этап характеризовался введением угольного восстановителя и проводился при более высоких температурах (700-900°C). На этой стадии происходило гранулирование шихты с последующей обработкой газообразным хлором. В результате достигалась высокая степень хлорирования таких элементов, как алюминий, кальций и другие оксидные составляющие, входящие в состав боросиликатной руды.

Экспериментальными исследованиями были получены оптимальные параметры для получения ценных хлоридных соединений, включая трихлорид бора ( $BCl_3$ ) и хлорид железа. Наилучшие результаты были достигнуты при следующих условиях: температуре 500-700°C и

продолжительности процесса 100-120 минут, при этом на второй стадии с использованием углей Зиддинского месторождения в качестве восстановителя удастся эффективно извлекать другие ценные компоненты [41].

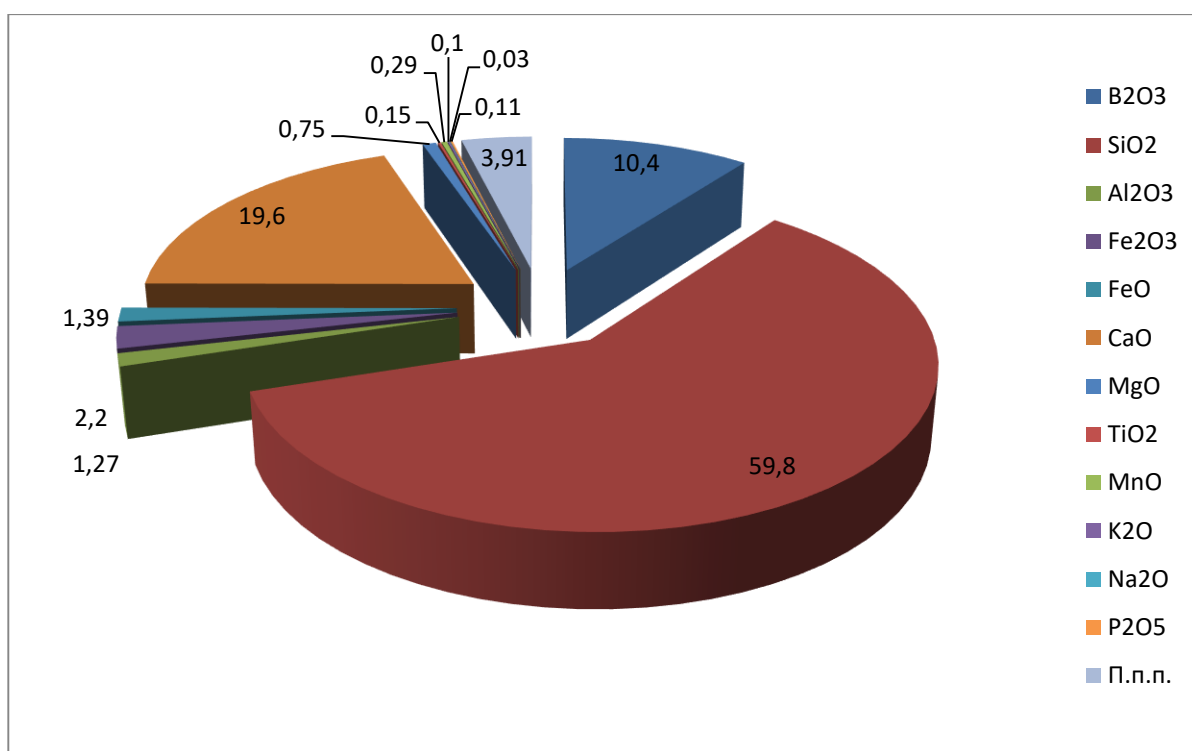
Минералогический анализ методом РФА показал, что исходное боросиликатное сырье имеет сложную и многокомпонентную минералогическую структуру. Основу рудного материала составляют боросиликатные минералы, среди которых доминируют: данбурит, датолит, аксинит и гидроборацит. Эти соединения являются основными носителями борных компонентов и определяют технологическую ценность сырья.

В составе руды также присутствуют сопутствующие минералы, оказывающие влияние на поведение сырья в процессе хлорирования. К ним относятся [38, 41]: гранаты, пироксены, включая геденбергит, гидрослюда, монтмориллонит, кальцит, кварц. Для пустой породы характерны минералы гипс, кварц, глины и карбонаты кальция, согласно результатам РФА, визуализированным на рисунке 1.5.



**Рисунок 1.5.** - Рентгеноструктурный анализ природного данбурита Ак-Архарского месторождения

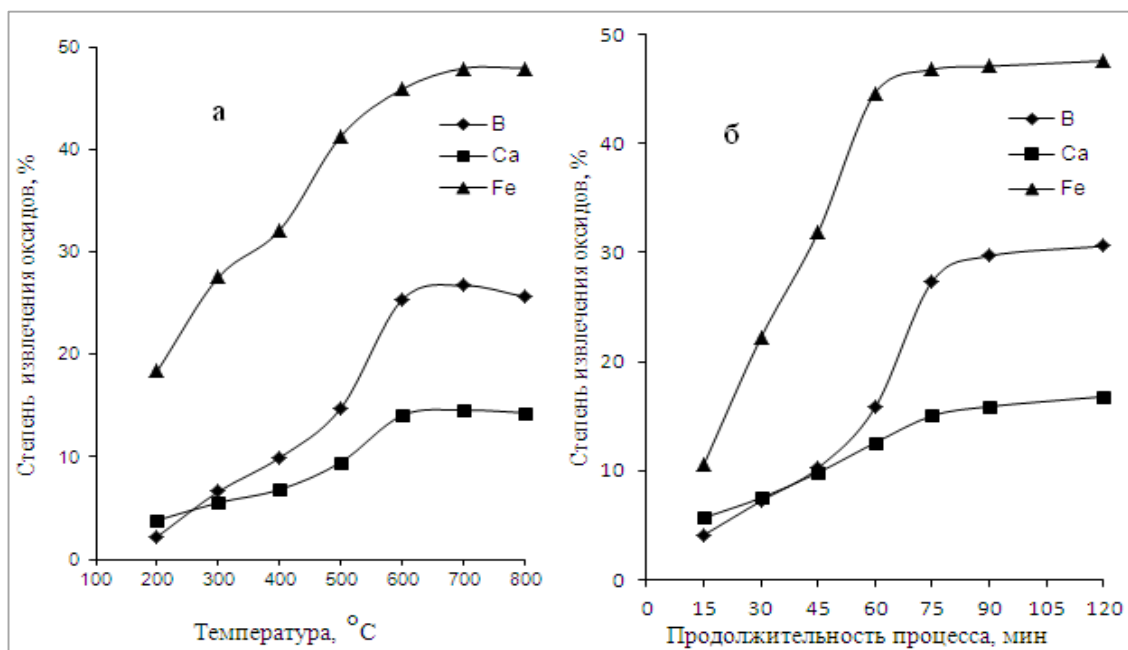
В ходе экспериментальных исследований была проведена серия опытов по хлорированию как исходного сырья, так и предварительно обожженного материала [41-43]. Особое внимание уделялось изучению взаимодействия данбуритовой породы с газообразным хлором, при этом дозировка хлора рассчитывалась исходя из стехиометрических соотношений, необходимых для полного превращения оксидных форм указанных элементов в их хлоридные аналоги. Подробный химсостав исходной данбуритовой породы представлен на рисунке 1.6, что позволяет оценить потенциальный выход целевых продуктов.



**Рисунок 1.6.** - Компонентный состав исходного минерального сырья (месторождение Ак-Архар)

Экспериментальные данные по переработке необожженного борсодержащего материала демонстрируют относительно невысокий уровень экстракции борного ангидрида, не превышающий 29,8% (рисунок 1.7). Критически важным параметром технологического процесса выступает степень дисперсности исходного материала - оптимальные показатели достигаются при использовании измельченного до 0,1-0,3 мм сырья.

Наблюдения подтвердили, что превышение указанного диапазона крупности, особенно свыше 0,1 мм, существенно ухудшает раскрытие минеральных компонентов, в первую очередь железосодержащих фаз.



**Рисунок 1.7. - Кинетика извлечения оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$  при хлорировании данбурита в зависимости от температуры (а) и времени процесса (б)**

Проведённые экспериментальные исследования позволили определить условия, при которых достигаются наилучшие технологические показатели извлечения целевых компонентов из боросодержащего сырья. Максимальная эффективность процесса хлорирования фиксируется при соблюдении следующих параметров: продолжительность хлорирующего воздействия: 120 минут, температурный диапазон: 750–800°C. При указанных условиях наблюдается высокая степень экстракции основных оксидных компонентов: оксид железа – 48,0%, борный ангидрид – 30,6%, оксид кальция – 16,8%.

Полученные результаты подчеркивают необходимость строгого соблюдения требований к дисперсности перерабатываемого материала и поддержанию оптимальных режимов термической обработки. Особый интерес представляет выявленная корреляция между степенью измельчения и эффективностью деструкции феррумсодержащих минеральных фаз, что

имеет существенное значение для совершенствования технологических схем переработки борного минерального сырья.

Проведенные исследования выявили существенные структурно-фазовые преобразования в данбуритовой породе при термической обработке. Анализ рентгенограмм, полученных до и после термической обработки образцов, показал, что кристаллическая структура исходного материала сохраняется, несмотря на воздействие высоких температур. При этом наблюдается формирование новых фаз, обладающих повышенной реакционной способностью, что подтверждается изменением интенсивности и положения дифракционных линий (рисунок 1.8).



**Рисунок 1.8.** - Рентгенографическая характеристика данбуритовой породы после термической обработки

Процесс термического обжига приводит к частичной деструкции минеральной матрицы, сопровождающейся переходом стабильных  $\alpha$ -модификаций в более активные  $\beta$ - и  $\gamma$ -формы. Эти модификации характеризуются: увеличенной удельной поверхностью; нарушением

кристаллической упорядоченности; повышенной растворимостью в хлорирующей среде.

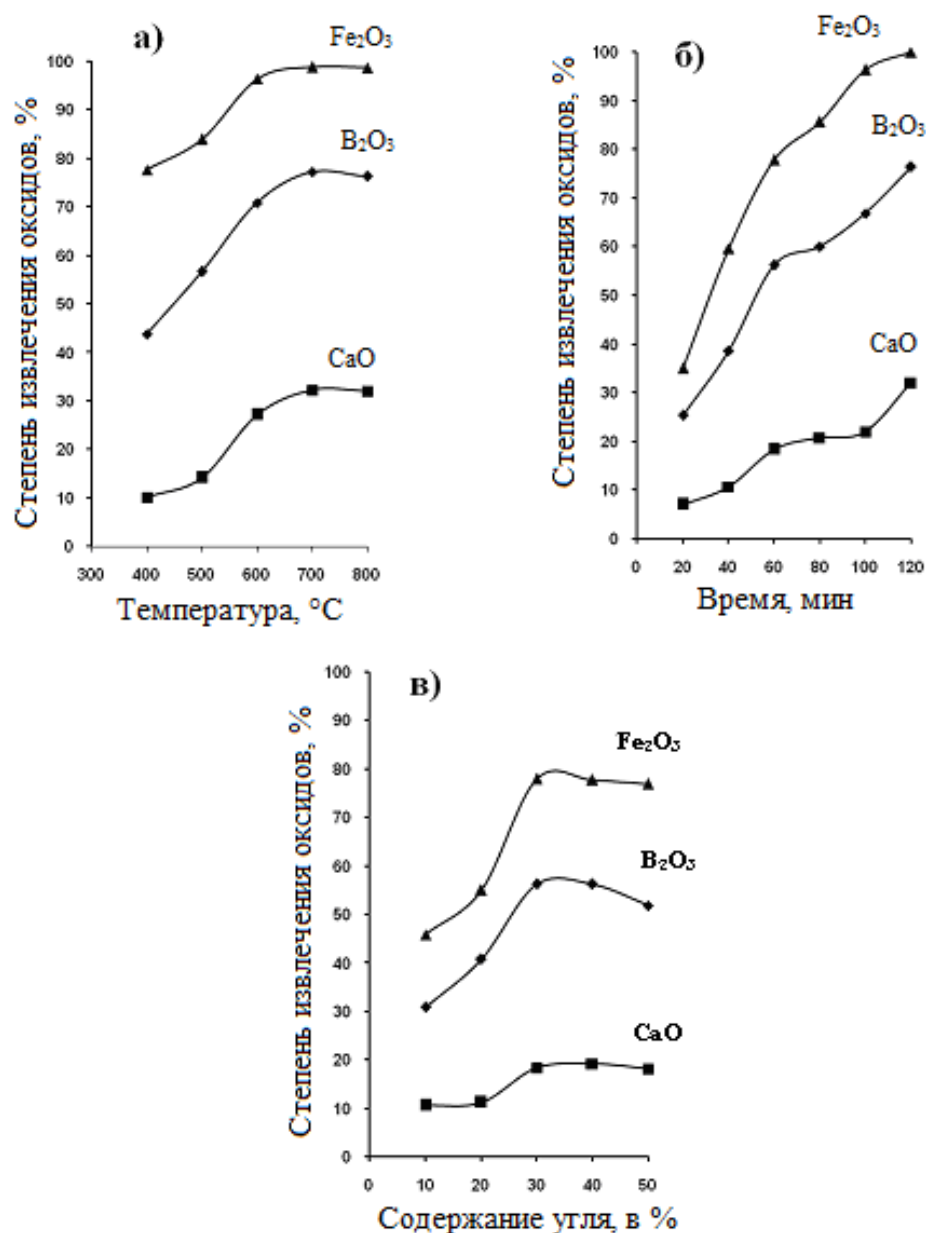
Результаты термогравиметрических исследований показали, что железосодержащие минералы сохраняют фазовую стабильность при нагреве до 900°C. Однако при дальнейшем повышении температуры - начиная с 950°C и выше - наблюдается их структурная трансформация, сопровождающаяся переходом в более реакционноспособные формы.

Для оценки влияния предварительного термического обжига на эффективность хлорирования боросодержащего сырья были проведены лабораторные эксперименты в температурном диапазоне 400–800°C. Время обработки составляло 60 минут, а в состав шихты вводился восстановитель, способствующий активации процесса [38, 41]. Анализ полученных данных, представленных на рисунке 1.9, выявил чёткую зависимость степени извлечения основных оксидных компонентов – оксидов бора, кальция и железа - от трёх ключевых технологических параметров: температурного режима предварительного обжига, продолжительности хлорирующего воздействия и концентрации восстановителя в шихте.

Анализ экспериментальных данных позволяет определить оптимальные условия переработки: рабочая температура: 700°C, продолжительность хлорирования: 120 минут, массовая доля восстановителя: 30%.

Проведенные исследования демонстрируют значительное повышение эффективности переработки боросодержащего сырья после термической активации. При соблюдении оптимальных параметров обработки (температура 800°C, продолжительность 60 минут, 30%-ная добавка углеродсодержащего восстановителя) достигается исключительно высокий уровень экстракции борного ангидрида, превышающий 80%.





**Рисунок 1.9.** - Факторы, влияющие на хлорирование данбурита: температура (а), время (б), восстановитель (в)

Кинетические исследования процесса выявили относительно низкое значение энергии активации (16,78 кДж/моль) [38, 42], что свидетельствует о принципиальной возможности протекания реакций хлорирования в мягких температурных условиях после соответствующей термической подготовки сырья. На основании полученных экспериментальных данных разработана технология-схема хлорной переработки, включающая следующие ключевые стадии [38, 41]: термическую активацию сырья с преобразованием

кристаллических структур, хлорирование в оптимальных температурно-временных режимах, селективное выделение целевых продуктов.

### **1.3. Хлорное разложение алюмосиликатных руд**

Алюмосиликатные руды перерабатываются кислотными, щелочными, комбинированными и хлорными способами [44-52].

Особый интерес для национальной промышленности представляет разработка технологий хлорного разложения алюмосодержащего минерального сырья, позволяющих комплексно извлекать ценные соединения алюминия и железа. Высокая химическая активность хлора обеспечивает практически полное извлечение полезных компонентов из исходного материала, что подтверждается результатами многочисленных исследований [14, 38, 53].

В работах [19, 20] систематизированы фундаментальные принципы хлорной металлургии и обобщен многолетний практический опыт применения хлорных технологий.

Современные исследования последних лет [53-62] значительно расширили понимание процессов хлорирования алюмосодержащих руд. В частности, изучение хлорирования бокситов в кипящем слое [54, 55] показало возможность полного превращения всех оксидных компонентов сырья благодаря эффективному массо- и теплообмену в таких системах. Особого внимания заслуживают результаты работы [56], где продемонстрирована возможность селективного хлорирования бокситов при 900°C с использованием смеси хлора с гетерохлористым кремнием, что открывает новые перспективы для направленного выделения целевых компонентов.

Исследования хлорирования углистых пород Экибастузского месторождения [58-60] показали высокую эффективность процесса: степень превращения оксида алюминия (90-96%), а кремния и железа (98-100%). Для селективного разделения этих компонентов предложены два подхода:

ингибирование хлорирования кремнезема путем введения тетрахлорида кремния или предварительное удаление  $\text{SiO}_2$  с помощью солянокислотной обработки.

Особый интерес представляют результаты работ по избирательному хлорированию Экибастузской углистой породы [61], где продемонстрирована возможность выделения до 70% оксидов железа без существенного воздействия на другие компоненты сырья.

Международный опыт в этой области включает исследования американских ученых [62], которые разработали лабораторную технологию карбохлорирования каолиновых глин, добываемых на месторождениях штата Джорджия. Целью работ являлось получение безводного хлорида алюминия - ценного продукта, широко применяемого в металлургии, химической промышленности и производстве катализаторов. Были определены оптимальные параметры данного процесса.

Инновационным решением в очистке алюминиевых руд от железа стал комбинированный метод [63], включающий три последовательные стадии:

1. восстановительно-сульфидирующий обжиг,
2. хлорирование,
3. возгонку хлорида железа.

Этот подход демонстрирует перспективность комплексных технологий переработки минерального сырья с использованием хлорных процессов. Полученные результаты имеют важное значение для развития ресурсосберегающих методов извлечения алюминия и сопутствующих элементов из различных видов минерального сырья.

### ***1.3.1. Хлорное разложение нефелиновых сиенитов***

Нефелиновые сиениты Турпийского месторождения в Таджикистане представляют собой уникальный поликомпонентный ресурс для различных отраслей промышленности. Минералогический анализ исследуемых пород свидетельствует о их сложной и гетерогенной структуре. Основу

минерального состава составляют полевые шпаты — микроклин, микропертит и альбит - с общей долей 51–58% от массы. Существенное присутствие нефелина (20–26%) указывает на высокую алюмосиликатную насыщенность, а наличие лепидомелана (5–18%) отражает присутствие железосодержащих фаз. Дополнительные компоненты включают кальцит и канкринит, содержание которых варьируется в пределах 3–7%. Химический анализ подтверждает наличие значимых концентраций ценных оксидов:

$\text{Al}_2\text{O}_3$  (21.5-22.5%),  $\text{SiO}_2$  (53.0-54.0%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (4.5-6.5%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (5.5-6.5%),  $\text{K}_2\text{O}$  (6.6-7.7%) и  $\text{CaO}$  (2.5-3.5%).

Комплексные исследования, проведенные Сафиевым Х. и сотрудниками [37-50], позволили детально изучить процесс хлорирования этого сырья с использованием различных хлорирующих агентов и восстановителей, включая активированный уголь, природный газ, стебли хлопчатника и хлористую серу. В рамках обширного цикла научных работ [73–85] были определены оптимальные условия проведения процесса хлорирования нефелиновых сиенитов, установлены закономерности поведения их минеральных компонентов, а также разработаны методы селективного извлечения ценных элементов. Исследования охватывали как термодинамические аспекты, так и кинетические характеристики, включая анализ фазовых превращений и реакционной способности образующихся продуктов.

Анализ экспериментальных данных показал, что в исследованных температурных и временных диапазонах процесс хлорирования протекает преимущественно во внутридиффузионной области. Поведение системы удовлетворительно описывается кинетическим уравнением Ерофеева–Колмогорова, что подтверждает наличие сложного механизма, включающего последовательные стадии диффузии и химического взаимодействия [73, 83].

Исследования [74–75] были посвящены хлорированию индивидуальных минералов, входящих в состав нефелиновых сиенитов, а

также разработке методики низкотемпературного хлорирования с применением серы в качестве активного компонента.

Особое внимание уделено хлорированию Турпийских нефелиновых сиенитов с использованием газообразного хлора и угольного восстановителя [58, 86]. Экспериментально установлены оптимальные технологические параметры: температура: 800–850°C, продолжительность процесса: 1.5–2 часа, стехиометрическое соотношение нефелин : уголь: 1 : 1. При соблюдении этих условий достигается практически полное извлечение оксида алюминия - до 98.8%. При этом оксиды железа, калия и натрия проявляют повышенную реакционную способность, что способствует их эффективному переводу в хлоридную форму [58]. Систематически изучено влияние ключевых факторов процесса: температурного режима, дозировки восстановителя, гранулометрии сырья и времени обработки [78, 86].

Значительный вклад внесли исследования, направленные на внедрение нетрадиционных восстановительных агентов, таких как природный газ, биомасса растительного происхождения (в частности, стебли хлопчатника), а также усовершенствованные хлорирующие смеси, включающие хлор и хлорид серы [86–91]. Особое внимание в работах [87, 88] уделено применению природного газа в качестве восстановителя, что обусловлено его доступностью, низкой стоимостью и благоприятными экологическими характеристиками. Исследования продемонстрировали высокую степень извлечения целевых компонентов при использовании природного газа, что стало возможным благодаря тщательному контролю над технологическими параметрами.

Результаты подтвердили, что природный газ способен эффективно замещать традиционные восстановители, обеспечивая при этом стабильность процесса и снижение негативного воздействия на окружающую среду.

На основании проведенных исследований был разработан инновационный двухстадийный метод хлорирования нефелиновых сиенитов

с использованием природного газа в качестве восстановителя [86-88]. Технологический процесс включает следующие ключевые этапы:

На начальной стадии сырьё подвергается термической обработке в атмосфере природного газа при температуре от 600 до 850°C. В результате на поверхности минеральных частиц формируется тонкий углеродный слой, концентрация которого составляет порядка 0,1–1,0% от массы сырья. Этот слой играет роль активного восстановителя, способствующего последующему хлорированию. Следующим шагом является селективное хлорирование, проводимое в том же температурном диапазоне (400–850°C), направленное на удаление железосодержащих фаз. После удаления железа осуществляется повторное науглероживание, при котором содержание углерода в системе увеличивается до 1,5–50,0% от массы. Заключительная стадия включает хлорирование при аналогичных температурных условиях, в результате чего формируется многокомпонентная смесь хлоридов - алюминия, калия, натрия и кальция.

Детальные исследования Сафиева Х.С. и сотрудников [86, 92, 93] выявили существенные различия в реакционной способности отдельных минеральных компонентов:

- Полевые шпаты (микроклин-альбитовая смесь): начало хлорирования: 700-850°C, степень извлечения при 950°C: Na<sub>2</sub>O: 80-83%, K<sub>2</sub>O: 60-63%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 78-80%. Отличаются повышенной устойчивостью из-за жесткой кристаллической структуры.
- Амфибол: начало хлорирования: 550°C, степень извлечения при 950°C: Na<sub>2</sub>O: 98-99%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 95-96%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 88-90%, K<sub>2</sub>O: 78-80%. Более высокая реакционная способность по сравнению с полевыми шпатами.
- Биотит: начало хлорирования: 550°C, степень извлечения при 950°C: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 96-98%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 85-86%, K<sub>2</sub>O: 85-85,5%

Полученные данные демонстрируют четкую зависимость реакционной способности минералов от их кристаллической структуры и состава.

Анализ реакционной способности минеральных компонентов нефелиновых сиенитов показывает существенные различия в их хлорируемости. Наиболее легко поддаются хлорированию нефелин, амфибол и биотит, тогда как полевые шпаты (микроклин и альбит) проявляют значительно большую устойчивость к хлорному воздействию. Тем не менее, при повышении температуры до 950°C удаётся достичь значительной степени хлорирования даже для труднорастворимых и термостабильных минералов. Высокотемпературная активация способствует разрушению кристаллической решётки, увеличению реакционной поверхности и переходу компонентов в более доступные формы [92, 93].

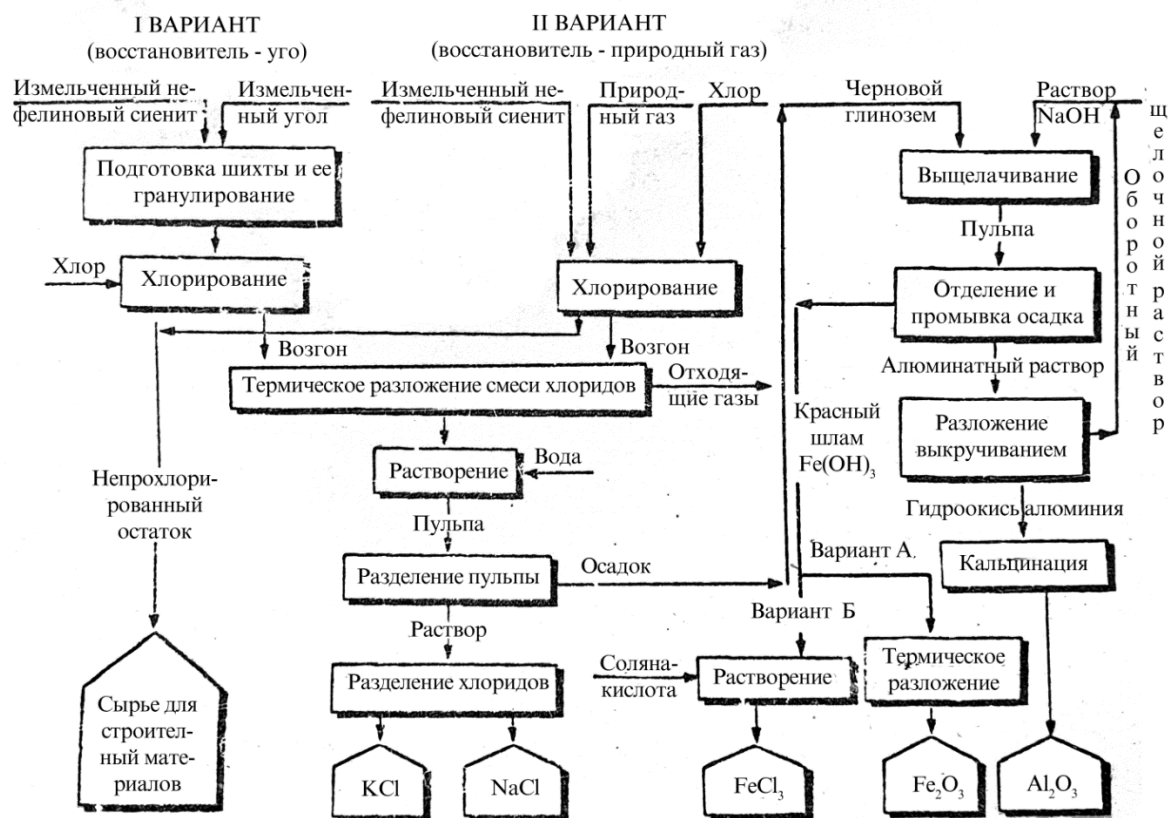
На эффективность процесса хлорирования оказывает влияние целый комплекс факторов, включая фазовый состав сырья, кристаллическую структуру минералов, термодинамические характеристики образующихся хлоридов, их летучесть, растворимость и устойчивость к гидролизу. Эти параметры были учтены при разработке технологии хлорирования с использованием смеси газообразного хлора и хлорида серы, которая продемонстрировала высокую реакционную способность и селективность. Подробный анализ данной методики представлен в работе [85].

Результаты исследований [78, 81] позволили авторам разработать технологическую схему по комплексной переработке нефелиновых сиенитов, представленной на рисунке 1.10. Данная схема учитывает:

1. различную реакционную способность минеральных компонентов,
2. оптимальные температурные режимы для каждого вида сырья,
3. возможность использования различных хлорирующих агентов,
4. комплексное извлечение всех ценных компонентов.

Разработанная технологическая схема предусматривает два альтернативных подхода к хлорированию нефелиновых сиенитов, различающихся выбором восстановителя - угля или природного газа. В первом случае процесс включает подготовку шихты путем смешивания измельченной руды с углем с последующим гранулированием и

хлорированием в оптимальных условиях. Этот метод обеспечивает точное дозирование восстановителя, но требует дополнительных подготовительных операций.



**Рисунок 1.10.** – Технологическая схема хлорирующей переработки нефелиновых сиенитов с комплексным извлечением компонентов

При использовании природного газа технологическая схема существенно упрощается за счет исключения стадий смешивания и гранулирования. Технология хлорирования в газовой фазе может быть реализована по двум принципиально различным схемам, каждая из которых обладает своими преимуществами и особенностями управления реакционной средой. Первый подход предполагает предварительное насыщение минерального сырья углеродом до достижения заданного соотношения руда : уголь, обеспечивающего оптимальные условия для восстановления оксидных компонентов. После формирования углеродного слоя проводится



хлорирование, при котором углерод выступает в роли восстановителя. Альтернативный способ основан на одновременной подаче газообразного хлора и природного газа непосредственно в реакционную зону. Эффективность процесса достигается при соблюдении оптимального мольного соотношения  $\text{CH}_4 : \text{Cl}_2 = 1 : (2-4)$ . Второй подход особенно перспективен, так как позволяет осуществлять процесс непрерывно и обеспечивает лучший контроль параметров реакции.

Образующаяся в обоих вариантах смесь хлоридов алюминия, калия и железа затем подвергается селективному разделению по оригинальной методике [94], что позволяет получать чистые соединения для промышленного использования. Ключевое преимущество газового варианта заключается в сокращении числа технологических операций и снижении энергозатрат, хотя угольный метод может быть предпочтительнее при переработке сырья с особыми характеристиками. Выбор конкретного технологического решения зависит от множества факторов, включая качество исходного сырья, доступность и стоимость восстановителей, требования к чистоте конечных продуктов и энергетические возможности производства.

В процессе хлорирования нефелиновых сиенитов образуется многокомпонентная смесь хлоридов, в которой массовое соотношение целевых хлоридов к сопутствующим соединениям составляет примерно  $(0,4-0,7) : 1$ . Полученные хлориды подвергаются термической обработке при температуре  $300-350^\circ\text{C}$ , в результате чего формируется промежуточный продукт — черновой глинозём, содержащий алюминий в форме, пригодной для дальнейшей гидрохимической переработки.

Дальнейшая переработка чернового глинозёма осуществляется поэтапно, с применением водной и щелочной обработки, направленной на селективное извлечение алюминия:

- на первом этапе черновой глинозём подвергается водной экстракции, в ходе которой растворимые компоненты переходят в жидкую фазу. Раствор

отделяется от нерастворимого остатка. Схематическое представление данного процесса приведено на рисунке 1.10;

- оставшийся осадок обрабатывается в течение 2-х часов раствором гидроксида натрия с концентрацией 260 г/л NaOH при температуре 60°C;

- регулирование каустического модуля Для достижения оптимального состава раствора проводится дозирование щёлочи с целью установления каустического модуля = 1,7;

- извлечение глинозёма При соблюдении указанных условий достигается высокая эффективность извлечения — до 99% алюминия переходит в раствор.

В рамках переработки по модифицированной схеме Байера алюминатный раствор разлагается с использованием технологии «выкручивания», направленной на интенсификацию осаждения. Непрореагировавший остаток может быть использован в производстве строительных материалов, что обеспечивает безотходность технологического процесса.

Ключевые особенности технологии:

- высокая степень извлечения глинозёма (до 99%);
- реализация принципа полного вовлечения всех составляющих элементов исходного минерального сырья в производственный цикл;
- использование унифицированных технологических процессов с усовершенствованными и адаптированными параметрами для повышения производительности;
- достижение высокой экологической результативности благодаря рациональной переработке и повторному использованию производственных остатков и побочных продуктов.

Предлагаемая технология представляет собой прогрессивный и ресурсосберегающий метод переработки многокомпонентного минерального сырья. Она обеспечивает получение качественного товарного глинозёма, а также извлечение дополнительных полезных компонентов.

### ***1.3.2. Хлорное разложение каолиновых глин и сиаллитов***

В ходе серии экспериментальных исследований Маматов Э. Д. с соавторами [95, 98-101] провели комплексный анализ влияния ключевых технологических параметров на эффективность переработки каолинсодержащих рудных месторождений. Ученые детально изучили воздействие широкого спектра факторов, включая температурный режим (в диапазоне от 200 до 800°C), продолжительность термического воздействия (от 30 до 180 минут), гранулометрический состав сырья (фракции от 0,05 до 2 мм) и оптимальные дозировки углеродсодержащего восстановителя (5-20% от массы руды).

Результаты выполненных физико-химических исследований выявили значительные отличия между сиаллитовыми и каолинитсодержащими типами руд - как в отношении их элементного состава, так и по минералогическим признакам. Установлено, что минеральная структура существенно варьируется: в образцах преобладают каолинит, кварц и полевые шпаты, причём их количественное соотношение отличается в зависимости от типа сырья. Особое внимание исследователи уделили сравнительному анализу технологических свойств каолинитсодержащих пород из месторождений Миёнаду (образец №25) и Зидды (образец №49) (таблица 1.1). Для оценки вскрываемости ценных компонентов применялся метод хлорирования в присутствии восстановителя, который показал различную реакционную способность изученных образцов при одинаковых технологических параметрах.

В серии научных изысканий [95-100] авторами было проведено детальное исследование параметров хлорирующего обжига сиаллитовых руд. Экспериментальные работы охватывали температурный диапазон 400-1000°C при фиксированной продолжительности процесса - 2 часа. В качестве восстановителя использовался активированный уголь, содержание которого в шихте составляло 50%, при этом фракционный состав как рудного

материала, так и углеродного восстановителя поддерживался на уровне  $\leq 0,1$  мм.

**Таблица 1.1** - Сравнительный химический состав сиаллитовых руд (образцы 25, 74) и каолиновой глины (образец 49) из месторождений Республики Таджикистан

Месторож- дение	Обра- зцы	Химсостав, в %									
		H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Na <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O	п.п.п.
Восточно- Зиддинское	74	1.0	39.8	13.9	1.2	30.5	0.3	0.2	0.6	0.4	12.9
Миенаду	25	1.2	56.9	6.0	1.0	20.1	1.7	0.8	0.6	1.7	9.6
Зидды	49	0.3	63.2	0.7	1.0	23.2	0.5	0.4	0.7	2.8	7.7

Результаты исследований выявили следующие закономерности:

- в низкотемпературной области (400-500°C) наблюдался постепенный рост степени хлорирования глинозёма с 15,1% до 24,5%;
- процесс хлорирования оксида железа демонстрировал более интенсивную динамику, достигая максимального значения (98,8%) при 1100°C;
- установлена существенная разница в реакционной способности оксидов алюминия и железа в условиях хлорирующего обжига.

Особый научный интерес представляет выявленный феномен резкого увеличения степени хлорирования оксида железа в высокотемпературной области, что открывает возможности для создания эффективных методов раздельного извлечения ценных компонентов из сложных алюмосиликатных руд.

Проведённые исследования позволили установить оптимальные параметры хлорирующей переработки сиаллитовых руд, обеспечивающие

максимальное извлечение ценных компонентов. Наилучшие результаты достигаются при следующих технологических условиях:

- температурный режим: 800°C;
- длительность процесса: 120 минут;
- концентрация углеродного восстановителя: 50% от массы шихты;
- гранулометрический состав: фракция  $\leq 0,1$  мм.

Полученные результаты [95,100] имеют важное практическое значение для разработки ресурсосберегающих технологий переработки алюмосиликатного сырья и совершенствования методов извлечения редких и цветных металлов.

Особенно ценно, что подобранные условия позволяют получать смесь хлоридов, пригодную для последующего разделения и выделения чистых соединений, что открывает новые возможности в переработке минерального сырья.

### ***1.3.3. Хлорное разложение аргиллитов***

Аргиллитовые породы представляют собой перспективное сырьё с высоким содержанием кремнезёма и алюминия, обладающее значительным промышленным потенциалом. Благодаря своему составу и структуре, они находят применение в самых разных секторах - от производства огнеупорных изделий до использования в качестве эффективных сорбционных материалов. Кроме того, аргиллиты служат важной минеральной базой для извлечения алюминиевых, железистых и других ценных соединений, востребованных в металлургии и химической промышленности.

Особое внимание заслуживают месторождения Чашма-Санг и Зидды, аргиллиты которых отличаются уникальными геохимическими характеристиками и минералогическим составом, что делает их особенно привлекательными для комплексной переработки и целевого использования.

Проведённые исследования химического состава аргиллитов месторождения Чашма-Санг методом объёмного и пламенно-

фотометрического анализа выявили следующее распределение основных компонентов (%):

$\text{Al}_2\text{O}_3$  - 31.6,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 8.74,  $\text{SiO}_2$  - 42.86,  $\text{Na}_2\text{O}$  - 0.1,  $\text{K}_2\text{O}$  - 2.95,  $\text{CaO}$  - 1.0,  $\text{MgO}$  - 1.0, п.п.п. - 10.5.

Минералогический состав этих пород, установленный методом рентгенофазового анализа (РФА), представлен преимущественно каолинитом, кварцем и гематитом. В то же время аргиллиты месторождения Зидды демонстрируют несколько иную картину - их минеральная основа включает кварц, каолинит, иллит и гётит. Химический анализ этих образцов показал следующие содержания основных оксидов (%):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 19.75,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 4.99,  $\text{SiO}_2$  - 60,  $\text{Na}_2\text{O}$  - 0.1,  $\text{K}_2\text{O}$  - 1.2,  $\text{CaO}$  - 1.0,  $\text{MgO}$  - 1.0, п.п.п. – 10.

Сравнительный анализ двух типов аргиллитов показывает существенные различия в их химическом и минералогическом составе. Аргиллиты Чашма-Санг характеризуются более высоким содержанием глинозёма (31.6% против 19.75%) и оксида железа (8.74% против 4.99%), но меньшим количеством кремнезёма (42.86% против 60%).

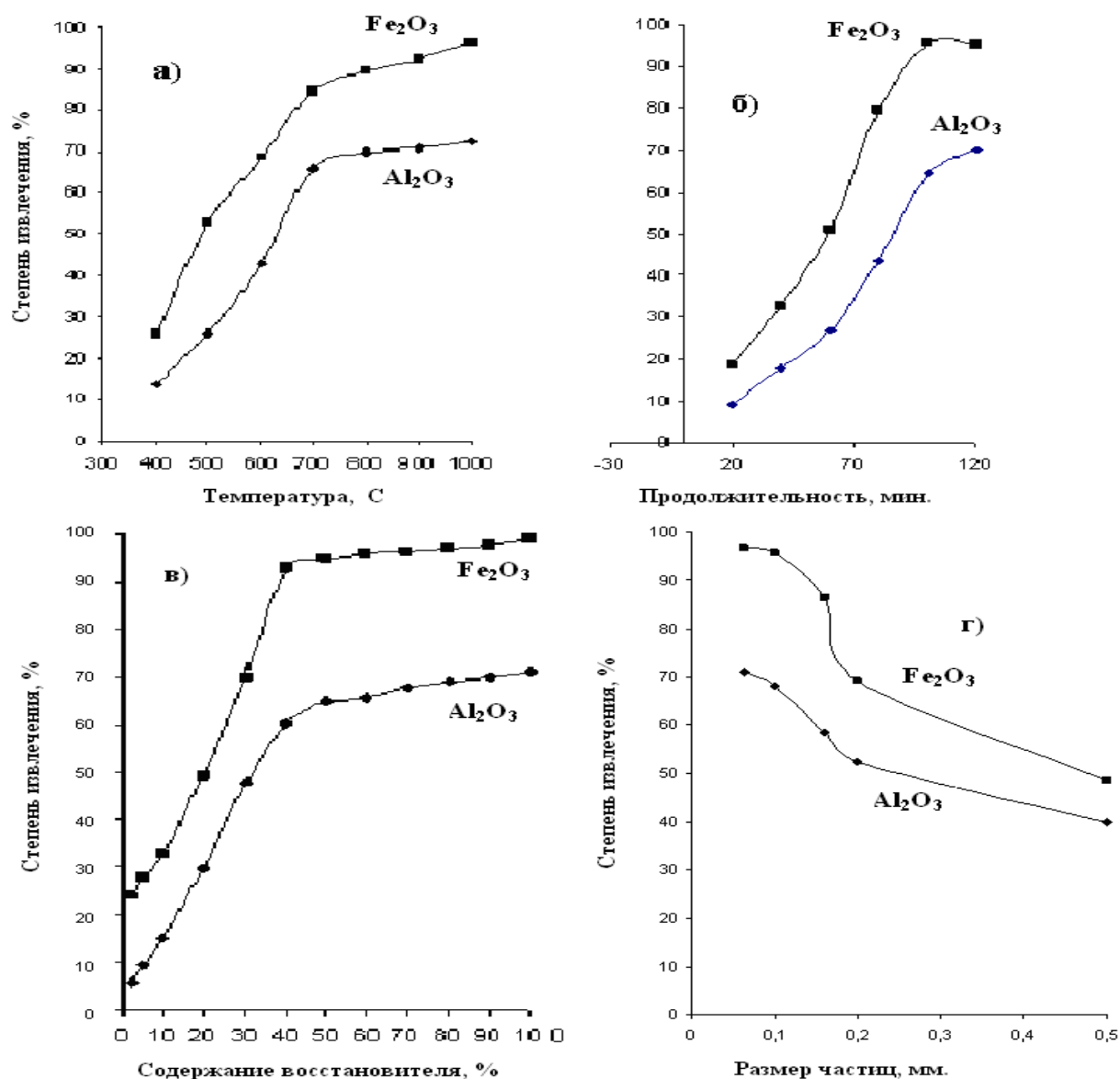
Согласно данным ряда научных работ [91, 97, 102], был проведён углублённый анализ процессов хлорирующего разрушения аргиллитов, характерных для геологических формаций Таджикистана. В рамках этих исследований изучались термохимические и структурные особенности как исходного минерального материала, так и продуктов, образующихся в результате хлорирующего воздействия. Особое внимание было уделено исследованию динамики распада оксидных форм алюминия и железа, присутствующих в составе аргиллитов, с целью оптимизации условий их извлечения. Для аргиллитов, добываемых на месторождении Зидды, были эмпирически определены наилучшие параметры технологической обработки. Установлено, что предварительный термический прогрев сырья до 600°C способствует активации его структуры, а проведение хлорирования при температуре 700–800°C в течение двух часов обеспечивает эффективное взаимодействие компонентов. При этом оптимальным оказалось добавление

восстановителя на основе углерода в количестве 40–50% от массы шихты, при условии, что размер частиц не превышает 0,1 мм [96, 97].

Аргиллиты месторождения Чашма-Санг, содержащие 31,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 8,75%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , обрабатывались по аналогичной методике [102]. Проведённые экспериментальные исследования показали, что температурный фактор оказывает наиболее выраженное воздействие на процесс хлорирующего разложения оксидных соединений в диапазоне 500–700°C. Именно в этом интервале наблюдается резкое повышение степени превращения, что свидетельствует о термодинамической и кинетической активизации реакций. Одновременно была проведена серия опытов по изучению влияния содержания углеродного восстановителя в шихте - в пределах от 5% до 60% - на эффективность хлорирования оксидов алюминия и железа при фиксированной температуре. Графические данные (рисунки 1.11 и 1.12) наглядно демонстрируют зависимость степени извлечения компонентов как от температурного режима, так и от содержания восстановителя, подтверждая возможность достижения высоких показателей конверсии при соблюдении оптимальных параметров.

Анализ результатов комплексных лабораторных экспериментов позволил определить оптимальные технологические параметры, обеспечивающие наивысшую эффективность хлорирующей переработки аргиллитов. Установлено, что при переработке сырья, добытого на Зиддинском месторождении, ключевым фактором является содержание углеродного восстановителя в шихте. Наиболее благоприятные условия достигаются при его концентрации в пределах 50–60% от общей массы загрузки, что обеспечивает степень извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на уровне 71,7-74,6% и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 92,3-94,7%. При изучении влияния расхода хлора в диапазоне 2-16 мл/мин было выявлено, что пиковая эффективность процесса наблюдается при подаче 12-13 мл/мин газообразного хлора, что соответствует расходу 6,8 г/ч для стандартной навески сырья массой 5 грамм. В этих условиях

достигаются наивысшие показатели конверсии: для оксида алюминия - 72,9-74,6%, для оксида железа - 96,2-97,4%.

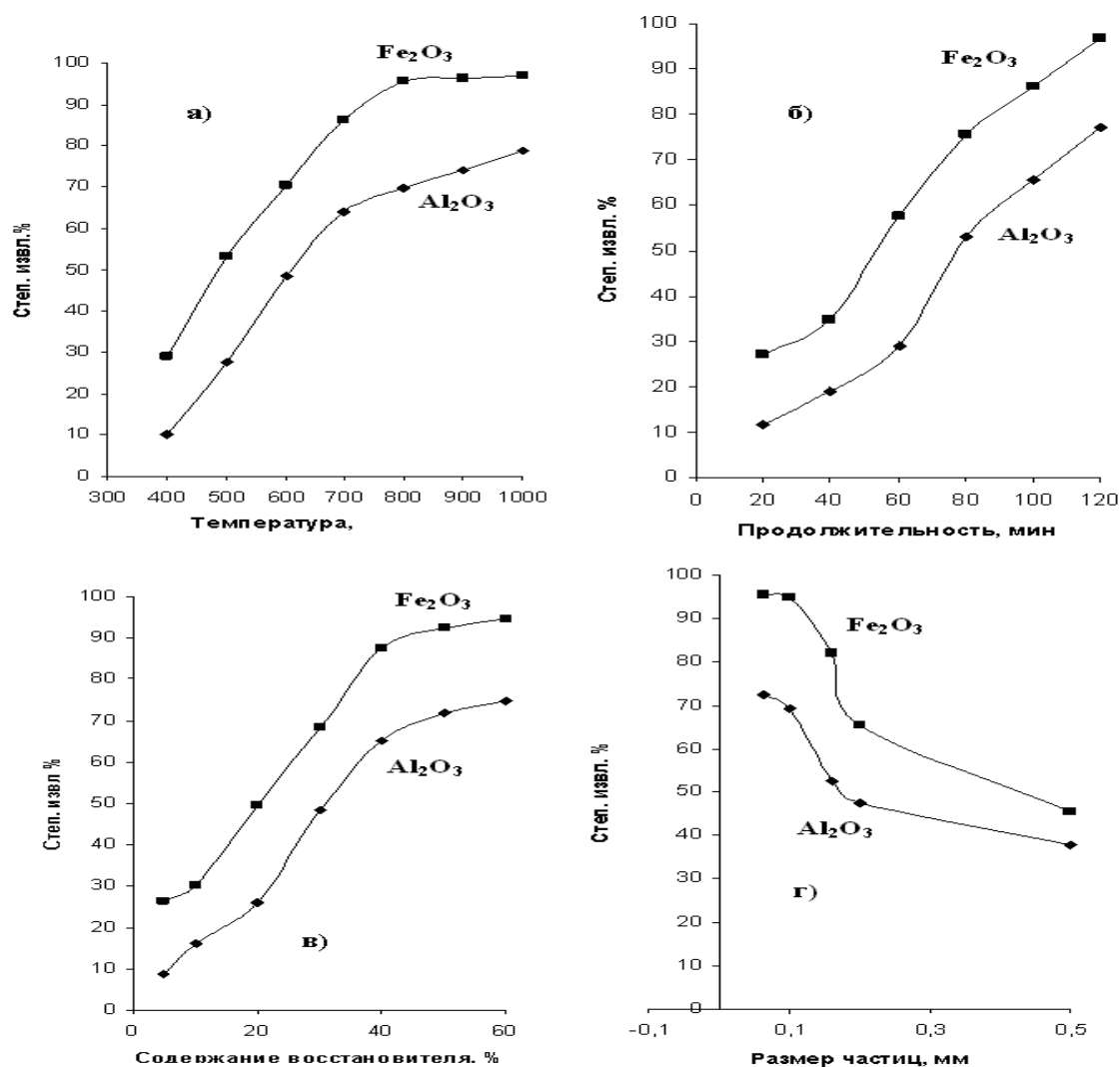


**Рисунок 1.11.** - Влияние технологических параметров на эффективность хлорирования аргиллитов Зидды: температура (а), время (б), восстановитель (в) и дисперсность (г)

Полученные данные [102] демонстрируют исключительно высокую восстановительную способность угля Зиддинского месторождения, который проявил себя как эффективный реагент в процессе хлорирования. Особенно показателен значительный рост степени извлечения оксида железа (до 97,4%) при оптимальных параметрах процесса, что свидетельствует о практически полном его хлорировании. Для оксида алюминия максимальная степень

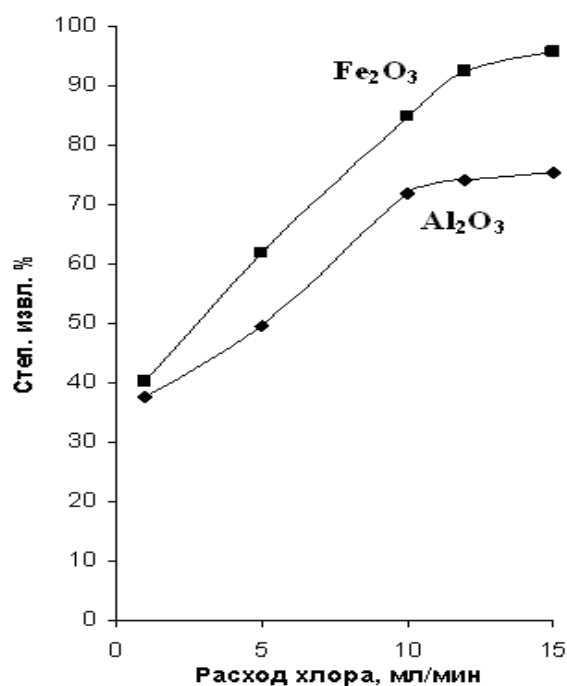


извлечения несколько ниже (74,6%), что объясняется его большей химической устойчивостью в данных условиях.



**Рисунок 1.12.** - Многофакторная оптимизация хлорирования аргиллитов Чашма-Санг: влияние температуры (а), времени (б), содержания восстановителя (в) и дисперсности (г) на извлечение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Результаты исследования, представленные на рисунке 1.13, убедительно подтверждают критическую важность контроля расхода хлорного реагента для достижения максимальной эффективности процесса. Установленные оптимальные параметры (50-60% угля в шихте и расход хлора 12-13 мл/мин) представляют значительный практический интерес для разработки промышленной технологии переработки алюмосиликатного сырья с высоким выходом целевых продуктов.



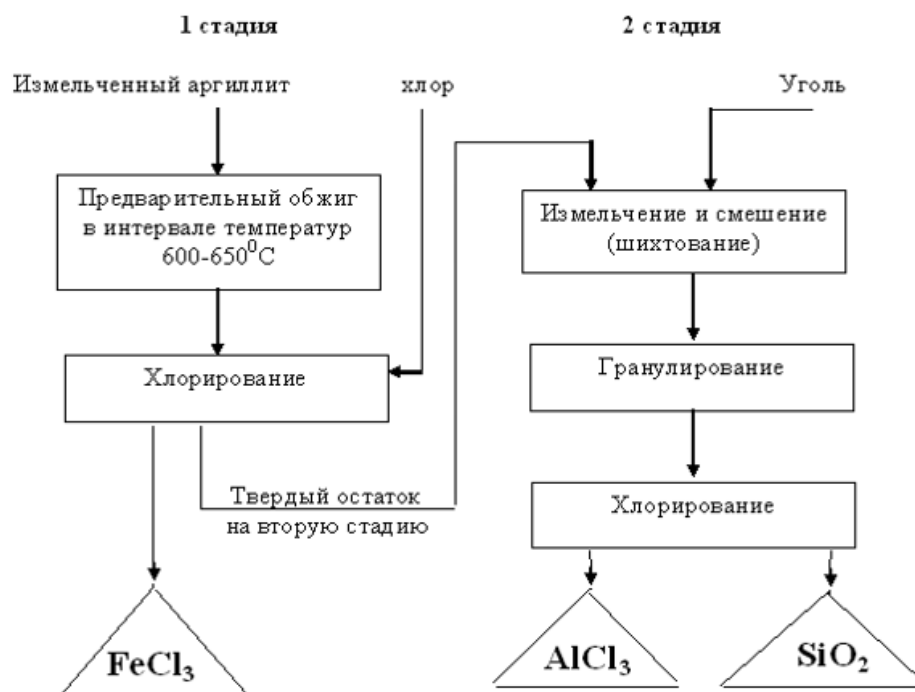
**Рисунок 1.13.** - Графическая зависимость степени извлечения оксидов алюминия и железа от количества хлора при переработке руд Чашма-Санг

На основе обобщения результатов всесторонних экспериментальных исследований были выработаны практические рекомендации по выбору оптимальных условий хлорирующей переработки аргиллитов, характерных для месторождения Чашма-Санг. Установлено, что наилучшая эффективность процесса достигается при соблюдении следующих технологических параметров: температурный режим в пределах 700–750°C, продолжительность хлорирования от 20 до 100 минут, а также содержание углеродного восстановителя в шихте на уровне 30–40% от общей массы, фракционный состав исходного материала не должен превышать 0.063 мм [96]. Кинетические исследования процесса выявили существенные различия в энергии активации хлорирования оксида алюминия для разных месторождений: для аргиллитов Зидды этот показатель составил 19.43 кДж/моль, тогда как для Чашма-Санг - 48.37 кДж/моль, что свидетельствует о различной реакционной способности изучаемых материалов.

Одним из ключевых научных результатов проведённой работы стало выявление прямой зависимости между эффективностью хлорирующего

разложения аргиллитов и величиной удельной поверхности контакта твёрдых частиц с газообразным хлором. В ходе исследований был определён оптимальный расход хлорсодержащего газообразного реагента, обеспечивающий максимальную степень извлечения целевых компонентов при минимальных потерях и побочных реакциях [96, 97]. На основе полученных данных разработана инновационная двухстадийная технологическая схема переработки аргиллитов, предусматривающая раздельное получение хлоридов железа и алюминия. Особенностью предложенной технологии является последовательное проведение двух стадий хлорирования: первая осуществляется без восстановителя, вторая - с использованием угля Зиддинского месторождения в качестве эффективного восстановительного компонента.

Представленная на рисунке 1.14 принципиальная технологическая схема демонстрирует следующие ключевые преимущества: возможность селективного извлечения целевых компонентов, повышение общей эффективности переработки сырья и снижение энергетических затрат на проведение процесса.



**Рисунок 1.14.** - Схема-технология хлорметаллургической переработки аргиллитов

Разработанная двухстадийная технология хлорирующей переработки аргиллитов обладает рядом технологических преимуществ. На начальном этапе технологической схемы, реализуемом без добавления восстановителя, достигается значительное упрощение производственного процесса. Это обусловлено исключением операций предварительного смешивания минерального сырья с углеродным компонентом, а также отказом от стадии гранулирования. Вторая стадия включает подготовку реакционной шихты, сформированной из обезжелезненного остатка, полученного на первом этапе, и точно дозированного количества углеродного восстановителя. После тщательного перемешивания и гранулирования полученной смеси осуществляется хлорирование.

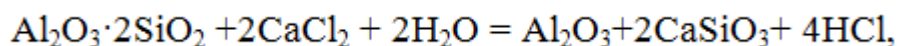
Особое внимание в технологическом процессе уделяется системе газоочистки. Для нейтрализации и улавливания токсичных компонентов, образующихся в ходе хлорирующих реакций, применяется двухступенчатая схема обработки отходящих газов. На первом этапе используется 10% раствор щёлочи, эффективно связывающий кислотные примеси, а на втором - 12–15% раствор иодида калия, способствующий удалению остаточных хлорсодержащих соединений. Продукты, получаемые в результате хлорирующей переработки аргиллитов, обладают высокой прикладной значимостью и широким спектром потенциального использования. Хлорид алюминия, образующийся в процессе, демонстрирует отличные коагулирующие свойства, практически не уступающие по эффективности традиционно применяемому сульфату алюминия, который широко используется в системах водоочистки и водоподготовки. Оставшийся после второй стадии переработки кремнеземный остаток представляет собой ценный техногенный материал, пригодный для дальнейшего промышленного использования. Его состав и структура позволяют применять его в производстве жидкого стекла, а также в качестве компонента при изготовлении строительных смесей, теплоизоляционных и облицовочных материалов.

Раздельное получение хлоридов железа и алюминия на разных стадиях процесса позволяет достичь высокой степени чистоты конечных продуктов и оптимизировать параметры каждой стадии в зависимости от перерабатываемого компонента.

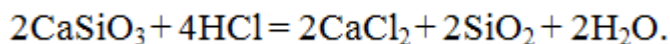
#### **1.4. Хлорирование алюмосиликатных руд с использованием неорганических солей**

В рамках современных исследований, направленных на усовершенствование методов переработки алюминиевых минералов, особую значимость приобретает технология предварительной модификации с применением кальция хлорида - метод, первоначально предложенный В. Гюртлером для обработки алюмосиликатных пород [103]. Данная процедура базируется на термическом взаимодействии исходного материала с  $\text{CaCl}_2$  в атмосфере насыщенного водяного пара, при температурных условиях в пределах  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ . При соблюдении стехиометрического соотношения компонентов 1:1 в ходе термохимической реакции формируется кальциевый метасиликат ( $\text{CaSiO}_3$ ):

$\text{CaCl}_2/\text{SiO}_2 = (1-2)/1$ , то есть:



а при использовании 4 молей  $\text{CaCl}_2$  - двухкальциевый силикат  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ;

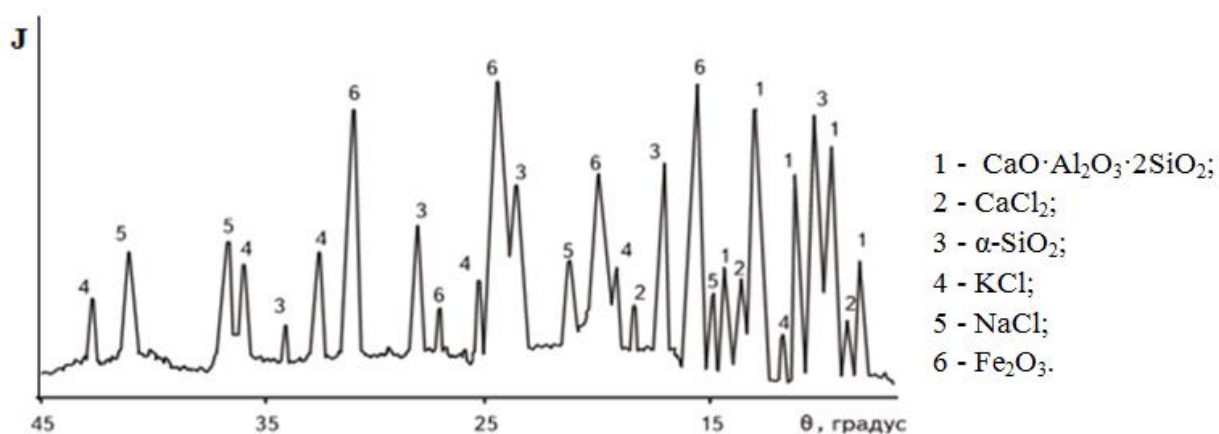


Однако практическое применение этого метода сталкивается с существенными технологическими сложностями, связанными с коррозией оборудования из-за образования соляной кислоты и трудностями организации эффективной рециркуляции хлористого кальция на стадии спекания.

Альтернативное решение было предложено при адаптации данного метода для переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи в Таджикистане [104-106]. Особенностью данной технологии стало использование промышленных отходов хлористого кальция производства

ПО "Таджикхимпром" (объемом более 1,5 млн. тонн) и принципиальный отказ от применения водяного пара, что позволило существенно упростить технологический процесс, минимизировать коррозионное воздействие на оборудование и оптимизировать схему рециркуляции  $\text{CaCl}_2$ .

На основе проведённого комплекса экспериментальных работ были определены оптимальные условия термообработки нефелиновых сиенитов в присутствии хлорида кальция. Наиболее эффективными параметрами процесса признаны: температура  $950^\circ\text{C}$ , массовое соотношение минерального сырья к  $\text{CaCl}_2$  - 1:2, длительность термического воздействия - 60 минут, при предварительном измельчении компонентов до дисперсности менее 0,1 мм. Результаты рентгеноструктурного анализа образцов спека (рисунок 1.15) свидетельствуют о полном разрушении исходных минералов - альбита, микроклина, ортоклаза, биотита, кальцита и нефелина, что подтверждается отсутствием характерных для них пиков на дифрактограмме.

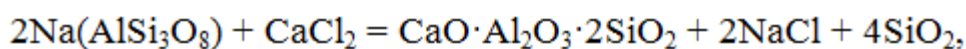


**Рисунок 1.15.** - Идентификация фаз в системе нефелин- $\text{CaCl}_2$  после спекания (рентгенографические данные)

По данным рентгенофазового анализа в продуктах термообработки были идентифицированы вновь сформированные кристаллические структуры, что подтверждается наличием чётко выраженных дифракционных рефлексов, соответствующих следующим фазам: хлоридные соединения щелочных и щёлочноземельных элементов ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ), алюмосиликатные образования - в частности, анортит, а также оксидные

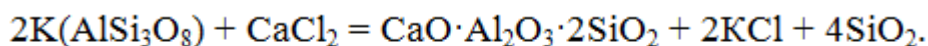
формы железа, представленные гематитом. Кроме того, зафиксированы модификации диоксида кремния, включая  $\alpha$ -кristобалит.

Формирование хлоридов натрия и калия в ходе термического спекания нефелиновых сиенитов с хлоридом кальция обусловлено, главным образом, химическим взаимодействием полевошпатовых компонентов исходного сырья с  $\text{CaCl}_2$ . Именно реакционная трансформация калий- и натрийсодержащих силикатов способствует генерации соответствующих галогенидных фаз в процессе обработки. Данный процесс можно описать следующими основными химическими превращениями:



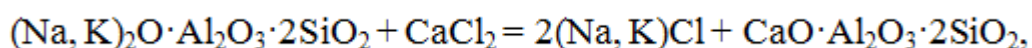
альбит

анортит



ортоклаз

Химическое взаимодействие между нефелином и хлоридом кальция реализуется по механизму ионного обмена, аналогичному процессу замещения щелочных катионов в структуре алюмосиликатов. В рамках этого механизма кальциевые ионы ( $\text{Ca}^{2+}$ ) вытесняют натриевые и калиевые катионы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) из кристаллической решётки нефелина, что приводит к образованию соответствующих хлоридов и новых силикатных фаз:



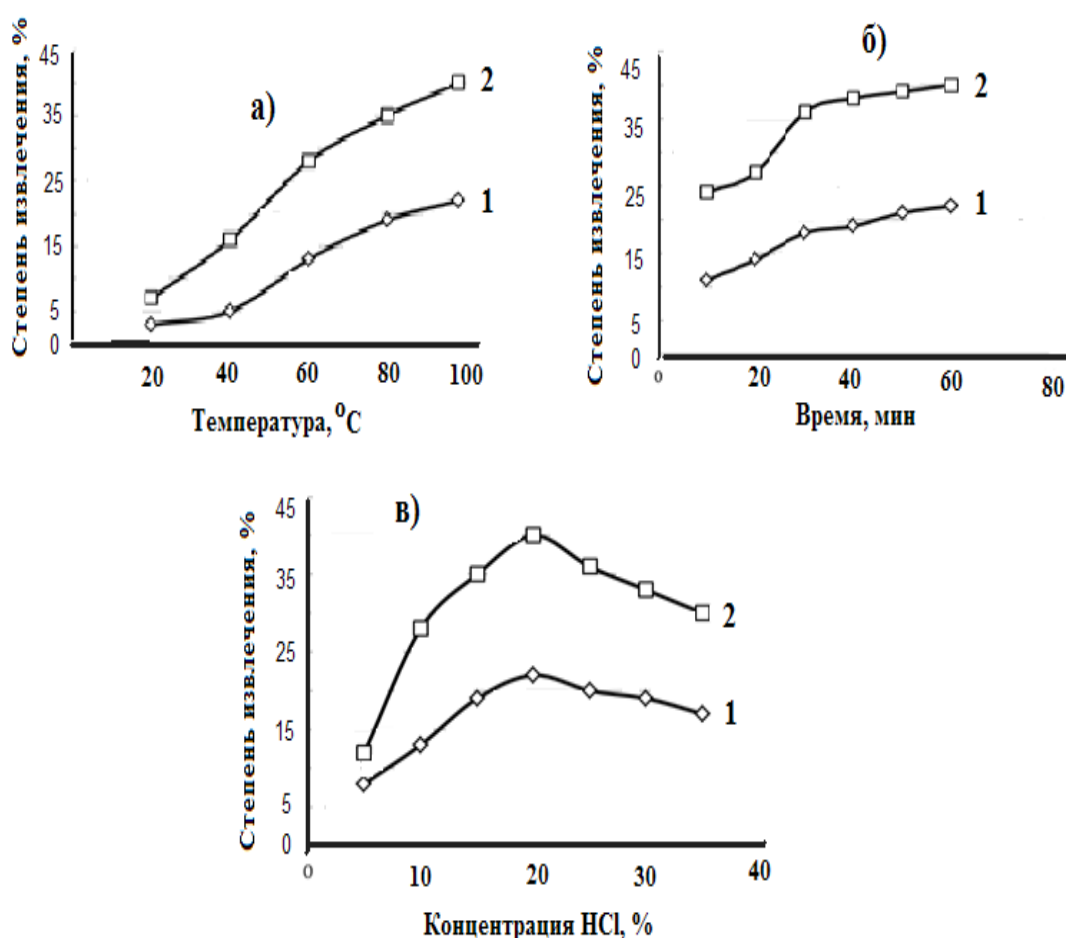
в ходе реакции происходит ионный обмен, при котором щелочные металлы ( $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ ) в кристаллической решётке нефелина замещаются на ионы кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ). Этот процесс приводит к структурной перестройке и образованию нового минерала - анортита ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), что подтверждается рентгенофазовым анализом [104-106].

#### ***1.4.1. Хлорирование каолиновых глин с хлоридом кальция***

В работах [107-109] проведено комплексное исследование процесса переработки каолиновых глин методом спекания с хлоридом кальция с последующей водной и солянокислотной обработкой. Установлено, что

оптимальные условия водной промывки спека составляют температуру 98°C при продолжительности 60 минут, что обеспечивает удаление до 95-97% избыточного  $\text{CaCl}_2$  [97-110]. Последующее солянокислотное разложение при тех же температурно-временных параметрах с использованием 18-20% раствора  $\text{HCl}$  позволяет перевести в раствор 89-90%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 42-43%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от их содержания в исходном сырье.

Анализ температурной зависимости процесса (рисунок 1.16) выявил существенное влияние этого фактора на степень извлечения ценных компонентов.



**Рисунок 1.16.** - Многофакторные зависимости извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2) при кислотной переработке каолинов Чашма-Санг: влияние температуры (а), времени (б) и концентрации  $\text{HCl}$  (в)

В интервале от 20 до 98°C при постоянных прочих параметрах (длительность обработки 60 мин, концентрация  $\text{HCl}$  18-20%,



стехиометрическое соотношение реагентов) наблюдается значительный рост эффективности экстракции. Для оксида алюминия извлечение прогрессивно увеличивается с 15% при 20°C до 89-90% при 98°C, демонстрируя ярко выраженную температурную зависимость. Оксид железа проявляет менее значительный, но устойчивый рост степени извлечения от минимальных значений при комнатной температуре до 42-43% при 98°C.

На основании проведённых исследований рекомендованы оптимальные технологические параметры кислотного разложения каолиновой глины: температурный режим 98°C, продолжительность обработки 60 минут, концентрация соляной кислоты 18-20% и фракционный состав сырья не более 0.1 мм [107-110]. Особое внимание уделено изучению кинетических закономерностей процесса солянокислотного разложения каолиновых глин месторождения Чашма-Санг, предварительно активированных спеканием с хлоридом кальция [110].

Кинетический анализ, проведённый с использованием уравнения Аррениуса, позволил определить кажущуюся энергию активации процесса, которая составила 23.73 кДж/моль. Это значение свидетельствует о смешанном характере протекания процесса, близком к кинетической области, где скорость реакции определяется как диффузионными, так и кинетическими факторами.

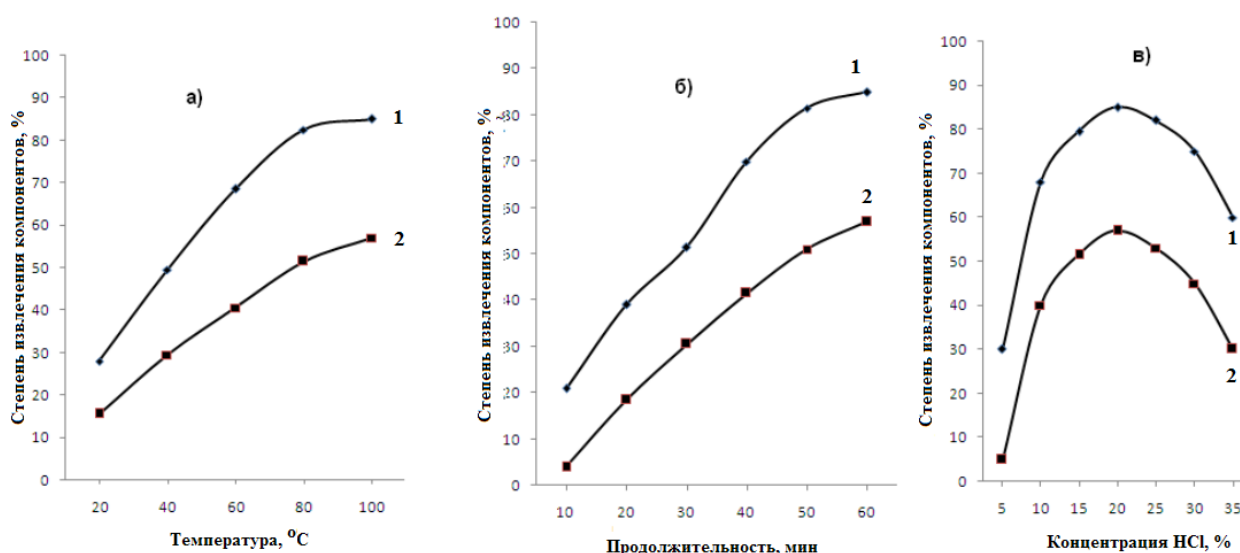
#### ***1.4.2. Хлорирование зелёных глин хлоридом кальция***

В ходе исследований [111] была разработана эффективная методика переработки зелёных глин месторождения Чашма-Санг с применением хлористого кальция. Процесс осуществляется в два этапа: сначала проводится спекание измельчённого сырья (фракция <0,1 мм) с  $\text{CaCl}_2$  в соотношении 1:1 при 800°C в течение часа, затем полученный спёк последовательно обрабатывается водой и соляной кислотой.

Водная экстракция при 98°C на протяжении 30 минут позволяет удалить избыток хлористого кальция и перевести в раствор около 10-12%

оксида алюминия, при этом соединения железа остаются в твёрдой фазе. Последующая обработка 20% соляной кислотой при той же температуре в течение 60 минут обеспечивает извлечение 87%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 47%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от их исходного содержания в глине.

Кинетические исследования, результаты которых представлены на рисунке 1.17, показали существенное влияние температуры на эффективность процесса. Максимальные показатели извлечения достигаются именно при  $98^\circ\text{C}$ , что объясняется активацией диффузионных процессов и увеличением скорости химических реакций. При этом оксид алюминия демонстрирует значительно более высокую степень перехода в раствор по сравнению с оксидом железа, что свидетельствует о хорошей селективности метода [111].



**Рисунок 1.17.** - Многофакторный анализ HCl-выщелачивания спека глины с  $\text{CaCl}_2$ : температурные (а), временные (б) и концентрационные (в) зависимости извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2)

#### 1.4.3. Хлорирование сиаллитов в присутствии хлорида натрия

Сиаллиты представляют собой разновидность горных пород, происхождение которых связано с поздне триасовыми континентальными образованиями бокситоносного типа, характерными для платформенных структур. В пределах Центрального Таджикистана их залегание отличается

внепоясным характером, то есть не привязано к строго определённым геологическим зонам. Тем не менее, наиболее значительные скопления этих пород локализуются на южной стороне Гиссарского хребта, преимущественно в районах водосборов рек Зидды, Ханака, Каратаг, Оби-Заранг и других. Рост интереса к выявлению и изучению бокситоподобных формаций пришёлся на 1970-е годы, когда геологоразведочные работы в регионе были существенно активизированы. Это было обусловлено необходимостью расширения минерально-сырьевой базы для алюминиевой промышленности, что стимулировало масштабные поисковые мероприятия и геологическое картирование перспективных участков.

В исследовании [112] проведён анализ процесса разложения обожжённой алюмосиликатной руды (сиаллитов) при её совместном спекании с хлоридом натрия ( $\text{NaCl}$ ). Были изучены ключевые факторы, влияющие на эффективность извлечения оксидов железа и алюминия, включая: оптимальное соотношение реагентов, гранулометрический состав сырья, длительность термохимической обработки.

Экспериментальные данные по влиянию температуры спекания в диапазоне  $400\text{--}900^\circ\text{C}$  (при выдержке 60 минут) показали следующую динамику извлечения оксидов: при низкотемпературном режиме ( $400^\circ\text{C}$ ):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 9,8%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 49,2%; при максимальной температуре ( $900^\circ\text{C}$ ):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 87,0%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 66,0%.

На основании проведённых исследований были оптимизированы параметры спекания сиаллитов в присутствии  $\text{NaCl}$ : температурный режим:  $900^\circ\text{C}$ , продолжительность обработки: 60 минут, массовое соотношение сиаллит/ $\text{NaCl}$ : 1:1.

### **1.5. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы**

Соответственно, при изучении литературных источников сделано заключение, что переработка боро- и алюмосиликатных руд хлорным методом эффективна. В обзоре описано хлорирование минеральных руд,

которое заключается в проведении процесса хлорирования в присутствии восстановителя – угля и хлорсодержащих реагентов (природного газа, четырёххлористого углерода и др.) [1, 19, 20].

Другим активным хлорирующим агентом является хлористая сера, которая снижает температуру хлорирования [25-29].

Низкотемпературное хлорирование с участием хлорида серы было разработано в Институте химии АН ТаджССР в 50-е годы прошлого века [25-33]. Применение метода низкотемпературного хлорирования позволило успешно провести обработку боросодержащего сырья [37, 38].

В рамках данного обзора основное внимание сосредоточено на процессе хлорирования боросиликатных руд, добываемых на Ак-Архарском месторождении (Таджикистан). Подробно рассмотрены технологические сложности, возникающие при синтезе высокочистого трёххлористого бора ( $\text{BCl}_3$ ) хлорированием [19, 20, 38].

В качестве хлорирующего агента изучен также хлористый водород, четырёххлористый углерод,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  [41-43].

В разделе 3.1 описывается хлорное разложение алюмосиликатных руд. В ряде монографий и обзорах систематизированы исследования в области хлорного разложения глинозёмсодержащего сырья [19, 20, 53-62]. Изучено хлорирование бокситов в кипящем слое [54, 55]. В обзоре отдельно рассматривается хлорное разложение нефелиновых сиенитов, каолиновых глин, сиаллитов, аргиллитов.

Особое место уделено работам Сафиева Х.С. и сотр. [89, 92, 93], где подробно изучен хлорирование нефелиновых сиенитов и отдельных минералов, входящих в состав руды.

Изучено хлорирование каолиновых глин и сиаллитов автором работ [95, 98-101]. На основании исследований по хлорному разложению представлены рациональные параметры хлорирования и предложена технологическая схема хлорного процесса.

Хлорное разложение аргиллитов изучено в работах [91, 97, 102]. Изучены физико-химические основы хлорирования, кинетика процесса и предложена принципиальная технологическая схема процесса хлорным методом.

Отдельный раздел обзора посвящён хлорированию алюмосиликатных руд с использованием неорганических солей. Изучено разложение алюмосиликатных руд спеканием с  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$  и др. Изучена зависимость степени извлечения оксидов железа и алюминия от различных параметров. Рекомендованы оптимальные параметры хлорного процесса.

На основании комплексного анализа литературных источников в рамках настоящего исследования были успешно решены следующие ключевые задачи:

- характеристика рудного сырья - проведена детальная оценка физико-химических особенностей боро- и алюмосиликатных руд, выполнен сравнительный анализ минерального состава исследуемых образцов;
- изучены термодинамические свойства руд методами дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА);
- разработана и апробирована современная методика идентификации минеральных компонентов;
- проведена термодинамическая оценка процессов разложения борного и глинозёмсодержащего сырья хлорирующим методом и установлены закономерности хлорирования отдельных минеральных фракций борных руд;
- созданы технологические схемы хлорной переработки минерального сырья с оптимизацией параметров извлечения ценных компонентов из боро- и алюмосиликатного сырья;
- разработана методика синтеза энергоёмких соединений на основе хлоридов бора ( $\text{BCl}_3$ ) и алюминия ( $\text{AlCl}_3$ ) и установлены оптимальные условия получения высокочистых хлоридных продуктов.

## **ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.**

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БОРОСИЛИКАТНЫХ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД**

#### **2.1. Характеристики боросиликатных руд месторождения Ак-Архар**

Борные месторождения постсоветского пространства характеризуются значительными запасами ценного минерального сырья. Среди них особого внимания заслуживают Дальнегорское месторождение в Приморском крае России и крупнейшее в Средней Азии Ак-Архарское месторождение, расположенное в Таджикистане.

Геологическая специфика Таджикистана проявляется не только в наличии Ак-Архарского месторождения, но и в распространении многочисленных залежей данбуритов и других борсодержащих минеральных образований. Эти природные ресурсы обладают выраженными отличиями в кристаллической структуре и химико-минералогических свойствах по сравнению с такими известными борными минералами, как коллеманит, улексит, ашарит, иньоит и датолит, которые широко представлены в других регионах мира.

В научных кругах особый интерес вызывают исследования процессов кислотного разложения данных минералов, проведённые коллективом учёных Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Таджикистана. В рамках настоящего исследования основное внимание сконцентрировано на детальном изучении физико-химических параметров исходного сырья, разработке и оптимизации экспериментальных методик, а также совершенствовании методов химического анализа [114-116].

Для всестороннего изучения образцов боросиликатного концентрата и руд применялся комплекс современных аналитических методик. Пламенно-фотометрический анализ позволил точно определить элементный состав, рентгенофазовые исследования дали возможность изучить кристаллическую структуру минералов, а традиционные объёмные методы анализа обеспечили получение достоверных количественных характеристик. Полученные

экспериментальные данные, включая подробную информацию о химическом составе исследуемых образцов, систематизированы и представлены в таблице 1.6 (стр. 29).

## **2.2. Характеристика алюмосиликатных руд Таджикистана**

Современные исследования минерального состава и свойств нефелиновых сиенитов Турпийского месторождения были проведены группой ученых под руководством У. Мирсаидова и Х. Сафиева [70-74]. В указанных работах представлен детальный анализ физико-химических характеристик этих горных пород.

В ходе данного анализа была проведена комплексная оценка образца 26А, извлечённого непосредственно из недр Турпийского месторождения. Его элементный состав, наряду с сопоставительными параметрами других геологических образований региона, представлен в структурированной форме в таблице 2.1. В частности, в этой таблице отражены сведения о химических характеристиках нефелиновых сиенитов, добытых на месторождении Турпи; минералогическом составе каолиновых глин из района Зидды; компонентном составе аргиллитов, происходящих из месторождения Чашма-Санг.

Аргиллиты - это кремнийсодержащие алюминиевые породы, обладающие ценными физико-химическими свойствами, благодаря которым они активно применяются в различных технологических сферах. Эти минералы служат природными абсорбентами, сырьём для огнеупорных материалов, основой для синтеза промышленных соединений железа и алюминия. На территории Республики Таджикистан сосредоточены обширные залежи алюминиевых руд различного типа, включая каолины, нефелины и аргиллиты. Эти породы отличаются друг от друга по химическому составу, минералогическим признакам и особенностям кристаллической решётки.

**Таблица 2.1.** - Содержание ключевых компонентов в алюмосиликатном минеральном сырье (в процентах)

Алюмосиликатные руды	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO
Каолиновые глины - Чашма-Санг	11.0	50	24.8	1.1	0.3	1.8	2.7	1.0
Аргиллиты - Чашма-Санг	8.8	42.9	31.6	1.0	0.1	0.6	3.0	1.0
Каолиновые зелёные глины - Чашма-Санг	12.0	51.3	20.4	1.0	1.0	1.8	2.5	0.5
Нефелиновые сиениты-Турпи	6.4	53.0	22.0	-	6.5	-	6.6	2.5
Аргиллиты - Зидды	5.0	60.0	19.8	1.0	0.1	0.6	1.2	1.0

Характер практического использования этих пород напрямую зависит от их природных свойств. Некоторые виды сырья могут применяться без дополнительной обработки, в то время как другие требуют специального обогащения. Особый промышленный интерес представляют аргиллиты Чашма-Сангского месторождения, при переработке которых образуется ряд ценных компонентов. Для детального изучения образцов был использован комплекс современных аналитических методов, включая объёмный анализ, пламенно-фотометрический метод, спектральный анализ и рентгенофазовый анализ (РФА), что позволило получить точные данные о химическом составе нефелиновых сиенитов Турпийского месторождения (в %):

SiO<sub>2</sub> – 53,0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 22,0; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 6,4; Na<sub>2</sub>O – 6,5; K<sub>2</sub>O – 6,6; CaO – 2,5; п.п.п. – 6 (таблица 2.1).

Минералогический анализ нефелиновых пород выявил наличие следующих основных минеральных фаз: нефелин, альбит, микроклин, ортоклаз, биотит), анортит и кальцит. Данный минеральный состав был достоверно подтверждён результатами рентгенофазового анализа (РФА), что свидетельствует о сложном полиминеральном характере изучаемых пород.



Что касается аргиллитов Чашма-Сангского месторождения, их химический состав характеризуется следующими показателями (в %):

$\text{SiO}_2 - 42,9$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 31,6$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 8,8$   $\text{Na}_2\text{O} - 0,1$ ;  $\text{K}_2\text{O} - 3,0$ ;  $\text{CaO} - 1,0$ ;  $\text{TiO}_2 - 0,6$ ;  $\text{MgO} - 1,0$ ; п.п.п. – 11,6 (таблица 2.1).

Аргиллитовые породы характеризуются сложным минералогическим составом, включающим каолинит, кварц, гематит, монтмориллонит и другие минеральные фазы, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Физико-химические исследования образцов из месторождения Зидды выявили присутствие кварца, каолинита, иллита, монтмориллонита и гематита в качестве основных минеральных компонентов. Химический состав этих аргиллитов представлен следующими оксидами (в %):

$\text{SiO}_2 - 60$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 19,8$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 5,0$ ;  $\text{Na}_2\text{O} - 0,1$ ;  $\text{K}_2\text{O} - 1,2$ ;  $\text{CaO} - 1,0$ ;  $\text{TiO}_2 - 0,6$ ;  $\text{MgO} - 1,0$ ; п.п.п. – 11,4 (таблица 2.1).

Физико-химический анализ зелёных глин Чашма-Сангского месторождения выявил характерный минеральный комплекс, включающий: кварц (35-45%), каолинит (20-30%), иллит (15-20%), монтмориллонит (10-15%), гётит (3-5%), гематит (2-4%), гидрослюда (5-8%), гидраргиллит (3-7%).

Химический состав характеризуется следующими основными оксидами (в %):

$\text{SiO}_2 - 51,3$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 20,4$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 12,0$ ;  $\text{Na}_2\text{O} - 1,0$ ;  $\text{K}_2\text{O} - 2,5$ ;  $\text{CaO} - 0,5$ ;  $\text{TiO}_2 - 1,8$ ;  $\text{MgO} - 1,0$ ; п.п.п. – 9,6 (таблица 2.1).

Каолиновые глины Чашма-Сангского месторождения характеризуются сложным полиминеральным составом, включающим: кварц (40-50%), каолинит (25-35%), иллит (10-15%), монтмориллонит (5-10%), гётит (3-6%), гематит (2-4%), гидрослюда (4-7%), гидраргиллит (2-5%).

Результаты комплексного химического анализа (объёмный и пламенно-фотометрический методы) показали следующее содержание основных оксидов (в %):

$\text{SiO}_2 - 50$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 24,8$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 11,0$ ;  $\text{Na}_2\text{O} - 0,3$ ;  $\text{K}_2\text{O} - 2,7$ ;  $\text{CaO} - 1,0$ ;  
 $\text{TiO}_2 - 1,8$ ;  $\text{MgO} - 1,0$ ; п.п.п. – 7,4 (таблица 2.1).

### 2.3. Методика химического анализа

В современной аналитической практике применяются разнообразные методики химического анализа рудного сырья. В рамках данного исследования была разработана и усовершенствована специализированная методика анализа, адаптированная для изучения данбурита и данбуритовых руд.

Экспериментальная часть работы включала комплекс современных аналитических методов:

Для определения элементного состава исходного сырья применялись:

- Комплексонометрический метод (определение содержания  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).
- Весовой анализ (количественное определение  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ).
- Пламенная фотометрия на установке ПФМ-2 (анализ оксидов щелочных металлов  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ ).

Особое внимание было уделено методике определения хлора:

- Использован аргентометрический метод (по Фольгарду).
- Методика основана на взаимодействии  $\text{Cl}^-$ -ионов с азотнокислым серебром.
- Избыток реагента оттитровывали роданидом аммиака.
- В качестве индикатора применяли соли трёхвалентного железа [123, 124].

#### *Определение бора*

Ортоборная кислота ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) обладает исключительными химическими характеристиками, представляющими значительный интерес в аналитической химии. Её главная особенность заключается в способности вступать в реакции комплексообразования с многоатомными спиртами - такими как маннит, глицерин и сорбит. В результате взаимодействия

формируются прочные координационные соединения, кислотные свойства которых значительно усиливаются - их кислотность превосходит исходную борную кислоту на несколько порядков.

Например, комплекс с маннитом проявляет константу диссоциации  $6 \times 10^{-6}$ , что делает его значительно более сильной кислотой по сравнению со свободной борной кислотой ( $5.8 \times 10^{-10}$ ).

В аналитической практике это свойство нашло применение в точных методах количественного определения бора. Наиболее распространённым подходом является алкаиметрическое титрование образующегося комплекса в присутствии фенолфталеина при нагревании до 60-70°C. Альтернативно может применяться потенциометрический метод, обеспечивающий более высокую точность измерений. Важным условием получения воспроизводимых результатов является строгое соблюдение pH среды и температуры проведения анализа [124, 125].

Особый интерес представляют люминесцентные характеристики борной кислоты. При взаимодействии с ароматическими соединениями, такими как фталевый ангидрид или антрацен, наблюдается интенсивная флуоресценция в видимой области спектра. Это явление обусловлено образованием  $\pi$ -комплексов с переносом заряда, что приводит к появлению новых электронных переходов. Наибольшая интенсивность свечения регистрируется при использовании терефталевой кислоты в качестве активатора [123, 126].

### ***Определение кальция***

Для точного определения концентрации кальция в растворах, содержащих мешающие алюминиевые ионы, использовалась специализированная аналитическая процедура. Первоначально пробу разбавляли дистиллированной водой до объёма 200 мл, после чего проводили нейтрализацию с использованием аммиачного раствора, доводя уровень pH до значения 4. Далее в смесь добавляли 15–25 мл ацетатного буфера и 2–5 г этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б), которая эффективно

связывает алюминиевые катионы, предотвращая их влияние на результат анализа. Полученную систему доводили до кипения. В горячую жидкость вводили заранее нагретый 4% раствор аммониевого оксалата, после чего оставляли на 3–6 часов для постепенного охлаждения и формирования кристаллического осадка кальциевого оксалата.

Образовавшийся осадок отделяли с помощью стеклянного фильтра №4 и промывали до полного удаления посторонних веществ. Затем осадок переносили в фарфоровый тигель, растворяли в 100 мл подогретой 4-нормальной серной кислоты, и полученный раствор нагревали до температуры 65–75°C. Заключительный этап включал титрование раствора 0,05-нормальным раствором перманганата калия до появления стойкого розового оттенка, сохраняющегося не менее 90 секунд, что свидетельствовало о завершении реакции.

Особенностью данной методики является использование трилона Б для эффективного маскирования алюминия и предотвращения его соосаждения, а также применение ацетатного буфера для поддержания оптимального pH, обеспечивающего селективное осаждение кальция. Длительное созревание осадка способствует образованию крупных, легко фильтруемых кристаллов, а нагрев при титровании ускоряет реакцию восстановления перманганата. Количество кальция в образце определяли на основе объёма использованного раствора перманганата калия, учитывая поправочный коэффициент и массу исследуемого материала. Применяемая методика обеспечивает высокую достоверность результатов: погрешность составляет не более  $\pm 0,3\%$  при содержании кальция в диапазоне от 1% до 20% в анализируемой пробе.

$$\%Ca = \frac{V \cdot N \cdot 20,04 \cdot 100}{a \cdot 1000} ;$$

в формуле учитываются:

$V$  – объём перманганата калия, израсходованного на титрование, мл;

$N$  – нормальность перманганатного раствора;

20,04 – г-экв кальция;

$a$  – навеска вещества, г.

### **Определение алюминия**

В рамках исследования применялся метод комплексометрического анализа, основанный на способности алюминиевых ионов формировать прочные координационные комплексы с производными этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), в частности с её динатриевой солью - трилоном Б (комплексом III) [124].

Аналитическая процедура включала следующие этапы. К точно измеренной аликвотной части исследуемого раствора, предварительно приведённого к уровню кислотности pH 4,5, добавляли избыток (10–20 мл) 0,1-нормального раствора трилона Б. Для обеспечения полной реакции комплексообразования смесь интенсивно перемешивали и нагревали до температуры кипения, что способствовало образованию стабильного алюминий-трилонового комплекса.

После охлаждения в раствор вводили 20–25 мл ацетатного буфера для стабилизации кислотно-щелочного баланса, а также добавляли 100–150 мл дистиллированной воды. В качестве индикатора применяли 5–7 капель ксиленолового оранжевого, который при наличии свободных металлических ионов придаёт раствору характерный оттенок.

Оставшийся в избытке трилон Б, не вступивший в реакцию с алюминием, определяли методом обратного титрования с использованием стандартного раствора ацетата цинка. Процесс титрования продолжался до визуального изменения окраски раствора - от светло-жёлтого к устойчивому розовому, что свидетельствовало о полном связывании остаточного комплексона с цинковыми ионами.

$$\% Al = \frac{(V_{\text{мп}} - V_{\text{зн}} \cdot N_{\text{зн}}) \cdot 13,49 \cdot 100 \cdot g}{a \cdot 1000},$$

в формуле учитываются:

$V_{\text{эд}}$  и  $V_{\text{зн}}^{2+}$  - объёмы трилона Б и уксуснокислого цинка  $Zn(CH_3COO)_2$ , мл;

$N_{\text{дд}}$  и  $N_{\text{zn}}^{2+}$  - нормальность растворов трилона Б и  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , мл;

$a$  – навеска вещества, г;

$v$  – разведение;

13,49 – г-экв алюминия.

При наличии в анализируемом растворе посторонних катионов (например,  $\text{Ca}^{2+}$ ), способных подобно алюминию образовывать комплексы с трилоном Б, применяют модифицированную методику анализа. Особенность метода заключается в дифференцированном определении доли комплексона, связанного непосредственно с ионами алюминия.

После стандартной процедуры связывания избытка трилона Б раствором уксуснокислого цинка выполняют следующие дополнительные операции:

1. К титрованному раствору добавляют 30 мл насыщенного раствора фторида натрия ( $\text{NaF}$ ).
2. Смесь кипятят в течение 5 минут, что приводит к селективному разрушению алюминий-комплексонатного соединения.
3. В результате термического разложения высвобождается эквивалентное количество трилона Б, первоначально связанного с  $\text{Al}^{3+}$ .
4. При этом комплекс кальция с трилоном Б остается устойчивым и не подвергается разложению.

После охлаждения раствора повторно вводят индикатор (ксиленоловый оранжевый) и титруют высвободившийся трилон Б стандартным раствором соли цинка. Конечную точку титрования фиксируют по характерному переходу окраски.

Ключевые аспекты методики:

- использование фторид-ионов как дестабилизирующего агента;
- термическая селективность разрушения комплексов;
- сохранение устойчивости кальций-комплексонатного соединения;
- двойное титрование для точного определения;
- чувствительность метода:  $\pm 0,25\%$  относительной погрешности.

Расчет содержания алюминия проводят по объему раствора соли цинка, израсходованному на второе титрование, с учетом молярных соотношений реагентов.

**Пламенная фотометрия.** Количественный анализ содержания щелочных металлов в образцах горных пород проводили методом пламенной фотометрии с использованием специализированного оборудования. После предварительной пробоподготовки, включающей кислотное разложение образцов и соответствующее разбавление полученных растворов, выполняли измерения на пламенном фотометре. Для определения натрия использовали его наиболее интенсивную резонансную линию в спектре при длине волны 589 нм. Выделение этой линии осуществлялось с использованием узкополосного интерференционного фильтра, позволяющего избирательно пропускать нужный диапазон светового излучения. Фиксация спектрального сигнала производилась с помощью высокочувствительного фотоэлектронного сенсора, способного улавливать даже слабые потоки света с высокой точностью.

При обработке результатов, полученных на реальных образцах, зарегистрированную интенсивность излучения переводили в количественное содержание натрия в исследуемом материале. Для этого использовали заранее построенную калибровочную зависимость, а также учитывали все поправочные коэффициенты, связанные с предварительным разведением раствора и особенностями пробоподготовки.

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

в формуле учитываются:

$a$  – навеска вещества, г;

$v$  – разведение;

$c$  – содержание натрия в навеске, г.

## **2.4. Дифференциально термический анализ (ДТА) и рентгенофазовый анализ (РФА) боросиликатного сырья**

Дифференциально-термический анализ (ДТА) - это один из прогрессивных методов термоаналитики, основанный на отслеживании температурной разницы между испытуемым материалом и инертным стандартом в процессе их синхронного нагрева или охлаждения с равномерной скоростью. В ходе эксперимента регистрируется изменение параметра  $\Delta T$  - разности температур между образцом и эталоном. Этот показатель остаётся стабильным до тех пор, пока в исследуемом веществе не начнут происходить термически индуцированные физические или химические процессы [127, 128]. Любое отклонение от температурного равновесия сигнализирует о фазовых превращениях, реакциях разложения, кристаллизации или других структурных изменениях, происходящих в образце.

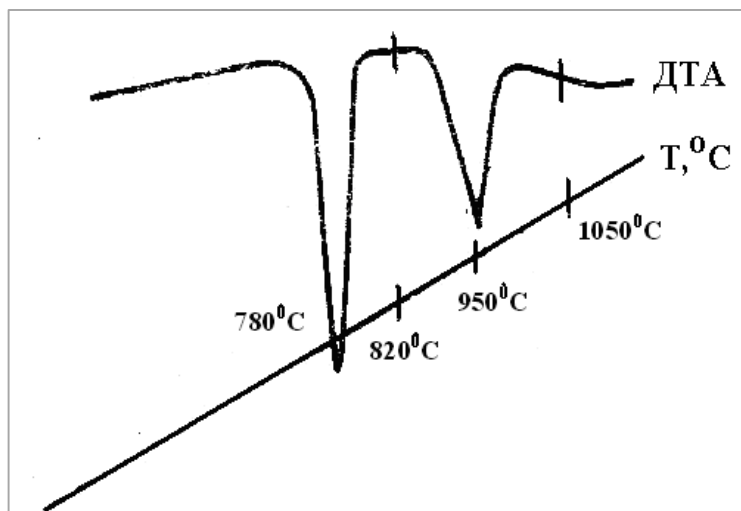
Метод дифференциально-термического анализа (ДТА) продемонстрировал высокую эффективность при исследовании термодинамических изменений, происходящих в боросиликатных минералах. Экспериментальные работы проводились с использованием высокочувствительного дериватографа модели Q-1000, разработанного по системе Паулика–Эрдей, который обеспечивает точную фиксацию тепловых явлений, сопровождающих фазовые и химические превращения. Одним из ключевых факторов, определяющих достоверность и разрешающую способность анализа, выступала скорость температурного воздействия. В рамках исследования она была установлена на уровне  $7^\circ\text{C}$  в минуту, что позволило оптимально разделить и идентифицировать термические эффекты, возникающие в образцах при нагревании.

На полученной термограмме исходного борного сырья (рисунок 2.1) четко идентифицированы два характерных эндотермических эффекта:

1. Пик при  $780^\circ\text{C}$ , соответствующий процессу дегидратации и удалению структурно связанной воды;



2. Пик при 950°C, связанный с термическим разложением основного минерального компонента – данбурита.

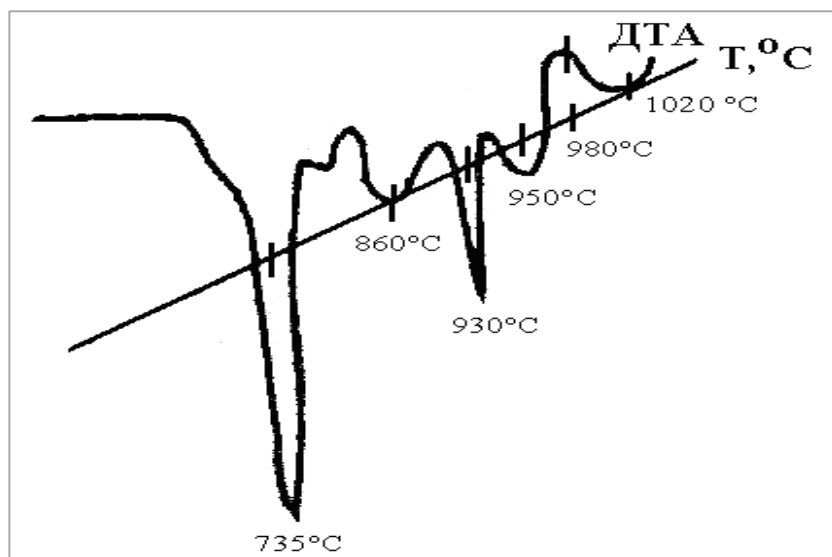


**Рисунок 2.1.** - Результаты термического анализа исходного данбуритового сырья

При проведении дифференциально-термического анализа боросиликатного концентрата (рисунок 2.2) со скоростью нагрева 5°C/мин были зафиксированы следующие тепловые эффекты:

- эндотермический пик при 735°C соответствует процессу дегидратации с удалением структурно связанной воды;
- серия слабовыраженных эндоэффектов при 860, 950 и 1020°C, вероятно, связана с: плавлением отдельных минеральных фаз, фазовыми превращениями компонентов, разложением сложных боросодержащих соединений.

Исследование методом РФА позволило идентифицировать минеральный состав исходного борного сырья Ак-Архарского месторождения. Основные рудообразующие минералы включают: кварц - 35-45%, данбурит - 20-30%, монтмориллонит - 10-15%, датолит - 5-10%, пироксены - 3-7%, гранаты - 2-5%, гидроборацит - 3-5%, гидрослюды - 5-8%, кальцит - 1-3%.

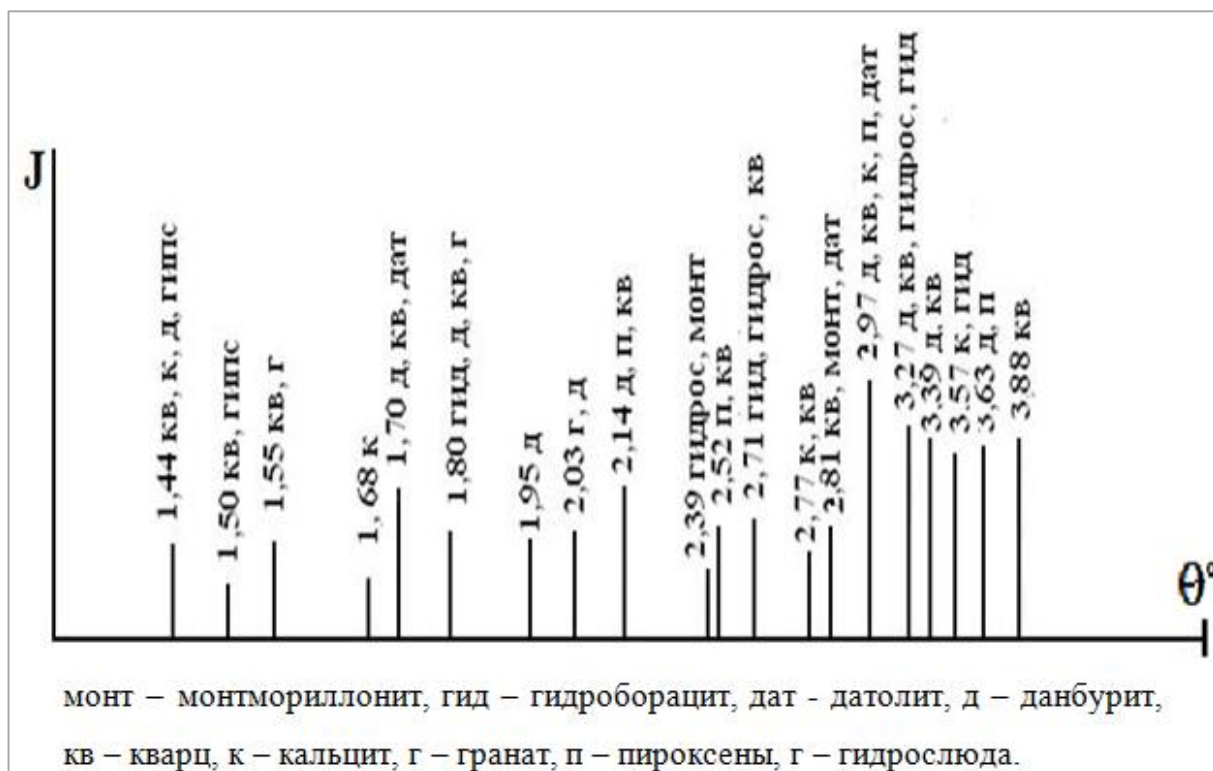


**Рисунок 2.2.** - Результаты термического анализа концентрата данбуритового сырья

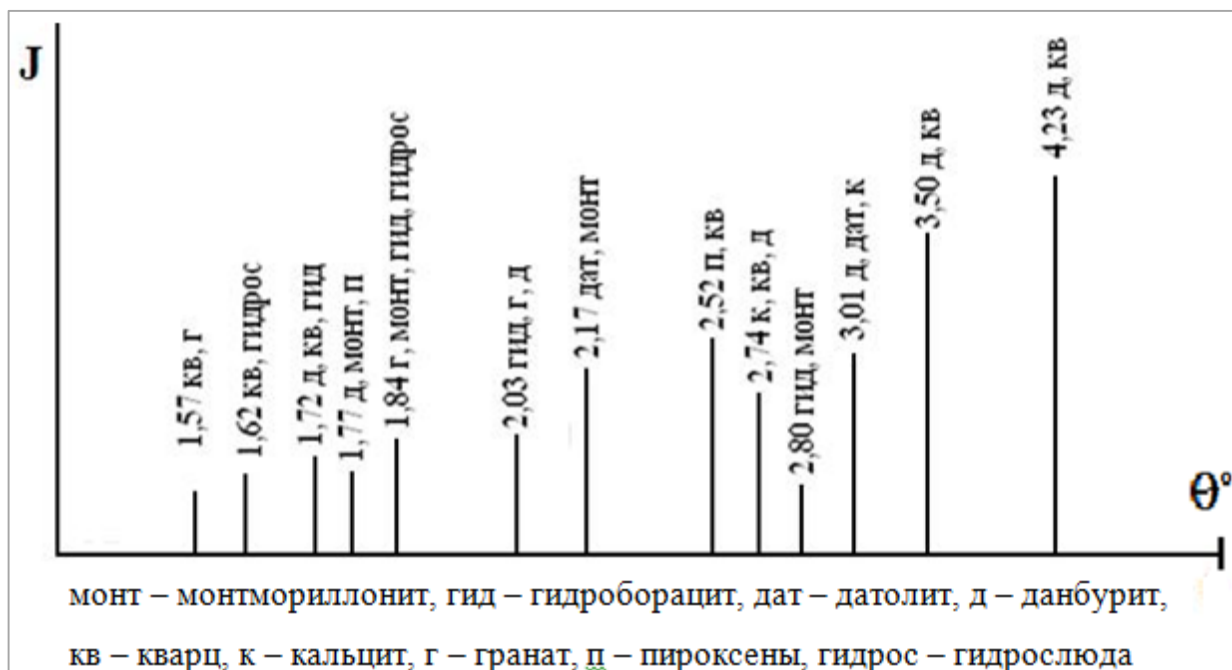
Результаты РФА по данбуритовому концентрату, представленные на рисунках 2.3 и 2.4, показывают, что до прокалики доминирующими фазами являются данбурит и кварц, также присутствуют второстепенные минералы (кальцит, монтмориillonит), а сам образец имеет хорошую кристалличность.

После прокалики при 950-980°C происходит полное исчезновение рефлексов данбурита, образование новых соединений: бората кальция, волластонита и кристобалита и снижение интенсивности пиков, указывающее на деградацию кристаллической структуры.

Критическая температура разложения данбурита лежит в диапазоне 950-980°C, продукты термического разложения включают как кристаллические, так и аморфные фазы, термическая обработка приводит к существенной перестройке минерального состава, сохранение кварца в продуктах разложения подтверждает его термическую стабильность.



**Рисунок 2.3.** - Идентификация фаз в исходном данбурите по штрих-диаграмме



**Рисунок 2.4.** - Идентификация фаз в термообработанном данбурите по штрих-диаграмме

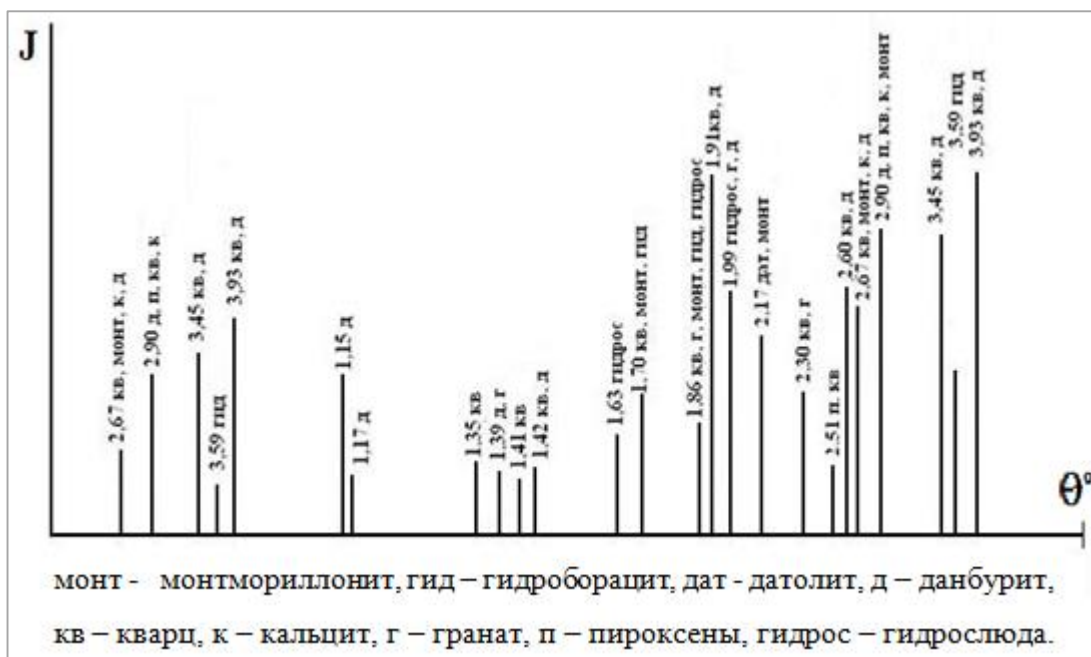
Сравнительный анализ рентгенограмм данбурита (рисунки 2.3 и 2.4) и данбуритового концентрата (рисунки 2.5 и 2.6) показал полное совпадение

дифракционных пиков, соответствующих бор-, алюминий- и железосодержащим минеральным фазам, что свидетельствует о сохранении их кристаллической структуры в процессе обогащения. Особый интерес представляют наблюдаемые структурные превращения алюмосиликатных компонентов при высокотемпературной обработке в диапазоне 950-1000°C. В ходе термического воздействия происходит частичная трансформация монтмориллонита и гидрослюда в муллит - высокотемпературную алюмосиликатную фазу, что подтверждается появлением характерных рефлексов на рентгенограммах и изменением их интенсивности.



**Рисунок 2.5.** - Идентификация фаз в концентрате данбурита по штрих-диаграмме

Проведённый РФА-анализ образцов борного сырья, подвергнутых термической обработке при 950°C, выявил комплекс структурных преобразований. Наиболее значимым изменением является удаление связанной воды, которое происходит без существенной перестройки исходной кристаллической решетки. Однако этот процесс приводит к образованию метастабильной фазы с повышенной реакционной способностью по сравнению с исходным данбуритом.



**Рисунок 2.6.** - Идентификация фаз в концентрате предварительно термообработанного данбурита по штрих-диаграмме

При детальном рассмотрении термических превращений отмечаются следующие ключевые процессы: для фазовых переходов кристаллических модификаций: трансформация  $\alpha$ -форм минералов в  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификации, образование структурно-неупорядоченных фаз с повышенной растворимостью, особенно выраженные изменения наблюдаются для кварца - переход в аморфное состояние, повышение химической активности, взаимодействие с оксидом кальция при высоких температурах.

При этом также отмечаются следующие кинетические особенности процесса: сохранение исходной кристаллической структуры на начальных стадиях обжига, постепенное образование дефектов в кристаллической решетке, локализованный характер структурных изменений.

Полученные данные свидетельствуют о том, что термическая обработка при 950°C приводит к образованию структурно-модифицированной формы данбурита с принципиально иными химико-физическими характеристиками. Эти изменения носят необратимый характер и открывают новые возможности для технологического использования

предварительно прокаленного борного сырья. Особый интерес представляет наблюдаемое взаимодействие аморфного кремнезема с оксидом кальция, которое может служить основой для создания новых композиционных материалов.

## **2.5. Дифференциально термический анализ (ДТА) и рентгенофазовый анализ (РФА) сиаалитов и каолиновых глин**

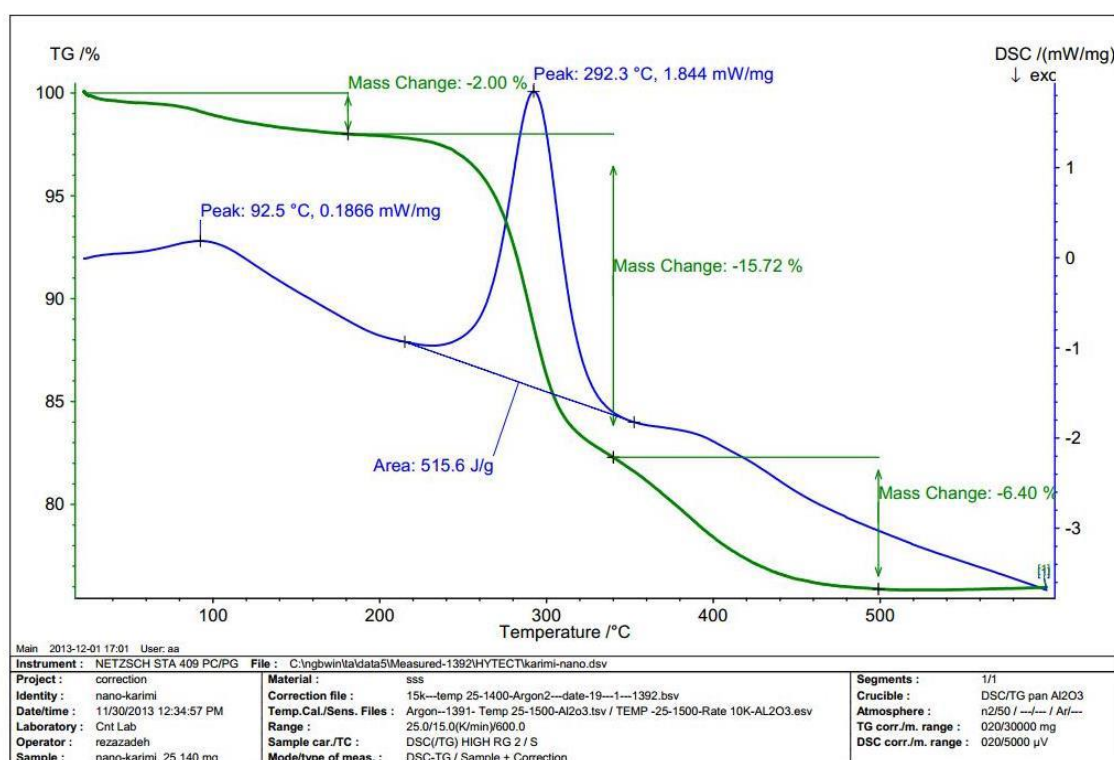
Термический анализ минерального сырья, в частности дифференциально-термический анализ (ДТА), представляет собой мощный инструмент исследования физико-химических превращений, сопровождающихся тепловыми эффектами [117-120]. Суть метода заключается в синхронном нагреве исследуемого образца и инертного эталонного материала (обычно  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) с постоянной скоростью, при этом разница температур между ними фиксируется с помощью специальной трехтермопарной системы. Основная термопара измеряет абсолютную температуру образца, тогда как две другие, соединенные по дифференциальной схеме, точно регистрируют разность температур между образцом и эталоном.

Применение ДТА позволяет с высокой точностью (до  $0,1^\circ\text{C}$ ) детектировать широкий спектр термических процессов, включая дегидратацию, фазовые переходы, разложение соединений, окислительно-восстановительные реакции, а также процессы плавления и кристаллизации. Метод особенно ценен для исследования сложных минеральных систем, где одновременно могут протекать несколько превращений. В ходе анализа регистрируются как эндотермические (поглощение тепла), так и экзотермические (выделение тепла) эффекты, что дает комплексную информацию о поведении материала при нагреве.

Ключевыми преимуществами ДТА являются его высокая чувствительность, широкий температурный диапазон (до  $1500^\circ\text{C}$ ) и возможность количественной оценки тепловых эффектов. Эти

характеристики делают метод незаменимым для решения разнообразных задач: от идентификации минеральных фаз и оценки термической стабильности до разработки оптимальных режимов технологической переработки сырья. Современные установки ДТА часто комбинируют с другими методами термического анализа, такими как термогравиметрия (ТГ) или дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), что позволяет получать более полную характеристику изучаемых образцов.

Нами в качестве примера приводится ДТА для сиаалитов (рисунок 2.7).



**Рисунок 2.7.** – Результаты дифференциального термического анализа (ДТА) сиаалитов

## 2.6. Термодинамическая оценка разложения боросиликатного сырья хлорным методом

Термодинамическое исследование реакций спекания боросодержащих руд Ак-Архарского месторождения с добавкой хлорида кальция выявило сложный комплекс химических превращений, обусловленных многокомпонентным составом минерального сырья. Анализируемый



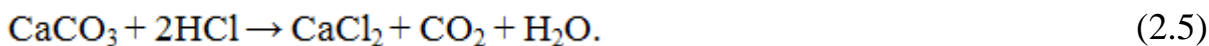
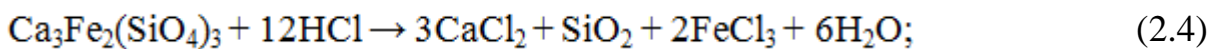
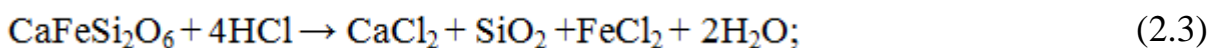
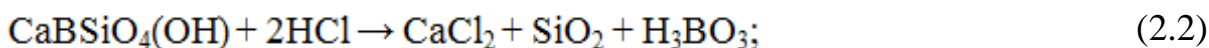
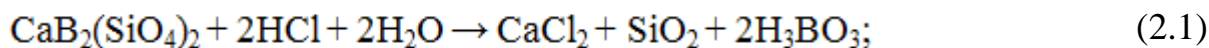
материал характеризуется присутствием нескольких боросодержащих фаз, включая данбурит  $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , датолит  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$  и гидроборацит  $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а также сопутствующих силикатных минералов - пироксенов  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ , гранатов  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  и карбонатных включений кальцита  $\text{CaCO}_3$ .

Термодинамический анализ спекания боросиликатных руд Ак-Архарского месторождения с хлоридом кальция показал, что исходные минералы не взаимодействуют с соляной кислотой. Данные таблиц 2.2-2.3 демонстрируют положительные значения энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) для всех реакций разложения руды с  $\text{HCl}$ .

Ввиду слабой растворимости составляющих боросиликатной руды в растворе соляной кислоты, перед её кислотной обработкой требуется предварительная активация материала. В рамках проведённых экспериментов в качестве активирующих агентов использовались кальция хлорид и активированный углерод.

Термическая обработка - спекание руды с указанными добавками - осуществлялась в окислительной атмосфере воздуха при температуре 800–850°C. Этот процесс способствует разрушению кристаллической решётки устойчивых к кислотам минералов и инициирует образование более реакционноспособных соединений, таких как кальциевые бораты и кальциевые силикаты, обладающие значительно лучшей растворимостью.

Основные химические реакции, протекающие при термической обработке:



В таблице 2.2 приведены основные термодинамические характеристики компонентов системы. Таблица 2.3 содержит рассчитанные значения энергии



Гиббса для изучаемых реакций в температурном диапазоне 298-1200 К. Особое внимание уделено термодинамике взаимодействия минералов боросиликатной руды с соляной кислотой, соответствующие параметры для которых систематизированы в таблице 2.4.

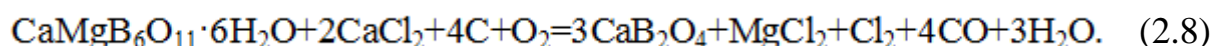
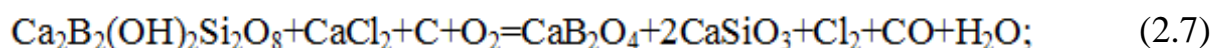
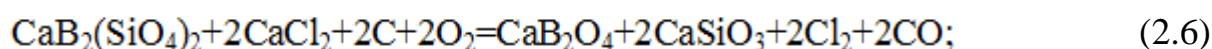
**Таблица 2.2.** – Расчёт энергетических параметров взаимодействия боросиликатных фаз с HCl

Реакции	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta S_{298}^0$ , Дж/моль · град.	$\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль
(2.1)	$1.245 \times 10^3$	-32.36	$1.254 \times 10^3$
(2.2)	$3.50 \times 10^2$	63,62	$3.312 \times 10^2$
(2.3)	$1.237 \times 10^3$	59.48	$1.220 \times 10^3$
(2.4)	$2.764 \times 10^3$	98.72	$2.735 \times 10^3$
(2.5)	$4.11 \times 10^2$	233.23	$3.428 \times 10^2$

**Таблица 2.3.** - Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ ) для реакций хлорирования (2.1)-(2.5), кДж/моль

Реакции	$\Delta G_{298}^0$	$\Delta G_{308}^0$	$\Delta G_{318}^0$	$\Delta G_{328}^0$	$\Delta G_{338}^0$	$\Delta G_{348}^0$	$\Delta G_{358}^0$	$\Delta G_{368}^0$
(2.1)	$1.254 \times 10^3$	$1.255 \times 10^3$	$1.255 \times 10^3$	$1.255 \times 10^3$	$1.255 \times 10^3$	$1.256 \times 10^3$	$1.256 \times 10^3$	$1.256 \times 10^3$
(2.2)	$3.31 \times 10^2$	$3.31 \times 10^2$	$3.30 \times 10^2$	$3.2 \times 10^2$	$3.29 \times 10^2$	$3.28 \times 10^2$	$3.27 \times 10^2$	$3.27 \times 10^2$
(2.3)	$1.219 \times 10^3$	$1.219 \times 10^3$	$1.218 \times 10^3$	$1.218 \times 10^3$	$1.217 \times 10^3$	$1.217 \times 10^3$	$1.216 \times 10^3$	$1.215 \times 10^3$
(2.4)	$2.735 \times 10^3$	$2.734 \times 10^3$	$2.733 \times 10^3$	$2.732 \times 10^3$	$2.731 \times 10^3$	$2.730 \times 10^3$	$2.729 \times 10^3$	$2.728 \times 10^3$
(2.5)	$3.43 \times 10^3$	$3.40 \times 10^2$	$3.38 \times 10^2$	$3.36 \times 10^2$	$3.33 \times 10$	$3.31 \times 10^2$	$3.29 \times 10^2$	$3.26 \times 10^2$

При спекании боросиликатных руд Ак-Архарского месторождения с хлоридом кальция наблюдаются следующие хлорирующие химические превращения:



**Таблица 2.4.** - Термодинамические данные для расчётов химических равновесий

Компонент	Энтропия, кДж/моль · град.	Энтальпия, кДж/моль
$CO$	-0.111	$1.975 \times 10^2$
$CaB_2Si_2O_8$ кр.	-3.883	$1.548 \times 10^2$
$CaAl_2O_4$	-2.326	$1.142 \times 10^2$
$CaBSiO_4(OH)$ кр.	-2.466	$1.10 \times 10^2$
$Fe_2O_3$	-0.822	$0.875 \times 10^2$
$CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$ кр.	-6.480	$3.665 \times 10^2$
$MgCl_2$ кр.	-0.645	$0.895 \times 10^2$
$C$ кр.	0	5.74
$Cl_2$ газ.	0	$2.223 \times 10^2$
$O_2$	0	$2.05 \times 10^2$
$CaSiO_3$ кр.	-1.635	$0.808 \times 10^2$
$CO$ газ.	-0.394	$2.136 \times 10^2$
$CaB_2O_4$	-2.031	$1.05 \times 10^2$
$H_2O$ газ.	-0.242	$1.887 \times 10^2$
$SiO_2$ кр.	-0.905	$0.435 \times 10^2$
$CaCl_2$ кр.	-0.796	$1.084 \times 10^2$

Термодинамические расчеты реакций (2.6)-(2.8) представлены в таблице 2.5. Анализ данных показывает, что для всех рассматриваемых реакций значения  $\Delta G^\circ < 0$  при стандартных условиях и самопроизвольное протекание термодинамически вероятно.

Особенности отдельных реакций:

- реакция (2.6) – экзотермическая. С преобладанием энтальпийного фактора;
- реакция (2.7) - сбалансированное влияние факторов;
- реакция (2.8) - энтропийный фактор доминирует.

Соответственно, все три реакции термодинамически разрешены, реакции (2.6) и (2.8) наиболее вероятны.

**Таблица 2.5.** - Расчёт энергетических параметров взаимодействия боросиликатных фаз с хлоридом кальция

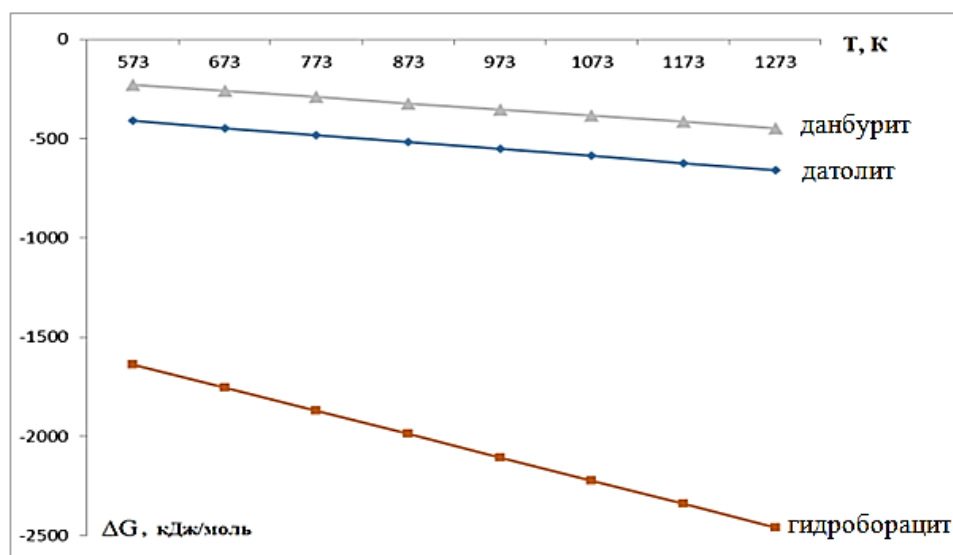
Реакции	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta S_{298}^0$ , Дж/моль · град.	$\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль
(2.6)	$-0472 \times 10^2$	$3.145 \times 10^2$	$-1.410 \times 10^2$
(2.7)	$-2.094 \times 10^2$	$3.527 \times 10^2$	$-3.145 \times 10^2$
(2.8)	$-9.651 \times 10^2$	$1.173 \times 10^3$	$-1.315 \times 10^3$

В таблице 2.6 представлены расчетные данные, демонстрирующие зависимость изменения свободной энергии Гиббса от температуры для изучаемых химических превращений (2.6)-(2.8). Как следует из представленных данных и их графической интерпретации на рисунке 2.8, рост температурного фактора создает благоприятные условия для протекания всех исследуемых реакций. Критическое значение температуры, при которой система достигает состояния термодинамического равновесия, было вычислено на основе фундаментального уравнения:

$$\Delta G_p^0 = \Delta H_p^0 - T\Delta S_p^0 = 0.$$

**Таблица 2.6.** - Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ ) для реакций кальцинирования (2.6)-(2.8), кДж/моль

Реакции	$\Delta G_{573}^0$	$\Delta G_{673}^0$	$\Delta G_{773}^0$	$\Delta G_{873}^0$	$\Delta G_{973}^0$	$\Delta G_{1073}^0$	$\Delta G_{1173}^0$	$\Delta G_{1273}^0$
(2.6)	$-2.274 \times 10^2$	$-2.589 \times 10^3$	$-2.903 \times 10^2$	$-3.218 \times 10^2$	$-3.532 \times 10^2$	$-3.847 \times 10^2$	$-4.161 \times 10^2$	$-4.476 \times 10^2$
(2.7)	$-4.115 \times 10^2$	$-4.457 \times 10^2$	$-4.820 \times 10^2$	$-5.173 \times 10^2$	$-5.525 \times 10^2$	$-5.878 \times 10^2$	$-6.231 \times 10^2$	$-6.583 \times 10^2$
(2.8)	$-1.637 \times 10^3$	$-1.754 \times 10^3$	$-1.871 \times 10^3$	$-1.989 \times 10^3$	$-2.106 \times 10^3$	$-2.223 \times 10^3$	$-2.341 \times 10^3$	$-2.458 \times 10^3$



**Рисунок 2.8.** - Графическое представление  $\Delta G$ -Т зависимостей для реакций разложения (2.6)-(2.8) борсодержащего сырья

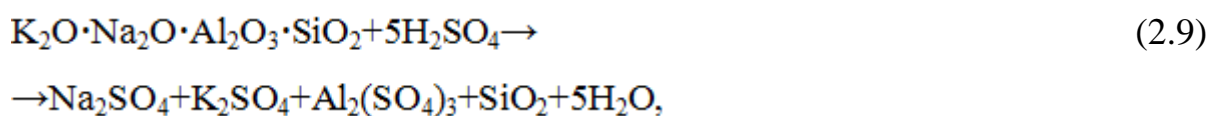
## 2.7. Термодинамическая оценка разложения нефелиновых сиенитов

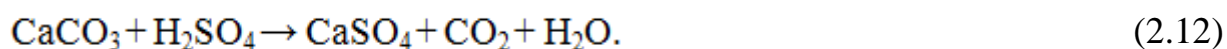
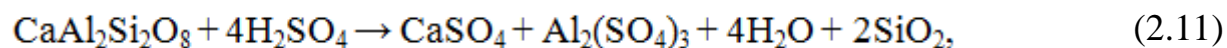
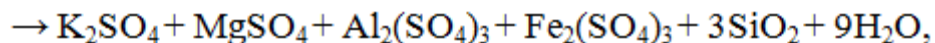
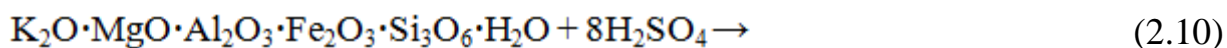
Рентгенофазовый анализ показал, что нефелиновые сиениты состоят из следующих минералов:

- нефелин –  $(\text{Na},\text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ,
- альбит –  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ,
- ортоклаз/Микроклин –  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ,
- биотит –  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot (\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,
- анортит –  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ,
- кальцит –  $\text{CaCO}_3$ .

Нефелиновые сиениты при нагревании или химической обработке подвергаются сложным превращениям с образованием оксидов, силикатов и газообразных продуктов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Конкретные реакции зависят от температуры, давления и присутствия реагентов (кислот, карбонатов).

При термическом или химическом разложении нефелиновых сиенитов могут протекать следующие реакции:





Для оценки возможности самопроизвольного протекания реакций взаимодействия минералов нефелиновых сиенитов месторождения Турпи с серной кислотой был проведен комплексный термодинамический расчет. В исследовании использовались стандартные термодинамические величины, представленные в таблице 2.7, на основе которых были определены ключевые параметры протекающих процессов.

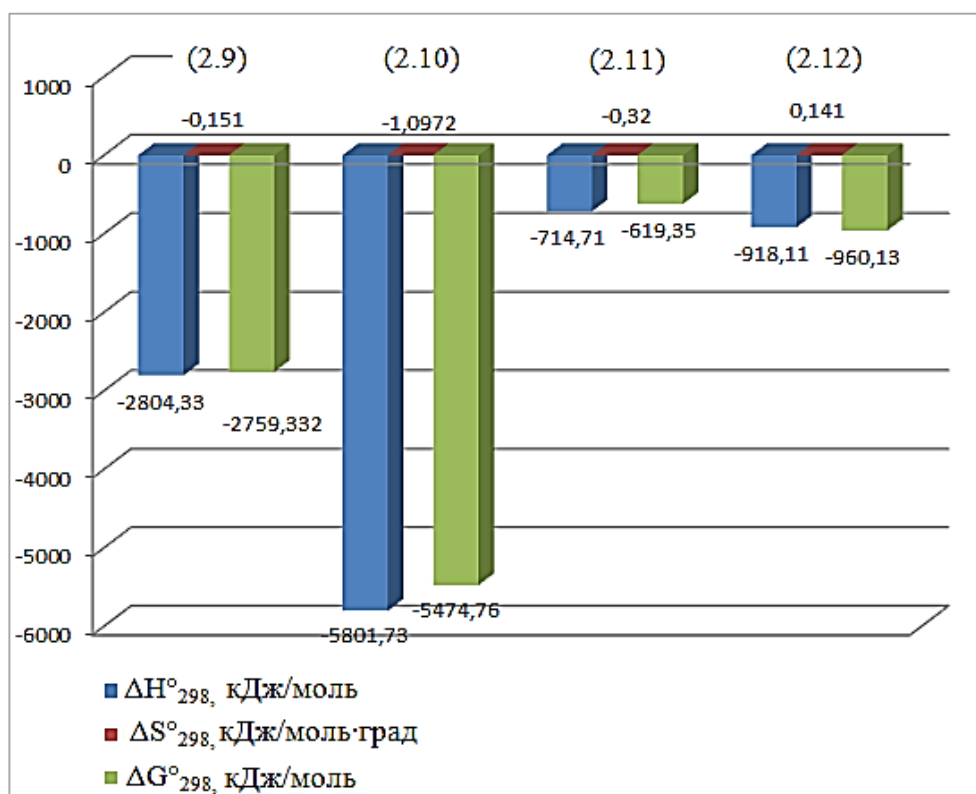
Определение термодинамических характеристик (рисунок 2.9): для каждой реакции вычислены: изменение энтальпии ( $\Delta H$ , кДж/моль), изменение энтропии ( $\Delta S$ , Дж/(моль·К)), энергия Гиббса ( $\Delta G$ , кДж/моль) при стандартных условиях.

Температурная зависимость (рисунок 2.10): рассчитаны значения  $\Delta G$  в диапазоне температур 298-1000 К.

**Таблица 2.7.** - Термодинамические данные для расчётов химических равновесий

Компонент	Энтальпия, кДж/моль	Энтропия, кДж/моль·град
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ кр	$-2.826 \times 10^3$	-0.564
$\text{CO}_2$ г	$-3.935 \times 10^2$	0.214
$(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ кр	$-2.093 \times 10^3$	0.124
$\text{H}_2\text{O}$ ж	$-2.86 \times 10^2$	0.07
$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{MgO} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кр	$-2.336 \times 10^3$	0.3547
$\text{SiO}_2$ кр	$-9.109 \times 10^2$	0.042
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ кр	$-4.223 \times 10^3$	0.2148
$\text{CaSO}_4$ кр	$-1.436 \times 10^3$	0.106
$\text{CaCO}_3$ кр	$-1.220 \times 10^3$	0.092
$\text{MgSO}_4$	$-1.287 \times 10^3$	0.0915
$\text{H}_2\text{SO}_4$ ж	$-8.142 \times 10^2$	0.157
$\text{K}_2\text{SO}_4$ кр	$-1.439 \times 10^3$	0.175
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ кр	$-3.792 \times 10^3$	0.055
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ кр	$-1.396 \times 10^3$	0.136

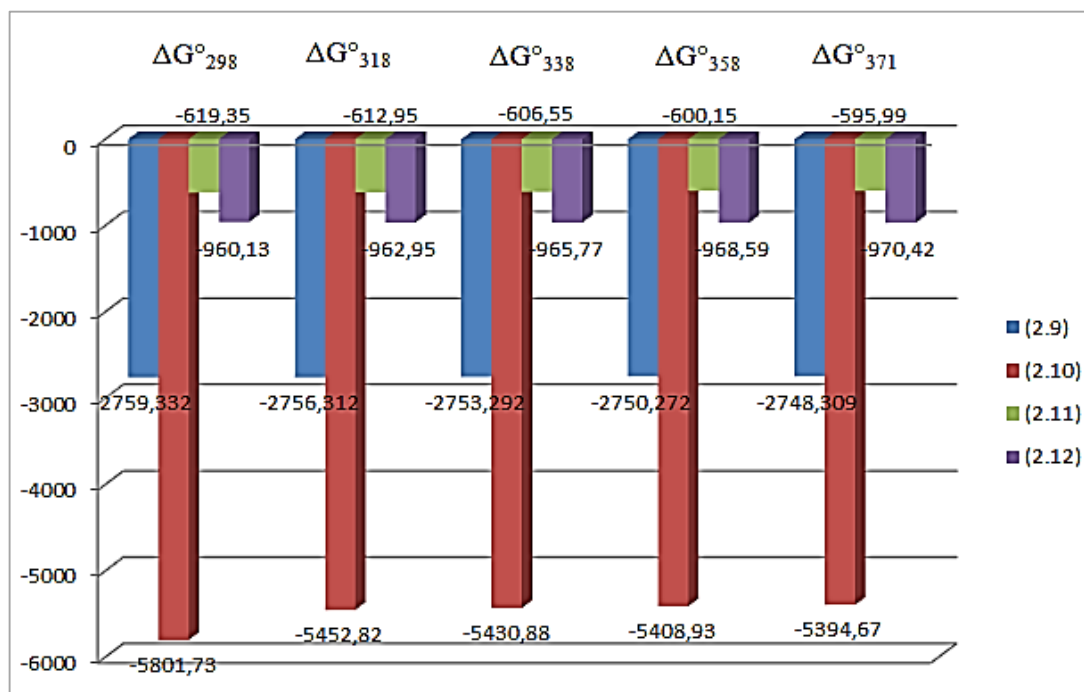
На основе вычисленных термодинамических характеристик (энтальпии ( $\Delta H$ ) и энтропии ( $\Delta S$ )) были определены значения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ , кДж/моль) в температурном интервале от 298 до 371 К. Результаты расчётов представлены в виде таблицы на рисунке 2.10, а также наглядно отображены графически - зависимость  $\Delta G$  от температуры приведена на рисунке 2.11.



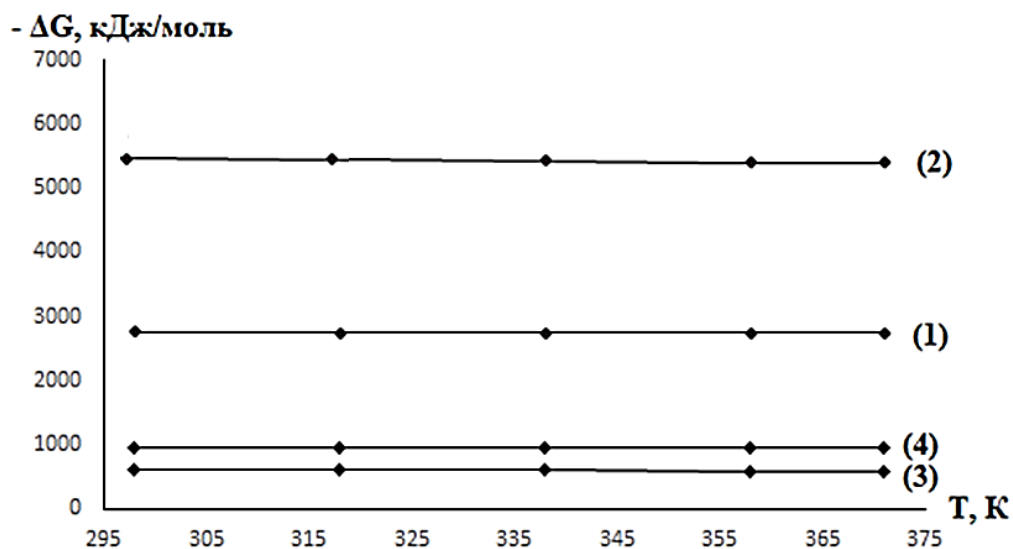
**Рисунок 2.9.** - Расчёт энергетических параметров взаимодействия боросиликатных фаз с  $H_2SO_4$

Анализ табличных значений и графической зависимости позволяет сделать вывод, что в реакциях (2.9)–(2.12) наблюдается усиление отрицательного значения  $\Delta G$  по мере роста температуры. Эта тенденция свидетельствует о повышении термодинамической устойчивости процессов, что благоприятно сказывается на их самопроизвольном протекании. Увеличение температурного фактора способствует смещению равновесия в сторону образования продуктов реакции.

Таким образом, проведённые расчёты подтверждают, что повышение температуры оказывает положительное влияние на кинетику и направление исследуемых химических превращений.



**Рисунок 2.10.** – Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) для реакций (2.9)-(2.12), кДж/моль



**Рисунок 2.11.** - Зависимости изменения  $\Delta G$  от температуры разложения минералов нефелиновых сиенитов Турпи серной кислотой (1 - нефелин, 2 – биотит, 3 - анортит, 4 – кальцит)

## 2.8. Стехиометрический расчёт переработки боросиликатной руды месторождения Ак-Архар серной кислотой

Для выполнения стехиометрических расчётов была использована навеска боросиликатной руды массой 1000 г. На основании предварительного анализа были определены массовые доли отдельных оксидов, входящих в состав руды. Для каждого оксида содержание рассчитывалось индивидуально по соответствующим выражениям:

$$\text{оксид алюминия} - m(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{1000 \cdot 1.58}{100} = 15.8 \text{ г};$$

$$\text{оксид железа} - m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{1000 \cdot 3.05}{100} = 30.5 \text{ г};$$

$$\text{оксид кальция} - m(\text{CaO}) = \frac{1000 \cdot 32.4}{100} = 324 \text{ г};$$

$$\text{оксид магния} - m(\text{MgO}) = \frac{1000 \cdot 0.75}{100} = 7.5 \text{ г};$$

$$\text{оксид марганца} - m(\text{MnO}) = \frac{1000 \cdot 0.29}{100} = 2.9 \text{ г};$$

$$\text{оксид титана} - m(\text{TiO}_2) = \frac{1000 \cdot 0.15}{100} = 1.5 \text{ г};$$

$$\text{оксид калия} - m(\text{K}_2\text{O}) = \frac{1000 \cdot 0.1}{100} = 1.0 \text{ г};$$

$$\text{оксид натрия} - m(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{1000 \cdot 0.03}{100} = 0.3 \text{ г}.$$

На следующем этапе исследования было выполнено определение требуемого количества реагента – серной кислоты. Расчёты проводились для каждой реакции взаимодействия серной кислоты с отдельными оксидами, присутствующими в составе боросиликатной руды.

Были рассмотрены все ключевые оксиды, формирующие химическую структуру данного минерального сырья. Для каждого соединения составлены стехиометрические уравнения реакций с серной кислотой, что позволило точно установить молярные соотношения реагентов. На основе этих данных вычислен минимально необходимый объём серной кислоты, обеспечивающий полное протекание химических процессов.



15.8	x		$X = \frac{15.8 \cdot 294}{102} = 45.54 \text{ г.}$
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}.$	102	294	
30.5	x		$X = \frac{30.5 \cdot 294}{160} = 56.04 \text{ г.}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}.$	160	294	
324	x		$X = \frac{324 \cdot 98}{56} = 567 \text{ г.}$
$\text{CaO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$	56	98	
7.5	x		$X = \frac{7.5 \cdot 98}{40} = 18.37 \text{ г.}$
$\text{MgO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$	40	98	
1.5	x		$X = \frac{1.5 \cdot 196}{80} = 3.67 \text{ г.}$
$\text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$	80	196	
2.9	x		$X = \frac{2.9 \cdot 98}{71} = 4.0 \text{ г.}$
$\text{MnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$	71	98	
1.0	x		$X = \frac{1.0 \cdot 98}{94} = 1.04 \text{ г.}$
$\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$	94	98	
0.3	x		$X = \frac{0.3 \cdot 98}{62} = 0.47 \text{ г.}$
$\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$	62	98	

На последующем этапе была проведена количественная оценка потребности в серной кислоте ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) для полного разложения боросиликатной руды массой 1000 г. Расчёт осуществлялся поэтапно: для каждого оксида, входящего в состав руды, определялось индивидуальное количество кислоты, необходимое для его химического взаимодействия. Затем все значения суммировались, чтобы получить общее количество реагента. Методика расчёта основывалась на следующем выражении:

$$m_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = 45.54 + 56.04 + 567 + 18.37 + 3.67 + 4 + 1.04 + 0.47 = 696 \text{ г.}$$

## Расчёт материального баланса разложения 1 кг боросиликатной руды месторождения Ак-Архар серной кислотой

Ключевым этапом диссертационного исследования стал расчёт материального баланса процесса кислотного разложения боросиликатной руды Ак-Архара, при навеске 1 кг. На основании предварительных стехиометрических расчётов и экспериментальных данных было установлено, что для полного взаимодействия компонентов руды с серной кислотой потребовалось 696 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При этом фактический расход серной кислоты составил 1144.9 мл, что отражено в таблице 2.8.

**Таблица 2.8.** - Материальный баланс для разложения боросиликатной руды Ак-Архара серной кислотой

Приход	В г	%	Расход	В г	%
$\text{B}_2\text{O}_3$	125	7.37	$\text{H}_3\text{BO}_3$	151,78	8.94
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	30.5	1.79	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	76.25	4.5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	15.8	0.95	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	52.97	3.12
$\text{CaO}$	324	19.1	$\text{CaSO}_4$	786.85	46.4
$\text{MgO}$	7.5	0.46	$\text{MgSO}_4$	22.5	1.33
$\text{TiO}_2$	1.5	0.088	$\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_4$	4.68	0.27
$\text{MnO}$	2.9	0.175	$\text{MnSO}_4$	6.16	0.35
$\text{K}_2\text{O}$	1.0	0.058	$\text{K}_2\text{SO}_4$	1.85	0.1
$\text{Na}_2\text{O}$	0.3	0.017	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.68	0.04
$\text{SiO}_2$	395	23.29	$\text{SiO}_2$ ,	395	23.29
$\text{H}_2\text{O}$	3.9	0.229	$\text{H}_2\text{O}$	127.88	7.54
п.п.п.	92.6	5.459	в том числе непрореагировавшие элементы	37.4	2.2
$\text{H}_2\text{SO}_4$ – 70 процентов	696 (1.14 л)	41	избыток $\text{H}_2\text{SO}_4$	32	1.88
<b>В целом:</b>	<b>1696</b>	<b>100</b>	<b>В целом:</b>	<b>1696</b>	<b>100</b>

Проведение материального баланса химических превращений позволило нам количественно определить степень извлечения оксида бора ( $B_2O_3$ ) при кислотной переработке боросиликатного сырья. В ходе экспериментальных исследований было установлено, что при обработке образцов серной кислотой ( $H_2SO_4$ ) в оптимально подобранных количествах, выход ортоборной кислоты ( $H_3BO_3$ ) составил 151.71 г. Проведённые расчёты свидетельствуют, что в данных условиях реакционной системы в химическое взаимодействие вступает не более 85% от общего содержания оксида бора в исходном сырье. Этот показатель демонстрирует высокую, но не абсолютную степень извлечения целевого компонента.

Параллельные исследования по определению коэффициентов извлечения других оксидных компонентов показали следующие результаты: для оксида железа степень извлечения достигает 94%, для оксида алюминия показатель извлечения составляет 85%.

В результате кислотной обработки боросиликатного сырья экспериментально установлено образование сульфатных соединений железа и алюминия с массовыми выходами 71 г  $Fe_2(SO_4)_3$  и 42,2 г  $Al_2(SO_4)_3$  соответственно. Анализ материального баланса показал высокую степень конверсии исходных оксидов: для  $Fe_2O_3$  не прореагировало лишь 6%, для  $Al_2O_3$  - 16% от исходного содержания. Параллельно наблюдался переход в раствор сопутствующих оксидов ( $SiO_2$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$  и  $CaO$ ), что подтверждает комплексный характер разложения минерального сырья.

Избыток серной кислоты в системе составил 32 г, что обусловлено необходимостью компенсации ее расхода на побочные процессы и обеспечения полноты протекания основных реакций. Полученные данные по выходу целевых продуктов (94% для железа и 84% для алюминия) свидетельствуют о высокой эффективности выбранных условий кислотной переработки. Особенно важно отметить практически полное извлечение оксида железа, что имеет существенное значение для последующей утилизации железосодержащих компонентов. Для оксида алюминия

несколько меньший выход может быть связан с особенностями его химического поведения в кислой среде и возможным образованием промежуточных труднорастворимых форм.

Наличие в растворе соединений кремния, щелочных и щелочноземельных металлов указывает на необходимость разработки дополнительных стадий очистки для выделения целевых компонентов. Полученные результаты позволяют перейти к оптимизации технологических параметров процесса с учетом выявленных закономерностей извлечения различных компонентов сырья.

## **2.9. Стехиометрический расчёт используемых реагентов при разложении нефелиновых сиенитов с хлоридом натрия**

В рамках данного исследования рассматривается разработка технологической схемы переработки нефелинового сиенита месторождения Турпи (Таджикистан) с предварительным расчетом материального баланса на 1 кг сырья. Работа основана на предыдущем опыте авторов по созданию аналогичных схем для различных типов минерального сырья, включая каолиновые и зеленые глины, аргиллиты месторождений Зидды и Чашма-Санг, а также нефелиновые сиениты, с соответствующими расчетами материальных балансов [117-121].

Для характеристики исходного сырья был проведен комплексный анализ химического и минералогического состава нефелиновых сиенитов месторождения Турпи с использованием современных аналитических методов: объемного анализа, пламенно-фотометрического метода, спектрального анализа, рентгенофазового анализа.

Результаты проведенных исследований систематизированы в таблице 2.9, где представлены количественные характеристики основных компонентов сырья.

**Таблица 2.9.** - Содержание основных химических компонентов и минеральных фаз в нефелиновых сиенитах Турпи

Сырьё	Компоненты, в процентах						
	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	п.п.п
Нефелиновые сиениты	7.15	22.0	53.5	5.5	6.0	3.0	2.85
Минералы	Формула					Содержание (%)	
Биотит	K{(Mg,Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub> [(Al,Fe <sup>3+</sup> )Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ] (OH <sub>2</sub> )}					6.9	
Анортит	Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]					4.6	
Кальцит	CaCO <sub>3</sub>					2.0	
Нефелин	Na <sub>3</sub> K[AlSiO <sub>4</sub> ]					25.5	
Ортоклаз Микроклин	K[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]					35.1	
Альбит	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]					25.8	
	<b>Итого:</b>					<b>99.9</b>	

В ходе исследования был проведен комплексный анализ химического состава нефелинового сиенита месторождения Турпи с использованием весового, комплексонометрического и пламенно-фотометрического методов. Эти методы позволили точно определить содержание основных оксидных компонентов и щелочных металлов (Na и K) в исходной руде. На основании полученных данных был рассчитан материальный баланс процесса переработки 1 кг сырья 50%-ной серной кислотой.

Экспериментально установлено, что для полного разложения 1 кг нефелинового сиенита требуется 957,04 г 50%-ного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Полученные данные о расходе реагентов и выходе продуктов реакции представлены в таблице 2.10, где детализирован весь материальный баланс процесса.

**Таблица 2.10.** - Расчёт материального баланса технологического процесса на 1 кг нефелинового сырья (месторождение Турпи)

Приход	В г	%	Расход	В г	%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	220	11.24	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	737.64	37.69
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	55	2.81	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	61.75	3.155
$\text{Na}_2\text{O}$	60	3.06	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	152.9	7.812
$\text{K}_2\text{O}$	71.5	3.65	$\text{K}_2\text{SO}_4$	132.35	6.762
$\text{CaO}$	30	1.53	$\text{CuSO}_4$	72.86	3.722
$\text{SiO}_2$	535	27.33	$\text{SiO}_2$ , в том числе непрореагировавшие элементы	610.75	31.208
Кристаллиза- ционная вода	28.5	1.45	$\text{H}_2\text{O}$	175.97	8.992
$\text{H}_2\text{SO}_4$ , 50.5%	957.04	48.93	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , избыток	<b>12.82</b>	<b>0.655</b>
<b>В целом:</b>	<b>1957.04</b>	<b>100</b>	<b>В целом:</b>	<b>1957.04</b>	<b>100</b>

При использовании указанного количества  $\text{H}_2\text{SO}_4$  из нефелиновых руд извлечено:

$\text{Al}_2\text{O}_3$  - 99.8%;

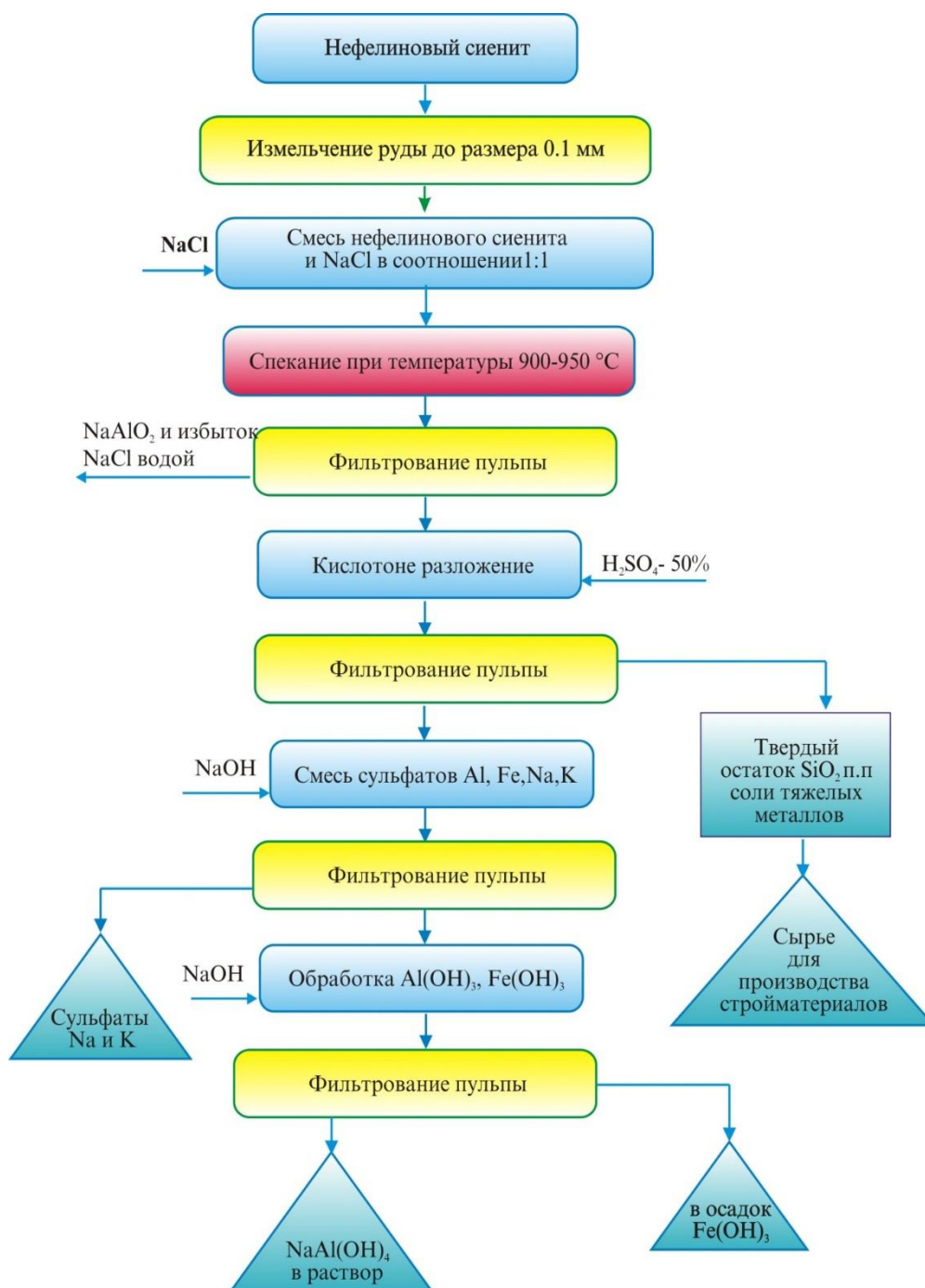
$\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 44.91% (55.09% остаются в нерастворенном виде).

В раствор также переходят  $\text{SiO}_2$ , K, Na, Ca, а избыток  $\text{H}_2\text{SO}_4$  составляет 12.82 г.

Принципиальная технологическая схема переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи с предварительным спеканием и сернокислотным разложением представлена на рисунке 2.12.

При переработке нефелиновых сиенитов методом сернокислотного разложения происходит селективное разделение компонентов руды на растворимые и нерастворимые фракции. В процессе обработки 50%-ной серной кислотой основные металлы (алюминий, железо, натрий и калий) переходят в раствор в виде соответствующих сульфатов, тогда как в

нерастворимом остатке остаются кремнезём ( $\text{SiO}_2$ ), сульфат кальция и соединения тяжёлых металлов.



**Рисунок 2.12.** - Принципы двухстадийной ( $\text{NaCl}$ -спекание +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -выщелачивание) переработки нефелинов Турпи

Образующийся многокомпонентный сульфатный раствор обладает практической ценностью и может быть использован в нескольких направлениях:

- в качестве эффективного коагулянта для очистки промышленных сточных вод, где сочетание сульфатов алюминия и железа обеспечивает синергетический эффект при удалении взвешенных частиц и коллоидных примесей;

- для получения глинозёма через стадию щелочной обработки: после фильтрации раствора проводится его обработка гидроксидом натрия; в результате осаждаются смешанные гидроксиды алюминия и железа; полученный продукт соответствует требованиям для дальнейшего электролитического получения алюминия.

Разработанная технология сернокислотной переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи характеризуется высокой эффективностью и практической ценностью. Установлено, что для разложения 1 кг руды требуется 214,4 мл 100%-ной серной кислоты, что делает процесс экономически целесообразным. В ходе переработки образуются ценные продукты, включая глинозём для алюминиевой промышленности, эффективные коагулянты для очистки воды и алюминат натрия, применяемый в бумажной, пластиковой и стекольной промышленности.

Технологический процесс обеспечивает комплексное использование сырья с минимальным образованием отходов. Получаемые продукты находят широкое применение в различных отраслях: глинозём используется в производстве алюминия, коагулянты - для водоочистки, а алюминат натрия применяется для стабилизации воды с низким pH, а также в производстве бумаги, пластмасс и стекла.

Предложенная схема переработки демонстрирует значительный потенциал для промышленного внедрения благодаря оптимальному расходу реагентов, возможности организации малоотходного производства и получению востребованной на рынке продукции.

В ходе исследований [129] были изучены различные методы переработки нефелиновых сиенитов, включая прямое сернокислотное разложение и комбинированный хлоридно-кислотный способ. Согласно



литературным данным, прямое разложение серной кислотой позволяет извлечь лишь 60%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что недостаточно для эффективной переработки сырья. Нами разработан усовершенствованный двухстадийный метод, сочетающий хлоридное спекание с последующей кислотной обработкой.

На первом этапе проводилось спекание измельчённого до 0.1 мм сырья с  $\text{NaCl}$  в соотношении 1:1 при температуре 900-950°C в течение 60 минут. Водная обработка полученного спёка позволила удалить избыток хлорида натрия и частично извлечь  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при этом соединения железа оставались в твёрдой фазе. Второй этап включал обработку остатка 50%-ной серной кислотой при 80°C, что обеспечило практически полное (99.8%) извлечение глинозёма.

Разработанная технология демонстрирует значительные преимущества по сравнению с традиционными методами: достигается рекордная степень извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99.8% против 60% при прямом кислотном разложении), обеспечивается селективность процесса по отношению к железу, сохраняется возможность комплексной переработки сырья, оптимизируются параметры процесса (температура, время, гранулометрия).

## ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ХЛОРИРОВАНИЯ БОРОСОДЕРЖАЩИХ И АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ РУД

### 3.1. Хлорирование отдельных минералов боросиликатных руд

Как известно, хлорный способ позволяет селективно выделять ценные компоненты из состава минерального сырья при заданных температурах и условиях проведения эксперимента (длительность хлорирования, наличие восстановителя, хлорирующего агента -  $S_2Cl_2$ ,  $CCl_4$  и др.).

Хлорный метод переработки боро- и алюмосиликатных руд состоит из следующих основных стадий: обезвоживание сырья, обжиг, измельчение, хлорирование в реакторе, селективное разложение хлоридов и т.д.

Хлорирование является эффективным способом для синтеза треххлористого бора, а также производства солей алюминия и железа. Этот метод позволяет достичь максимального извлечения ценных элементов благодаря высокой химической активности хлора.

Нами хлорирование проводилось на модернизированной установке с применением различных вариантов и условий эксперимента (рисунок 3.1).



Рисунок 3.1. - Модернизированная установка для получения  $BCl_3$

Трёххлористый бор является ценным продуктом для различных отраслей промышленности (рисунок 1.4).

Хлорное разложение боросиликатных руд представляет собой прогрессивную и высокоэффективную технологию, направленную на извлечение борсодержащих компонентов в форме летучих хлоридов. В результате данного процесса образуется трёххлористый бор ( $\text{BCl}_3$ ) - химически активное соединение, обладающее высокой промышленной значимостью.

Процесс хлорирования оптимально проводить с добавлением восстановительных агентов. Наряду с традиционно применяемым углеродом, в качестве восстановителей могут выступать оксид углерода, метан, тетрахлорметан и другие органические соединения. Дозировка хлорного реагента рассчитывается исходя из стехиометрических соотношений, необходимых для полного превращения минеральных компонентов в соответствующие хлориды - кальция, алюминия, железа и бора.

Экспериментальные исследования проводились на боросиликатном сырье, химический состав которого детально представлен на рисунке 1.6. Перед проведением реакции материал подвергался измельчению до фракции 0,1-0,2 мм, что обеспечивало оптимальную поверхность контакта с реагентом. Технологическая схема процесса предусматривала загрузку подготовленной навески сырья в кварцевый реактор (7), который оснащался термоизолирующими асбестовыми прокладками для минимизации тепловых потерь. Реактор помещался в электрическую печь сопротивления, где поддерживалась заданная температура, контролируемая с помощью точной термопары (9). Регулирование теплового режима осуществлялось посредством лабораторного автотрансформатора (10), позволявшего плавно изменять подаваемое напряжение. Хлор подавался в нижнюю часть реакционной системы, где, проходя через слой сырьевого материала, вступал в химическое взаимодействие с компонентами руды. Образующиеся летучие

продукты реакции направлялись в зону конденсации, где происходило их охлаждение и последующее выделение (рисунок 3.1).

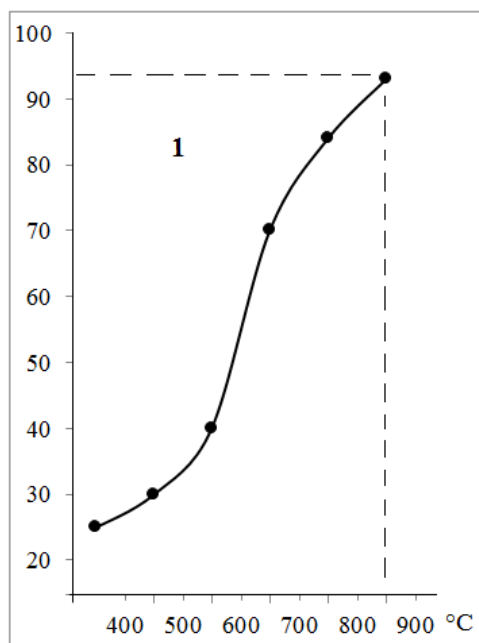
Максимальное извлечение оксидов из состава боросиликатного сырья без обжига за 120 минут при 750-800°C составляет (в %):  $B_2O_3$  – 30.6,  $Fe_2O_3$  – 48.0.

При обработке обожженного борного концентрата хлором достигается значительный уровень извлечения оксида бора ( $B_2O_3$ ) - порядка 80%. Такие показатели получают при температурном режиме 800°C, часовой выдержке и введении восстановителя в количестве 30% от общей массы. Особую ценность исследованиям придает детальное изучение поведения отдельных минеральных составляющих боросиликатных пород при хлорировании. Для этих целей в лабораторных условиях ПО "Таджикгеология" была выполнена тщательная сепарация минеральных компонентов, чья чистота и состав подтверждены комплексом современных аналитических методик: химическими тестами, рентгеноструктурным анализом и кристаллооптическими исследованиями.

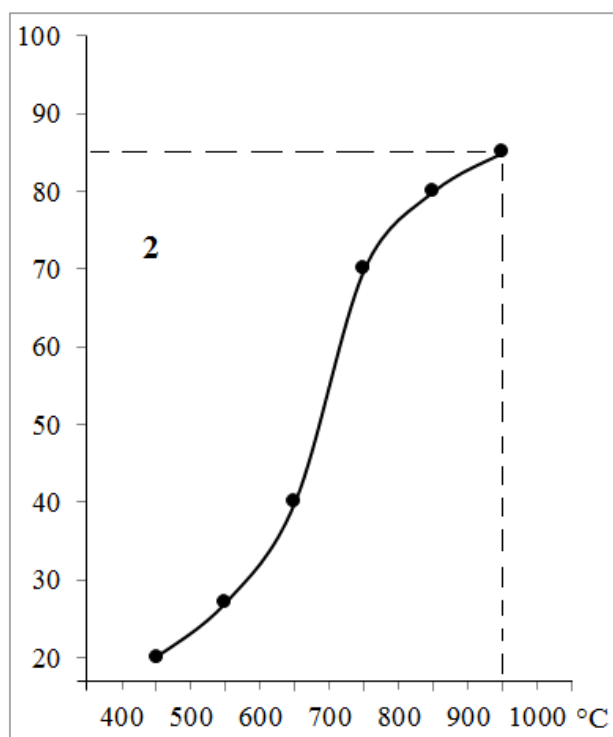
Минералогический состав исследуемых боросиликатных руд представлен несколькими ключевыми компонентами: данбуритом, датолитом, пироксеном, кварцем, кальцитом и гранатом. В ходе экспериментальных работ температурный диапазон хлорирования варьировался от 400 до 900°C. Наглядные результаты по степени извлечения боридов из данбурита и датолита систематизированы и представлены в виде графических зависимостей на рисунках 3.2 и 3.3.

Детальный анализ кинетики хлорирования данбурита (рисунок 3.2) выявил, что активная фаза процесса стартует уже при 400°C. Максимальная эффективность преобразования (до 92%) достигается при 850°C при следующих оптимальных параметрах: продолжительность обработки - 90 минут, массовая доля восстановителя - 50% от веса исходного сырья.

В случае с датолитом (рисунок 3.3) процесс требует более жестких температурных условий - от 450 до 950°C, обеспечивая при этом несколько меньшую степень извлечения оксидов - около 85%.



**Рисунок 3.2.** - Влияние температуры на эффективность получения  $\text{BCl}_3$  из данбурита при фиксированном времени хлорирования (1.5 ч)



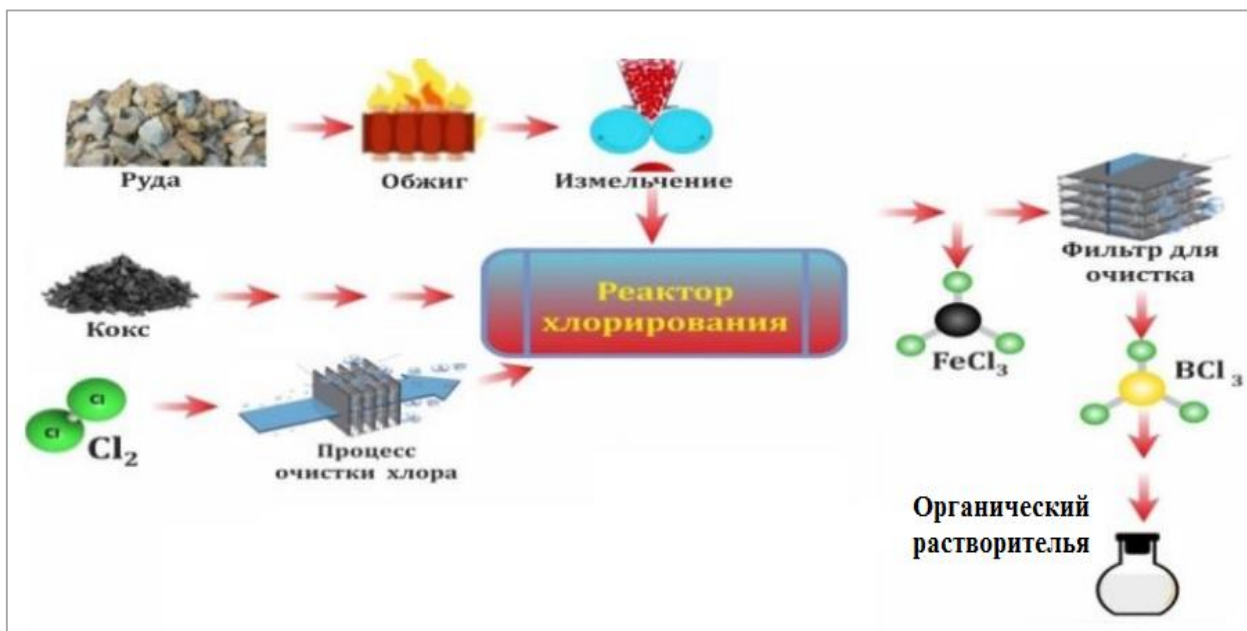
**Рисунок 3.3.** - Влияние температуры на эффективность получения  $\text{BCl}_3$  из датолита при фиксированном времени хлорирования (1.5 ч)

Экспериментальные исследования выявили существенные различия в поведении минералов при хлорировании. Датолит, в отличие от данбурита, характеризуется значительно более низкой реакционной способностью, что, вероятно, обусловлено его жесткой кристаллической структурой, затрудняющей взаимодействие с хлором.

Сравнительный анализ эффективности процесса показал, что данбурит обладает лучшей вскрываемостью - степень извлечения достигает 92%, тогда как для датолита этот показатель не превышает 85%. Такая существенная разница (7%) может быть связана с особенностями химических связей в кристаллических решетках этих минералов.

Для переработки боросиликатных руд Ак-Архарного месторождения была применена усовершенствованная установка (рисунок 3.4), позволяющая проводить процесс в две стадии:

1. предварительное хлорирование при 350-450°C для удаления хлорида железа ( $\text{FeCl}_3$ );
2. основная стадия при 750-850°C для получения целевого продукта - треххлористого бора ( $\text{BCl}_3$ ).



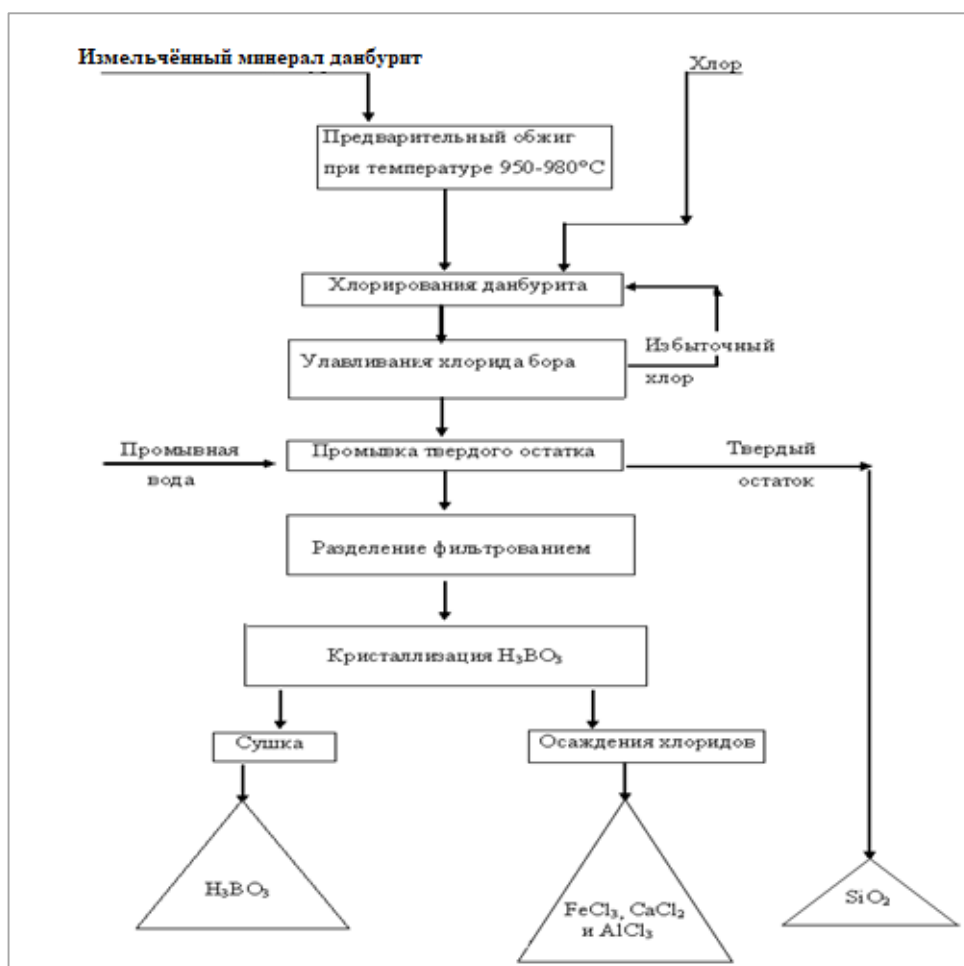
**Рисунок 3.4.** - Схема лабораторной установки для хлорирования боросиликатных минералов (данбурит и датолит)

Полученные результаты свидетельствуют, что на эффективность хлорирования влияет комплекс факторов: фазовый состав исходного минерала, особенности кристаллической структуры, физико-химические свойства образующихся хлоридных соединений, а также температурные условия процесса.

В результате проведённых исследований была разработана технологическая схема получения хлорида бора ( $\text{BCl}_3$ ) из минеральных компонентов боросодержащего сырья. Предложенная методика основана на последовательной термохимической обработке руды, обеспечивающей высокую степень извлечения целевого продукта. Одним из принципиальных отличий разработанной схемы является стадия высокотемпературного обжига сырья, предшествующая хлорированию. После термической подготовки данбуритовая порода подвергается измельчению до оптимальной фракции - 0.1–0.2 мм. Измельчённое сырьё направляется в реактор, где осуществляется хлорирование с участием газообразного хлора ( $\text{Cl}_2$ ) и углеродного восстановителя (например, кокса или графита).

Разработанная схема переработки данбуритов Ак-Архарского месторождения (рисунок 3.5) предусматривает ступенчатое получение хлоридных соединений. Технологический процесс построен по принципу последовательного выделения продуктов хлорирования - на первом этапе отделяются хлориды железа, затем алюминия, и на завершающей стадии получают целевой продукт - треххлористый бор. Такой подход позволяет не только достичь высокой степени извлечения (до 92% для  $\text{BCl}_3$ ), но и обеспечить необходимую чистоту конечных продуктов.

Важным преимуществом данной технологии является ее адаптивность к различным типам боросодержащего сырья, что подтверждается результатами исследований с разными минеральными формами. При этом процесс демонстрирует хорошую воспроизводимость и может быть масштабирован для промышленного применения.



**Рисунок 3.5.** – Схема-технология процесса хлорирования боросиликатов

### **3.2. Спекание данбурита с $\text{CaCl}_2$ и альтернативными хлорирующими агентами**

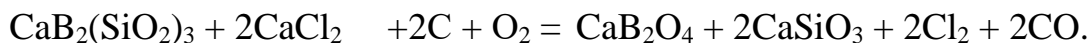
Как известно, основными изучаемыми параметрами, влияющими на величину извлечения из состава сырья полезных продуктов, являются температура, продолжительность и соотношение данбурита с  $\text{CaCl}_2$ .

Проведенные исследования по переработке данбурита включали комплексную технологическую схему, обеспечивающую высокую степень извлечения целевых компонентов. Исходный материал подвергался тонкому измельчению до фракции 0,1 мм с последующим высокотемпературным обжигом при  $850^\circ\text{C}$ . Критическим параметром процесса являлось строгое соблюдение стехиометрического соотношения данбурит/  $\text{CaCl}_2 = 1/2$ , что обеспечивало полноту протекания реакций при спекании.



В ходе исследований был проведен детальный анализ влияния ключевых параметров на эффективность солянокислотной стадии.

Для данбурита боросиликатной руды –  $\text{CaB}_2(\text{SiO}_2)_3$  при спекании с  $\text{CaCl}_2$  возможны следующие реакции:



Исследовано влияние различных физико-химических параметров на спекание минерала данбурита с  $\text{CaCl}_2$  и процесс водно-кислотной обработки спёка.

Процесс взаимодействия  $\text{CaCl}_2$  с данбуритом начинается при температуре свыше  $300^\circ\text{C}$  при соотношении  $\text{CaCl}_2/\text{сырьё} = 2/1$ .

Установлено, что при обжиге  $\text{CaCl}_2$  и данбурита при  $800^\circ\text{C}$  извлечение  $\text{B}_2\text{O}_3$  составляет 91.8%, что незначительно выше, чем спекание  $\text{CaCl}_2$  с борной рудой. Продолжительность процесса составляет 90 минут.

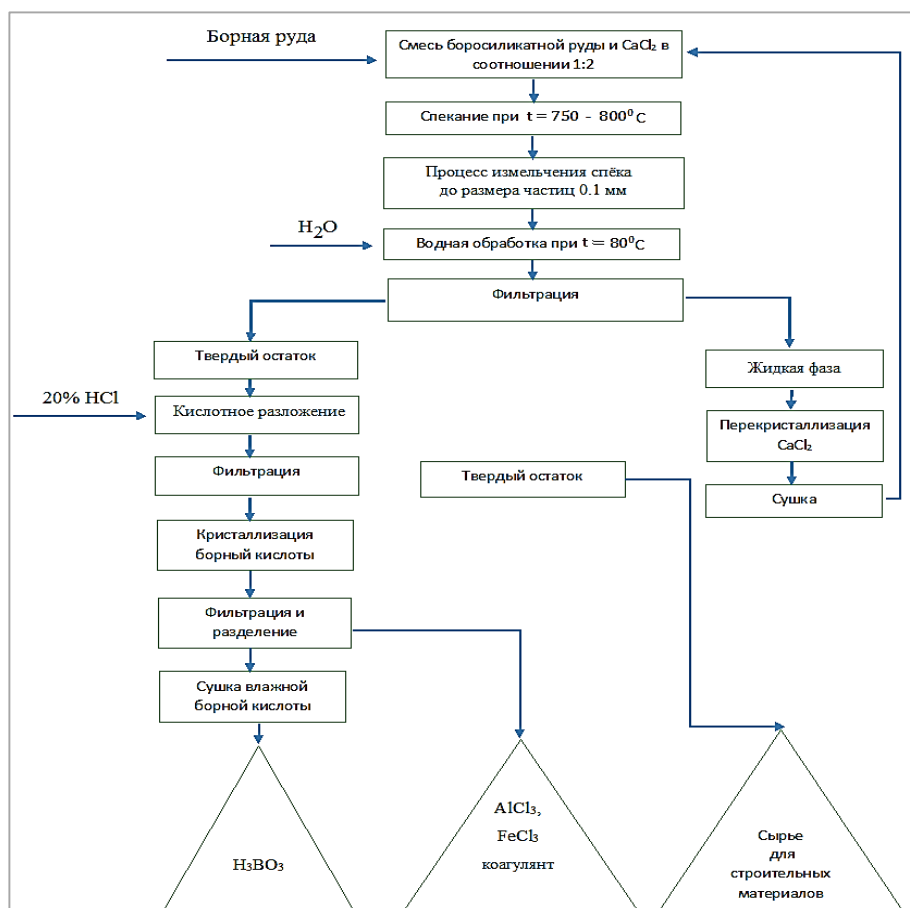
Разработанная технологическая схема переработки данбурита методом спекания с хлоридом кальция включает последовательность взаимосвязанных технологических операций, обеспечивающих высокую степень извлечения целевых компонентов. На подготовительном этапе осуществляется тщательное смешивание измельчённого данбурита с  $\text{CaCl}_2$  в строго регламентированном массовом соотношении 1:2. Данная пропорция установлена экспериментальным путём как оптимальная для обеспечения полного протекания реакций взаимодействия.

Ключевой стадией процесса является высокотемпературное спекание подготовленной шихты при  $850^\circ\text{C}$ . Этот температурный режим выбран на основании термодинамических расчётов и подтверждён экспериментальными данными как обеспечивающий максимальную степень превращения исходных компонентов. В результате термической обработки образуется спек, содержащий преобразованные соединения бора и кальция.

Последующая гидрометаллургическая переработка включает несколько последовательных операций:

1. Измельчение спека до фракции 0,1 мм для увеличения реакционной поверхности.
2. Водное выщелачивание при 80°C, позволяющее удалить остаточный  $\text{CaCl}_2$ .
3. Фильтрация полученной пульпы с отделением твёрдого остатка.
4. Обработка высушенного продукта 20% раствором  $\text{HCl}$ .
5. Кристаллизация борной кислоты из солянокислого раствора.

Особенностью технологической схемы (рисунок 3.6) является ее замкнутый характер, обеспечивающий: минимальные потери исходных реагентов, высокую степень извлечения бора (до 92%), получение товарной борной кислоты стандартного качества возможность утилизации побочных продуктов процесса.



**Рисунок 3.6.** - Технологическая схема для переработки минерала данбурита спеканием с  $\text{CaCl}_2$

В работах [114-116] для спекания борного сырья использован ряд натрийсодержащих реагентов:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{NO}_3$ .

Проведены комплексные исследования по спеканию боросиликатных руд с различными реагентами: хлоридом натрия ( $\text{NaCl}$ ), хлоридом кальция ( $\text{CaCl}_2$ ), сульфатом натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), нитратом натрия ( $\text{NaNO}_3$ ), карбонатом натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

После спекания каждый продукт подвергался солянокислотной обработке с целью оценки эффективности извлечения оксидов бора, алюминия и железа.

Сравнительный анализ спекания с разными реагентами:

- хлориды ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) - обеспечивают высокую степень извлечения  $\text{B}_2\text{O}_3$  (до 68%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (88%) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (91%) при 400–850°C; оптимальное время обработки – 60 минут;  $\text{CaCl}_2$  показал более высокую активность по сравнению с  $\text{NaCl}$  за счет лучшей диффузии в кристаллическую решетку минералов;

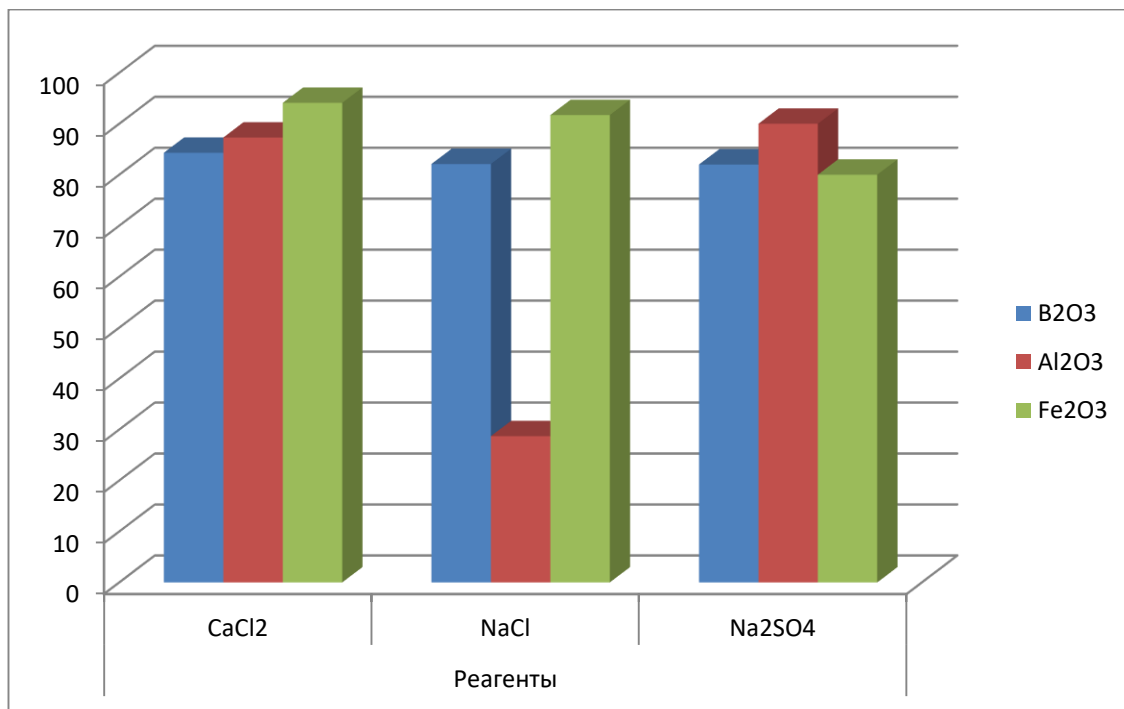
- сульфат натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) - эффективность извлечения  $\text{B}_2\text{O}_3$  ниже, чем при хлоридном спекании (~50–60%); требует более высоких температур (до 900°C);

- карбонат и нитрат натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ) - дают умеренное извлечение ( $\text{B}_2\text{O}_3$  ~ 55–65%); менее эффективны для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по сравнению с хлоридами.

Оптимальные условия процесса:

- температурный режим: 400–850°C (максимальная эффективность при 800–850°C);
- время спекания: 60 минут – обеспечивает максимальное разложение минералов;
- концентрация кислоты: 20%  $\text{HCl}$  для последующего выщелачивания.

Таким образом, хлорид кальция ( $\text{CaCl}_2$ ) – наиболее эффективный реагент для переработки боросиликатов Ак-Архара; сульфат и карбонат натрия могут применяться, но требуют более жестких условий. Полученные данные (рисунки 3.7 и 3.8) подтверждают технологическую целесообразность хлоридного метода для извлечения  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

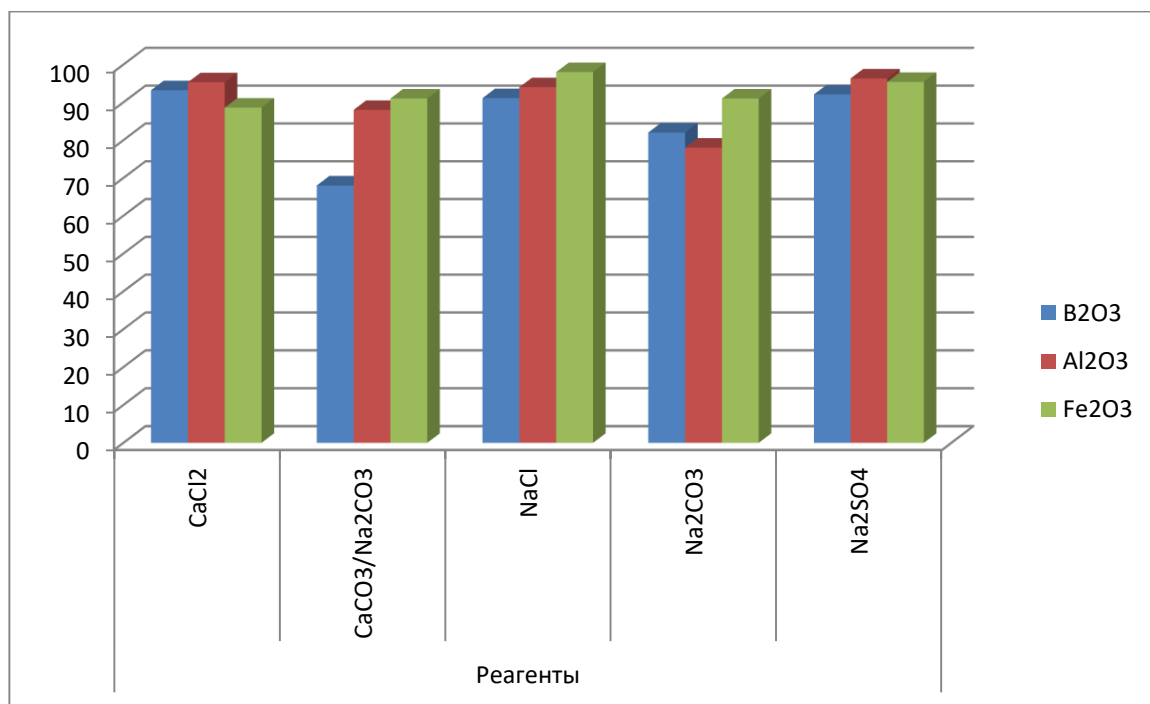


**Рисунок 3.7.** – Сравнительный анализ эффективности натрий- и кальцийсодержащих реагентов при переработке боросиликатного сырья (исходного)

На основании проведённых исследований определены оптимальные условия переработки боросиликатного концентрата методом спекания с кальциевыми и натриевыми реагентами. Установлено, что максимальная эффективность извлечения ценных компонентов достигается при температуре  $850^\circ\text{C}$  и продолжительности процесса 60 минут при массовом соотношении карбонатного реагента к сырью 1:2. В этих условиях степень извлечения составляет:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 88,0%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 91,0%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  - 68,0%.

Сравнительный анализ различных реагентов показал, что карбонатные соединения обеспечивают стабильные показатели извлечения, в то время как хлоридные реагенты ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ) демонстрируют более высокую

эффективность в отношении оксида бора. Сульфатные реагенты требуют корректировки температурного режима для достижения сопоставимых результатов.

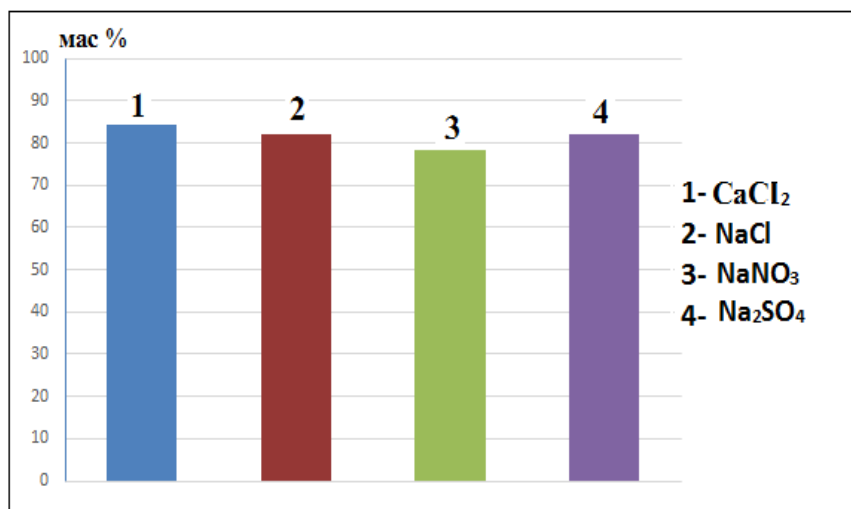


**Рисунок 3.8.** – Сравнительный анализ эффективности натрий- и кальцийсодержащих реагентов при переработке боросиликатного сырья (концентрата)

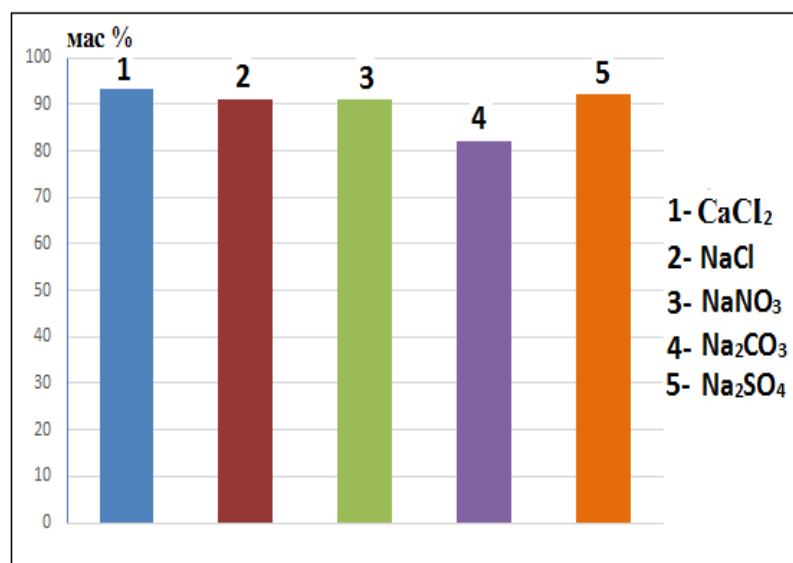
Проведённые исследования подтвердили высокую эффективность натрий- и кальцийсодержащих соединений при переработке боросиликатного сырья методом спекания. Особый интерес представляют карбонаты натрия и кальция, применение которых позволяет получать комплексные удобрения, сочетающие азотные и борные компоненты. Среди изученных реагентов наиболее доступным и технологически перспективным оказался хлорид кальция (CaCl<sub>2</sub>), демонстрирующий исключительно высокие показатели извлечения - свыше 90% полезных компонентов.

Результаты сравнительного анализа, представленные на рисунках 3.7-3.10, наглядно иллюстрируют преимущества хлорида кальция перед другими реагентами при спекании как исходного боросиликатного сырья, так и его концентратов. Установлено, что CaCl<sub>2</sub> обеспечивает:

1. максимальную степень извлечения ценных компонентов,
2. стабильность технологического процесса,
3. возможность получения продуктов заданного качества.



**Рисунок 3.9.** – Влияние состава хлорирующей смеси на выход  $B_2O_3$  в процессе высокотемпературной обработки исходных боросиликатов



**Рисунок 3.10.** – Влияние состава хлорирующей смеси на выход  $B_2O_3$  в процессе высокотемпературной обработки концентратов боросиликатов

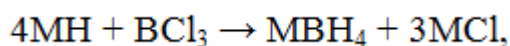
Проведённые исследования убедительно демонстрируют технологические преимущества спекания борного сырья с натрий- и кальцийсодержащими реагентами по сравнению с альтернативными методами переработки. Данный подход сочетает в себе два ключевых

преимущества: операционную простоту и высокую эффективность извлечения ценных компонентов.

### **3.3. Получение борогидридов щелочных металлов из продуктов хлорирования борного сырья**

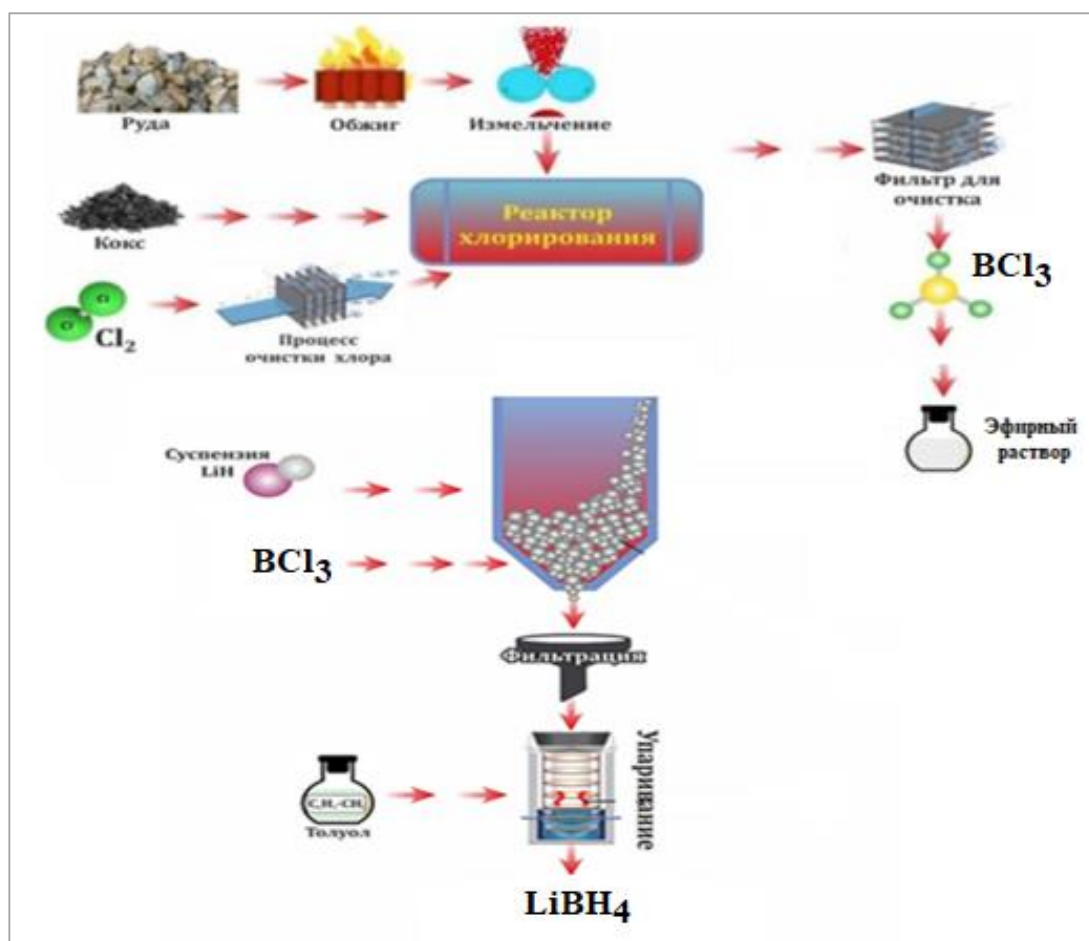
Разработанная технология получения энергоёмких борогидридов металлов из боросиликатных руд Ак-Архарского месторождения представляет собой комплексный многостадийный процесс, сочетающий пирометаллургические и гидрометаллургические методы переработки минерального сырья. Исходная руда подвергается предварительной подготовке, включающей измельчение до фракции 0.1-0.2 мм, термический обжиг для удаления железосодержащих примесей и последующую кислотную обработку. Ключевой стадией процесса является хлорирование подготовленного сырья при температурах 500-700°C с получением трёххлористого бора ( $\text{BCl}_3$ ), который затем абсорбируется органическими растворителями - эфиром или тетрагидрофураном.

Заключительный этап технологии предполагает взаимодействие полученного  $\text{BCl}_3$  с гидридами щелочных металлов по реакции:



что позволяет синтезировать ценные энергоёмкие соединения - борогидриды щелочных металлов ( $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  и др.). Особую значимость данной разработке придаёт использование местного сырья, что существенно снижает себестоимость конечного продукта. Получаемые борогидриды характеризуются высокой концентрацией водорода (до 18% в случае  $\text{LiBH}_4$ ).

Технологический процесс, схематично представленный на рисунке 3.11, отличается высокой степенью воспроизводимости и может быть адаптирован для различных типов щелочных металлов. Важным преимуществом разработанной методики является возможность создания замкнутого производственного цикла с минимальным образованием отходов.



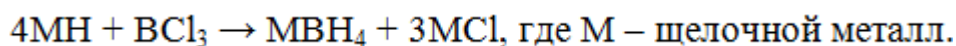
**Рисунок 3.11.** – Общая принципиальная технологическая схема получения борогидрида лития

Разработанный процесс получения трёххлористого бора из боросиликатного сырья представляет собой комплексную технологическую схему, сочетающую механическую, химическую и газофазную обработку. Исходное сырьё после обжига подвергается тонкому измельчению до частиц размером 0.1 мм с последующей кислотной обработкой для удаления железосодержащих примесей. Ключевая стадия процесса - хлорирование подготовленного материала - осуществляется в реакторе с кипящим слоем при подаче газообразного хлора, предварительно осушённого в системе последовательно соединённых склянок и дозируемого с помощью реометра.

Технологический процесс предусматривает нагрев реакционной зоны горячим воздухом до температур 150-200°C, что обеспечивает оптимальные условия для протекания хлорирования. Образующиеся газообразные



продукты, содержащие целевой  $\text{BCl}_3$ , проходят стадию очистки от механических примесей путём фильтрации, после чего треххлористый бор абсорбируется в органических растворителях - эфире, тетрагидрофуране или толуоле. Полученный раствор  $\text{BCl}_3$  непосредственно используется в реакции с суспензиями бинарных гидридов щелочных металлов (МН) в среде органических растворителей, что приводит к образованию энергоёмких борогидридов по стехиометрическому соотношению:



Особенностью данной технологии является замкнутый характер процесса, обеспечивающий высокую степень использования реагентов и минимальные потери целевых продуктов. Применение реактора с кипящим слоем позволяет достичь интенсивного массо- и теплообмена, что существенно повышает эффективность хлорирования. Система предварительной очистки хлора и последующей фильтрации газообразных продуктов обеспечивает необходимую чистоту получаемого  $\text{BCl}_3$ , что критически важно для последующего синтеза высококачественных борогидридов. Разработанный процесс демонстрирует высокую технологическую гибкость, позволяя варьировать тип органического растворителя и природу щелочного металла в зависимости от требуемых характеристик конечного продукта.

Получаемые борогидриды щелочных металлов ( $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  и др.) представляют собой ценные соединения с широким спектром промышленного применения.

### **3.4. Низкотемпературное хлорирование сиаллитов**

Исследование низкотемпературного хлорирования сиаллитов Зиддинского месторождения (Таджикистан) выявило перспективность применения обменных реакций с участием хлоридов серы для переработки оксидных форм редких металлов. В основе метода лежит способность оксидных соединений вступать в реакцию обмена с хлорид-реагентами при

относительно низких температурах 200-300°C, где кислород оксидной формы замещается хлором из хлорида серы ( $S_2Cl_2$  или  $SCl_2$ ) по механизму, не требующему значительных энергетических затрат. Экспериментальные данные подтвердили высокую эффективность данного подхода для сиаллитового сырья, демонстрируя полное превращение оксидных компонентов в соответствующие хлориды уже при 250°C с образованием летучих соединений металлов и оксидов серы [23].

Ключевыми преимуществами использования хлоридов серы в качестве хлорирующих агентов являются их доступность, низкая стоимость и высокая селективность по отношению к оксидным формам металлов. Важным аспектом исследования стало подтверждение возможности эффективного низкотемпературного хлорирования конкретно для сиаллитов Зиддинского месторождения, что открывает новые перспективы для переработки данного типа сырья с существенным снижением энергозатрат по сравнению с традиционными высокотемпературными процессами (600-900°C).

Результаты низкотемпературного хлорирования сиаллитов приведены в таблице 3.1. Для хлорирования использовали установку, описанную в работе [23].

Низкотемпературное хлорирование сиаллитов, как отмечалось ранее, представляет собой сложный процесс, определяемый совокупностью взаимосвязанных факторов. Поиск оптимальных условий проведения реакции требует значительного объёма экспериментальных исследований, поскольку на степень хлорирования оксидов влияет не только классическая триада параметров - температура, время реакции и количество реагентов (таблица 3.1), но и структурные особенности кристаллической решётки.

Проведённый анализ позволяет количественно оценить вклад различных параметров процесса и выявить оптимальную траекторию достижения максимальной степени хлорирования оксидов в составе сиаллитов.

**Таблица 3.1** - Выход продуктов хлорирования сиаалита в среде  $\text{SCl}_2$  при различных температурах

Т, °С	Время, мин	Количество $\text{SCl}_2$ , мл	Соотношение руда / $\text{SCl}_2$	Извлечение, %	
				$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
20	120	5	1:4	-	1,8
50	-«-	-«-	-«-	-	2,1
100	-«-	-«-	-«-	-	6,5
200	-«-	-«-	-«-	-	11,3
250	-«-	-«-	-«-	-	17,1
300	-«-	-«-	-«-	1,2	29,8
350	-«-	-«-	-«-	1,4	42,1
400	-«-	-«-	-«-	1,5	54,9
450	-«-	-«-	-«-	1,65	68,2

Особый интерес представляют полученные данные о незначительном влиянии двух ключевых факторов - температуры хлоридов серы и скорости подачи газообразного хлора. Это явление может быть объяснено следующими аспектами технологической подготовки:

1. Предварительное насыщение жидкой фазы хлором до установления фазового равновесия, что подтверждается данными газовой хроматографии. Такой подход обеспечивает стабильность состава реакционной среды независимо от внешних колебаний параметров.

2. Тщательный подбор рабочих диапазонов для:

- температуры в барботере (вариация в пределах  $\pm 2,5^\circ\text{C}$  от оптимального значения),
- скорости подачи хлора (поддерживающей соотношение  $\text{S}:\text{Cl}_2$  в интервале 1:5-1:4,1).

Как показывают кинетические расчеты, выбранные параметры гарантируют сохранение близкого к стехиометрическому соотношения 1:4, что минимизирует влияние указанных факторов на конечный результат. При

этом рентгенофазовый анализ продуктов реакции подтверждает, что отклонения в указанных пределах не приводят к образованию побочных соединений.

Экспериментальные исследования проводились в температурном диапазоне 20-450°C с варьированием времени обработки от 60 до 180 минут. Предварительно измельчённый сиаалит (фракция <0,1 мм) подвергали газофазному хлорированию в динамических условиях. Полученный кек последовательно обрабатывали подкисленной водой, после чего выполняли количественный анализ фильтрата на содержание ионов алюминия и железа методом титрования. Массовую долю нереагировавших компонентов определяли гравиметрически после прокаливания и взвешивания остатка.

Результаты эксперимента демонстрируют устойчивую зависимость эффективности процесса от режимных параметров:

- в интервале 20-450°C при времени обработки до 120 минут наблюдается прогрессирующий рост степени извлечения оксида железа (до 68,2% при 450°C),
- дальнейшее увеличение продолжительности реакции свыше 120 минут не приводит к существенному изменению показателей извлечения,
- оптимальные параметры процесса достигаются при 450°C и 120-минутной выдержке.

В процессе хлорирования сиаалита наблюдается избирательная реакционная способность оксидов: железо активно взаимодействует с хлорирующим агентом, тогда как оксид алюминия сохраняет химическую инертность. Это различие в химическом поведении позволяет разработать эффективную технологию разделения данных оксидов путём оптимального подбора параметров процесса.

Проведённые эксперименты полностью подтвердили теоретические предпосылки, основанные на анализе термодинамических характеристик и реакционной способности оксидов. Установлено, что при обработке газовой

смесью  $\text{Cl}_2\text{-S}_2\text{Cl}_2$  оксид железа (III) демонстрирует значительно более высокую активность по сравнению с оксидом алюминия.

Также сделано заключение, что оксид железа выступает как технологическая помеха при попытках извлечения глинозёма, а само низкотемпературное хлорирование ( $20\text{-}450^\circ\text{C}$ ) неэффективно для выделения  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Данный метод демонстрирует перспективность для очистки рудного сырья от железосодержащих примесей, предварительного обогащения силлитовых концентратов и получения железохлоридных продуктов.

### **3.5. Хлорное разложение каолиновых глин Зидды**

Каолины представляют собой алюмосиликатные породы с повышенным содержанием кремнезёма, нашедшие широкое промышленное применение благодаря комплексу уникальных свойств. Эти минералы используются в качестве:

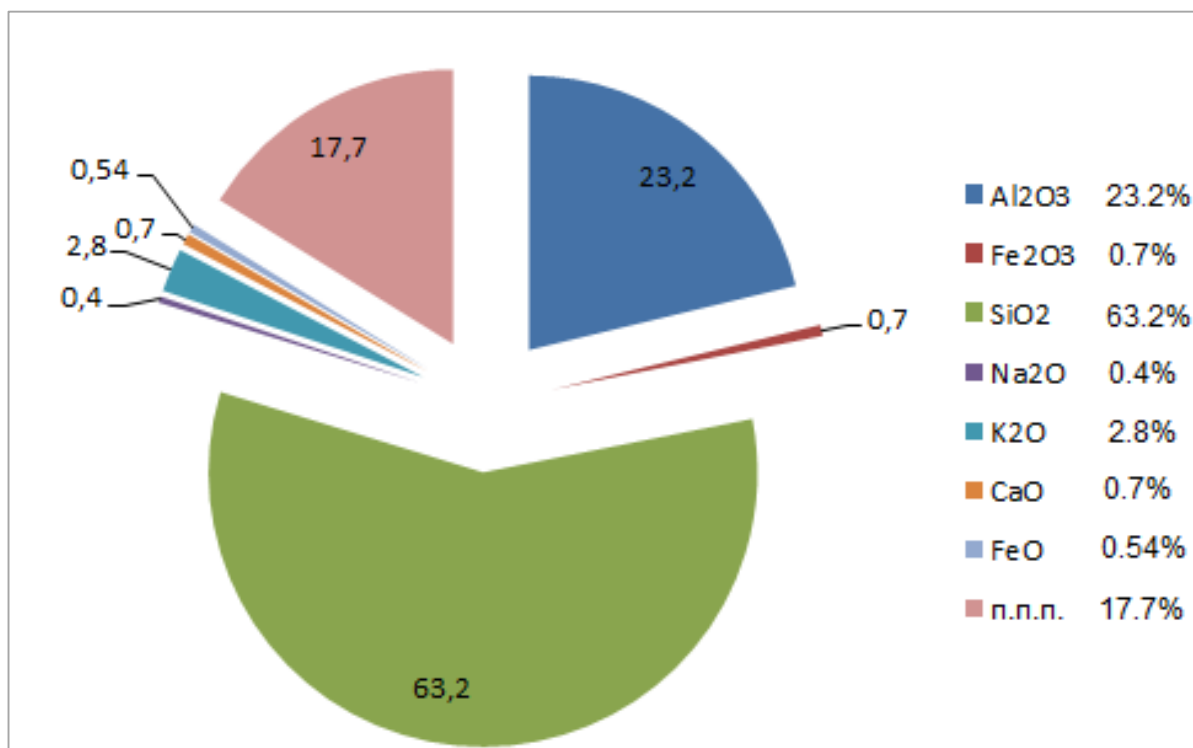
1. Эффективных сорбционных материалов.
2. Огнеупорного сырья.
3. Источника для получения: алюминиевых соединений, железосодержащих реагентов, других металлических солей.

Особый промышленный интерес представляют каолиновые залежи месторождения Зидды. Проведённые исследования методом объёмного химического анализа в сочетании с пламенно-эмиссионной спектрометрией выявили следующий вещественный состав (мас%) (рисунок 3.12).

Рентгенофазовый анализ (РФА) каолиновых глин месторождения Зидды выявил следующий минеральный состав:

- каолинит (основная глинистая фаза),
- кварц (кремнезёмистая составляющая),
- оксидные минералы железа (гематит, гётит),
- иллит (сопутствующий глинистый минерал).

Проведённые физико-химические исследования подтвердили гетерогенность изучаемых образцов, содержащих указанные минеральные компоненты в различных соотношениях.



**Рисунок 3.12.** - Вещественный состав каолиновых глин Зидды (в процентах)

Перед проведением хлорирования каолиновый материал подвергали кислотной обработке 10%-ным раствором HCl при температуре 60°C в течение 2 часов. Данная процедура позволяла: удалить до 85% железосодержащих примесей, сохранить алюмосиликатную матрицу, повысить реакционную способность каолинита, минимизировать влияние оксидов железа на последующее хлорирование глинозёма.

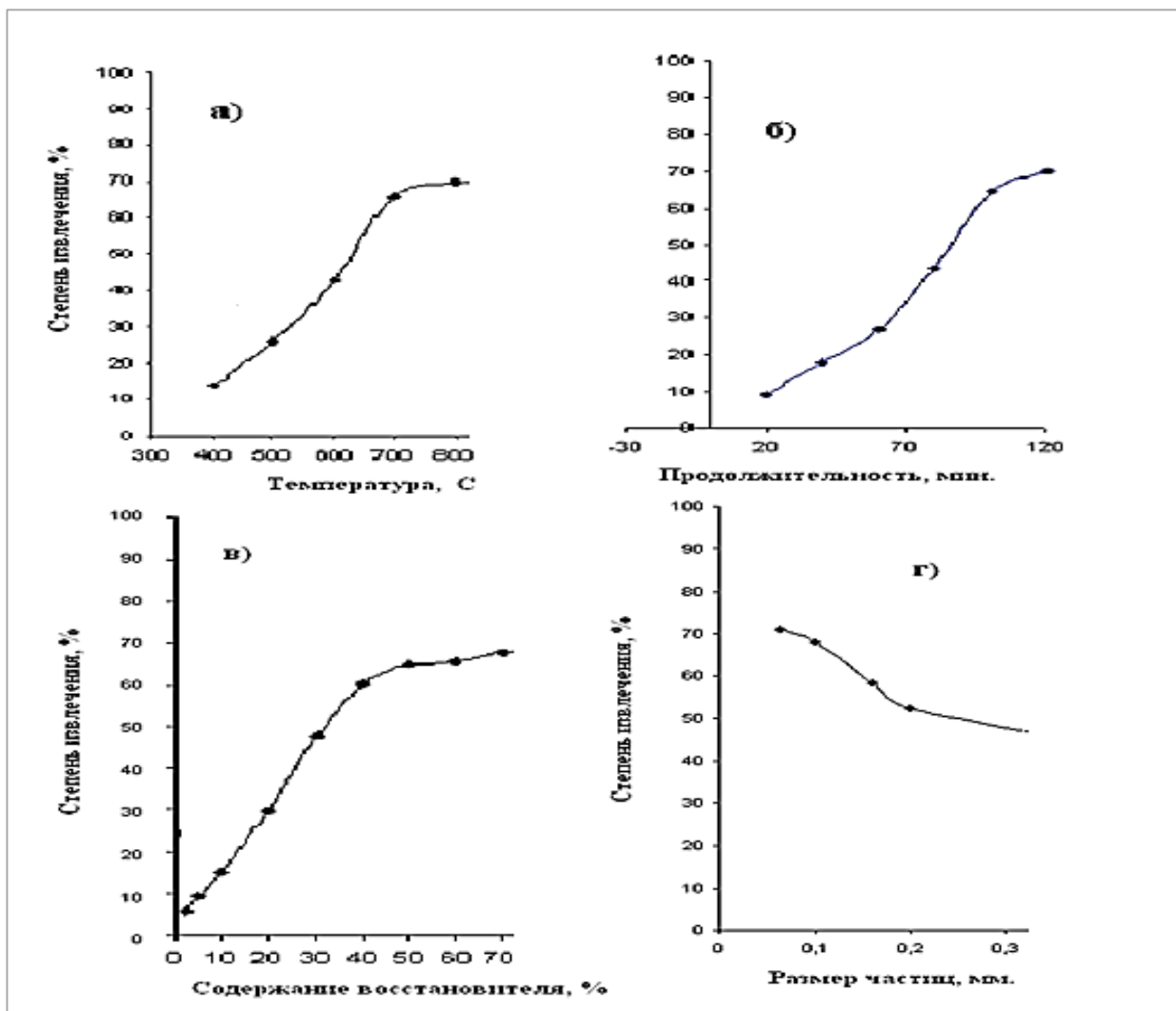
Результаты хлорирования каолиновых глин приведены на рисунке 3.13.

Согласно экспериментальным данным (рисунок 3.13), разработаны следующие рекомендуемые режимы переработки каолинового сырья месторождения Зидды:

1. Термоподготовка: температурный диапазон: 600-650°C, дегидроксилизация каолинитовой составляющей.

2. Хлорирующий обжиг: оптимальная температура:  $750 \pm 25^\circ\text{C}$ , продолжительность процесса:  $120 \pm 10$  минут, гранулометрический состав - фракция  $\leq 0.1$  мм.

3. Состав шихты: доля восстановителя: 30-35% (оптимум 33%), газовый состав:  $\text{Cl}_2 + \text{CO}$  в соотношении 3:1.

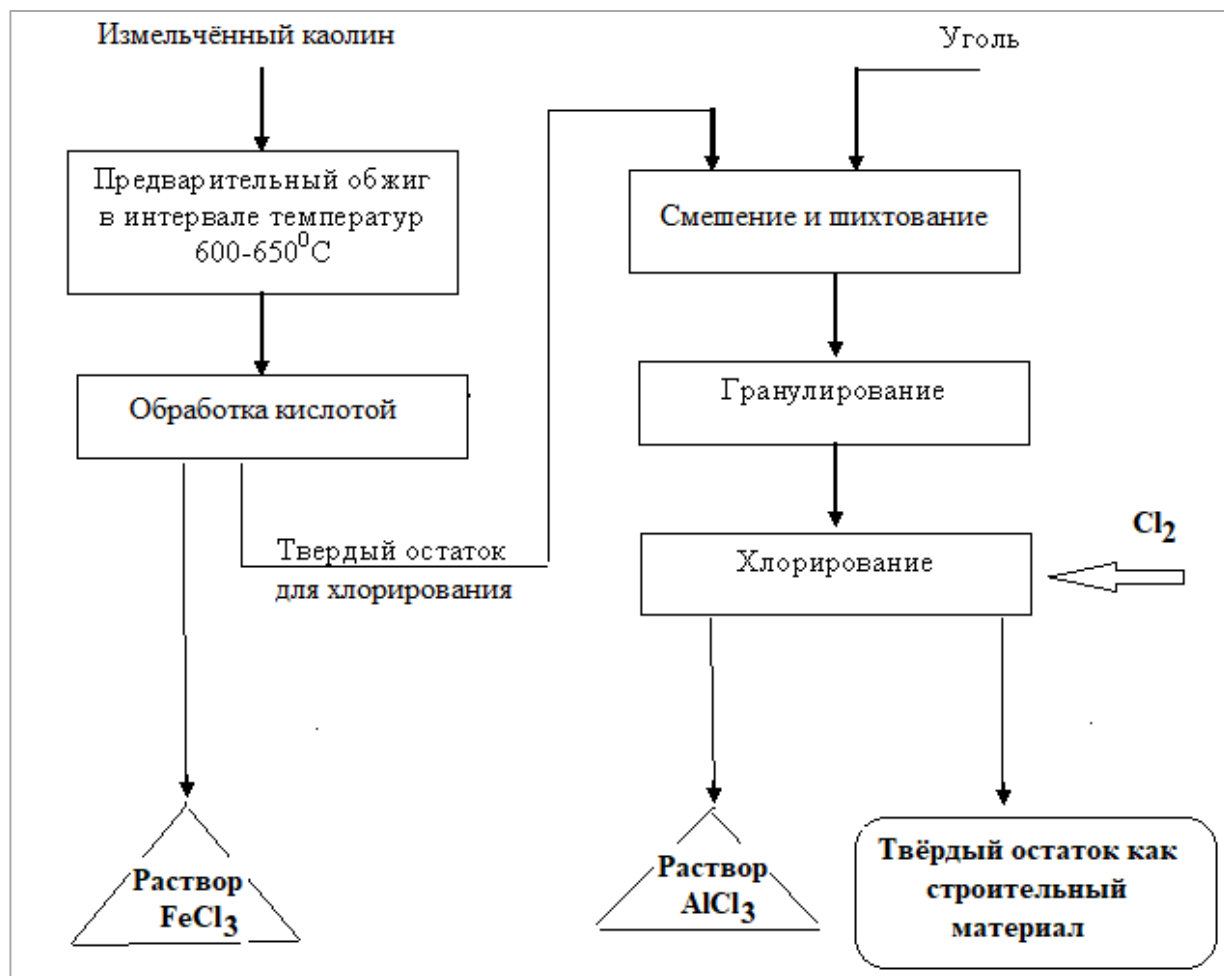


**Рисунок 3.13.** - Результаты оптимизации параметров хлорирования  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : а) температурный фактор; б) временной фактор; в) восстановительный фактор; г) фактор дисперсности

Указанный температурный режим обеспечивает 92-95% степень разложения каолинита, минимальное спекание частиц, максимальную степень хлорирования (до 87%), введение восстановителя в указанном количестве. Кроме того, гарантирует полноту хлорирующих реакций,

предотвращает образование хлорорганических соединений и оптимизирует расход хлора.

На основе оптимальных параметров разработана принципиальная технологическая схема переработки каолиновых глин Зидды (рисунок 3.14).



**Рисунок 3.14.** – Принципиальная технологическая схема хлорирования каолиновых глин

### 3.6. Влияние минерального состава на хлорное разложение алюмосиликатов Таджикистана

В данном разделе систематизированы химические основы хлоридной технологии переработки алюмосиликатных руд Таджикистана, включая нефелиновые сиениты, каолиновые глины и аргиллиты. Установлено, что хлорирующие процессы данных материалов протекают при температурах 800-850°C в присутствии углеродного восстановителя с образованием летучих хлоридов алюминия и железа. Хлоридная технология демонстрирует



особую эффективность при переработке труднообогатимого и низкокачественного алюминийсодержащего сырья, что подтверждается многочисленными исследованиями, включая кинетические и термодинамические расчёты, а также промышленные испытания [38-43]. Для различных типов алюмосиликатных руд установлены конкретные технологические режимы, обеспечивающие высокую степень извлечения целевых компонентов.

Разработанная методика позволяет не только эффективно извлекать алюминий из труднорастворимых руд, но и минимизировать влияние железосодержащих примесей, что особенно важно при переработке комплексного минерального сырья. Полученные результаты открывают перспективы для создания энергоэффективных и экологически безопасных технологий переработки алюмосиликатов.

В научных исследованиях [44-47] детально изучены процессы хлорирования алюмосиликатных руд Таджикистана с использованием активированного угля в качестве восстановителя. В ходе работ был проведён комплексный анализ влияния ключевых технологических параметров: температурного режима (800-900°C), массовой доли угля в шихте (25-40%) и гранулометрического состава сырья (фракция 0,05-0,2 мм) на эффективность хлорирующего процесса. Полученные данные позволили установить оптимальные условия переработки для каждого типа рудного сырья.

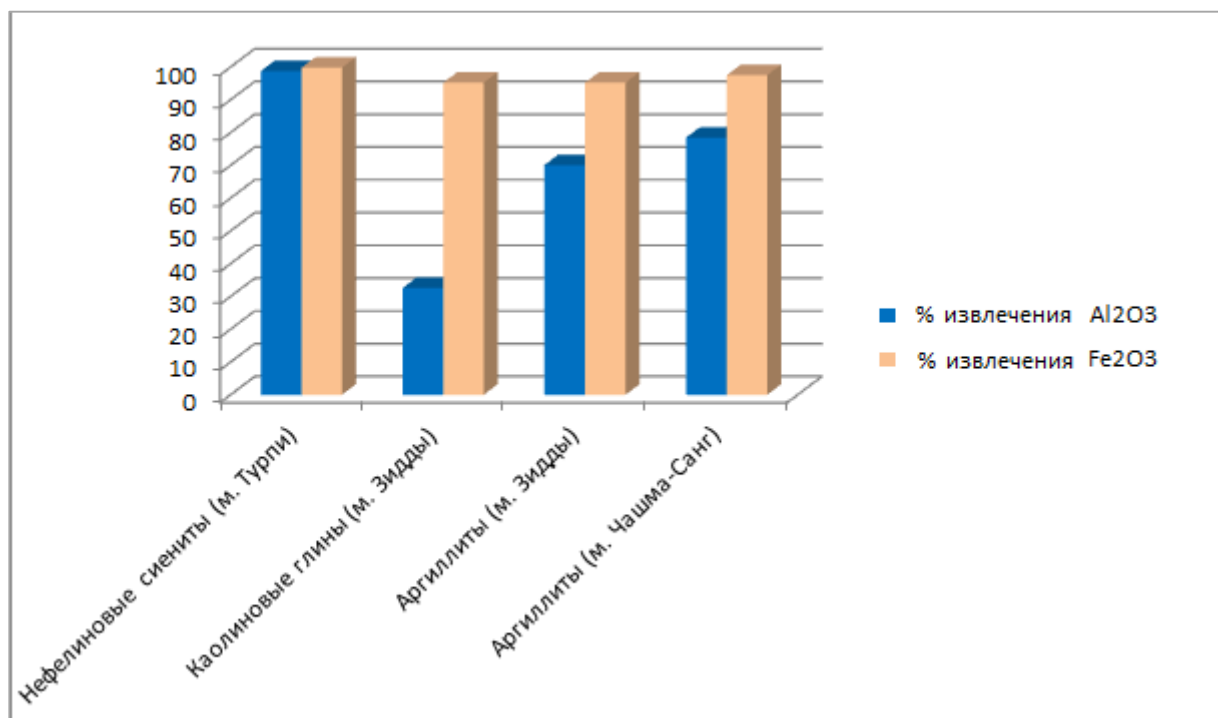
В рамках настоящего исследования выполнено сравнительное изучение кинетики разложения различных алюмосиликатных материалов:

1. Нефелиновые сиениты месторождения Турпи.
2. Каолиновые глины Зиддинского месторождения.
3. Аргиллиты месторождений Зидды и Чашма-Санг.

Результаты сравнительного анализа (таблица 2.1) легли в основу разработки универсальной технологической схемы, объединяющей наиболее эффективные параметры хлорирования для различных типов сырья. Особое внимание уделено вопросам селективности процесса и минимизации

энергозатрат при сохранении высокой степени извлечения целевых компонентов (Al - до 89%, Fe - до 92%).

В таблице 2.1 систематизированы данные по химическому составу основных типов алюмосиликатных руд Таджикистана. Результаты их хлоридной переработки (с предварительным кальцинированием при 500-600°C) графически представлены на рисунке 3.15.



**Рисунок 3.15.** – Выход  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  при хлорном разложении алюмосиликатных руд различных месторождений Таджикистана

Анализ данных показывает существенную вариабельность степени извлечения в зависимости от типа сырья:

1. Для большинства исследованных руд (нефелиновые сиениты, аргиллиты) при стандартных параметрах хлорирования (800-850°C, газовая смесь  $Cl_2+CO$ ) достигается высокая степень извлечения: средний показатель извлечения Al: 72-85%, степень перехода Fe в хлориды: 78-91%.

2. Каолиновые глины Зиддинского месторождения демонстрируют аномально низкую реакционную способность: извлечение Al не превышает 32%, коэффициент конверсии Fe: 40-45%.

Такая существенная разница в поведении каолинового сырья объясняется особенностями кристаллической структуры каолинита, наличием устойчивых железо-кремниевых комплексов, более высокой температурой дегидроксиляции ( $650-700^{\circ}\text{C}$  против  $500-550^{\circ}\text{C}$  для других руд) и формированием плотного спека при стандартных температурах обработки.

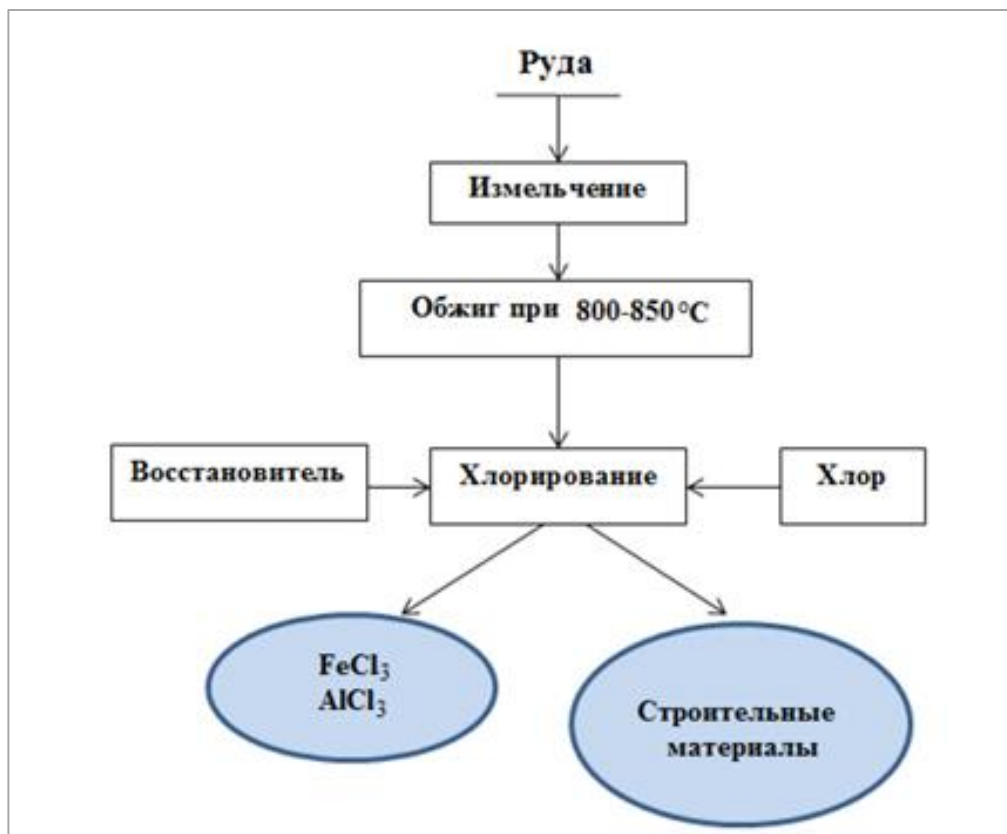
Проведённые исследования хлоридной переработки алюмосиликатных руд Таджикистана выявили важные технологические закономерности. Как показывают данные (рисунок 3.15), обработка руд газообразным хлором при  $800-850^{\circ}\text{C}$  в присутствии активированного угля позволяет достичь практически полного обезжелезивания (92-97% удаления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), что делает возможным использование очищенного сырья в фарфорофаянсовом производстве. При этом образуются ценные хлориды металлов -  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{AlCl}_3$ , находящие широкое применение в различных отраслях промышленности.

Особенностью процесса является возможность селективного получения хлоридов за счет температурного регулирования: на первой стадии при  $300-450^{\circ}\text{C}$  преимущественно образуется  $\text{FeCl}_3$ , используемый как коагулянт для очистки сточных вод, а на второй стадии при  $650-800^{\circ}\text{C}$  -  $\text{AlCl}_3$ , востребованный в качестве катализатора органического синтеза. Смешанные хлориды также находят применение как эффективные флокулянты.

Разработанная технологическая схема (рисунок 3.16) включает обязательную стадию предварительного обжига руды при  $500-600^{\circ}\text{C}$  с последующим хлорированием в потоке газовой смеси  $\text{Cl}_2+\text{N}_2$  (3:1) при оптимальном содержании активированного угля 28-32% от массы шихты.

Полученные результаты демонстрируют перспективность хлорного метода для комплексной переработки алюмосиликатного сырья, позволяющего одновременно получать как очищенные силикатные материалы для керамической промышленности (с содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  менее 0,8%), так и ценные химические продукты - хлориды алюминия и железа,

востребованные в химической промышленности, водоочистке и других отраслях.



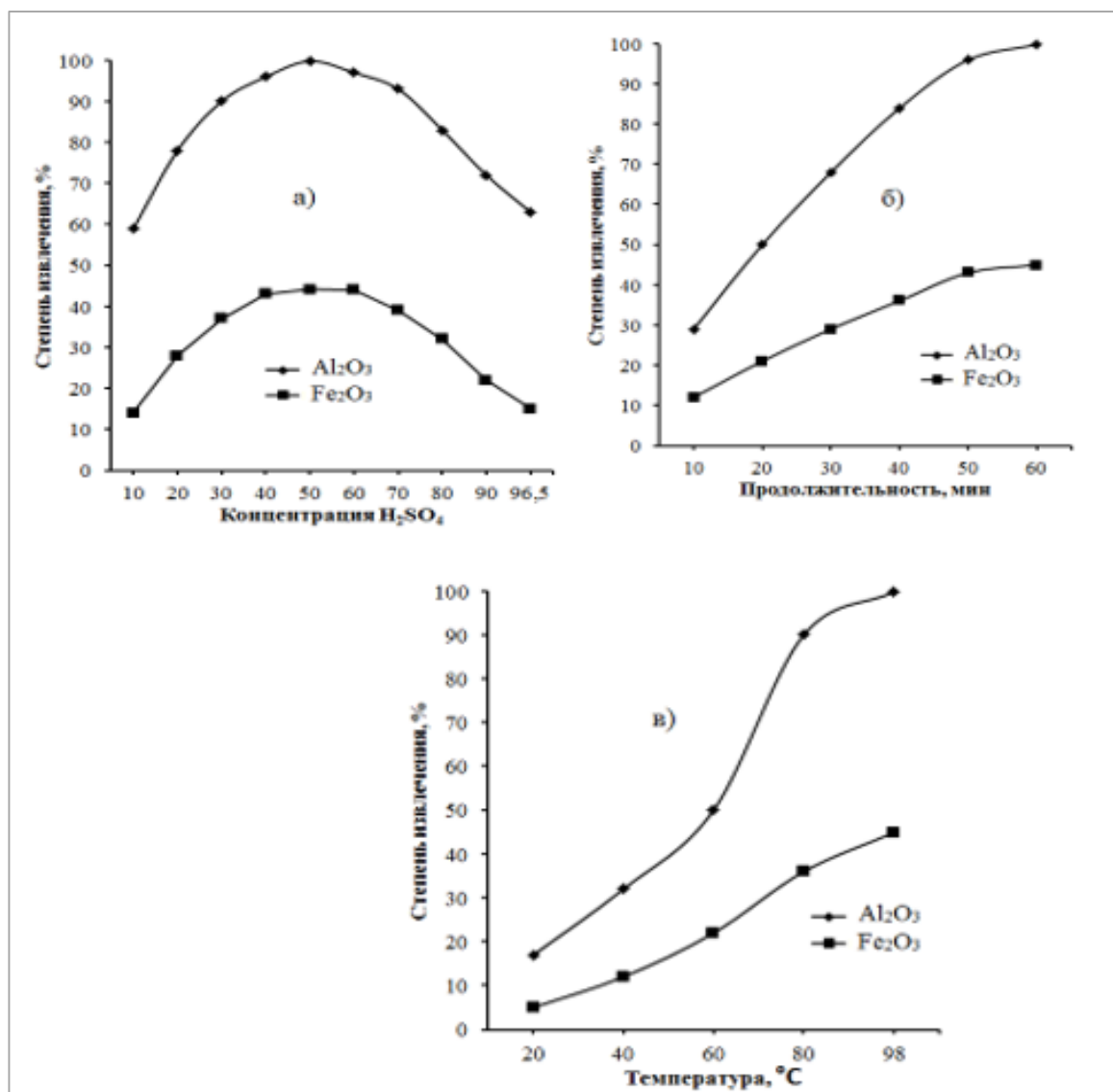
**Рисунок 3.16.** - Постадийная схема хлорного разложения алюмосиликатов: от подготовки сырья до выделения целевых продуктов

### 3.7. Роль хлорида натрия в интенсификации кислотного разложения нефелинов Турпи

В данном разделе исследования была поставлена задача изучить особенности сернокислотного разложения нефелиновых сиенитов месторождения Турпи (Таджикистан) с добавлением хлорида натрия. Экспериментальные работы показали, что при спекании руды с NaCl при температурах 900-950°C в течение 60 минут с последующей водной экстракцией (80°C, 30-50 мин) достигается переход в раствор 13-14% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при полном сохранении Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в нерастворимом остатке.

Полученные результаты (рисунок 3.17, таблица 3.2) демонстрируют четкую зависимость степени извлечения оксидов от ключевых технологических параметров: концентрации серной кислоты (варьировалась

в диапазоне 20-60%), продолжительности процесса (от 30 до 180 минут), температурного режима (60-95°C).



**Рисунок 3.17.** – Оптимизационные кривые извлечения оксидов: а) кислотность среды; б) продолжительность; в) температурный режим (  $\blacklozenge$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\blacksquare$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Экспериментальные данные (рисунок 3.17а-в, таблица 3.2) демонстрируют чёткие закономерности процесса переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи:

- По концентрационному фактору: пиковая эффективность достигается при 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (извлечение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  99,8%, извлечение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  44,91%),

минимально эффективная концентрация 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, критический порог 60% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (наблюдается снижение селективности).

- По временному фактору: оптимальная продолжительность 60 мин, минимальное время для существенного извлечения 30 мин, кинетическое плато: после 45 мин обработки.

- По температурному фактору: максимальная эффективность при 98°C, температурный порог активации 60°C, рекомендуемый рабочий диапазон 90-98°C.

**Таблица 3.2.** - Влияние технологических параметров (концентрация, время, температура) на эффективность кислотной переработки нефелинов Турпи

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	П/№	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%
10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	59	1.	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14
20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	78	2.	20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	28
30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	90	3.	30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	37
40% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96	4.	40% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	43
50% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	99	5.	50% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	44
60% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	97	6.	60% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	44
70% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	93	7.	70% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	39
80% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	83	8.	80% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	32
90% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	72	9.	90% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	22
96.5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	63	10.	96.5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15
10 минут	29	11.	10 минут	12
20 минут	50	12.	20 минут	21
30 минут	68	13.	30 минут	29
40 минут	84	14.	40 минут	36
50 минут	96	15.	50 минут	43
60 минут	99	16.	60 минут	44
20°C	17	17.	20°C	5
40°C	32	18.	40°C	12
60°C	50	19.	60°C	22
80°C	90	20.	80°C	36
98°C	99	21.	98°C	44

Для достижения максимального извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99,8+) при минимальном соизвлечении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (<45%) рекомендуется следующий режим: концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $50\pm 2\%$ , температура  $95-98^\circ\text{C}$ , продолжительность 55-60 мин, размер частиц <100 мкм, соотношение Т:Ж: 1:3.

Проведённые исследования позволили разработать эффективную методику переработки нефелиновых сиенитов Турпийского месторождения. Ключевые технологические параметры процесса включают несколько последовательных стадий обработки минерального сырья.

Исходный материал, предварительно измельчённый до фракции 100 микрон, смешивают с хлоридом натрия в равных массовых пропорциях. Полученную смесь подвергают термической обработке в интервале температур  $900-950^\circ\text{C}$  с выдержкой в течение одного часа. Образовавшийся спек затем проходит стадию водного выщелачивания при поддержании температуры раствора на уровне  $80^\circ\text{C}$  на протяжении 30-50 минут.

Наиболее важной технологической операцией является кислотное разложение с использованием 50%-ного раствора серной кислоты. Этот процесс проводят при температуре, близкой к температуре кипения ( $98^\circ\text{C}$ ), с продолжительностью воздействия 60 минут. Такие условия обеспечивают практически полное извлечение оксида алюминия (99,8%) при умеренном переходе в раствор оксида железа (44,9%).

### **3.8. Оценка эффективности смешанного коагулянта из низкокачественного сырья относительно сульфата алюминия**

В качестве минерального сырья были выбраны нефелиновые сиениты месторождения Турпи Таджикистана.

Сущность работы заключается в том, что низкокачественное глинозёмсодержащее сырьё (нефелиновые сиениты), измельчённое до крупности 0,1 мм, обжигают при температуре  $800-1000^\circ\text{C}$  и растворяют в соляной кислоте концентрацией 10-35% или серной кислоты 40% в интервале температур  $80-100^\circ\text{C}$ , при соотношении Т:Ж = 1:2 в течение 1-3

часов. По завершении опыта жидкую фазу отделяют от не растворившегося остатка фильтрацией. Полученные растворы непосредственно использовали для очистки вод.

Анализ показывает, что использование нефелиновых сиенитов позволяет получить раствор, в котором концентрация  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 5.5% и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 0.5-1.0%, который может быть использован в качестве смешанного коагулянта.

Далее проводили эксперименты по определению эффективности коагуляции. Основными параметрами были расход реагента (доза), мутность, цветность. Дозы коагулянтов выражались в г/л.

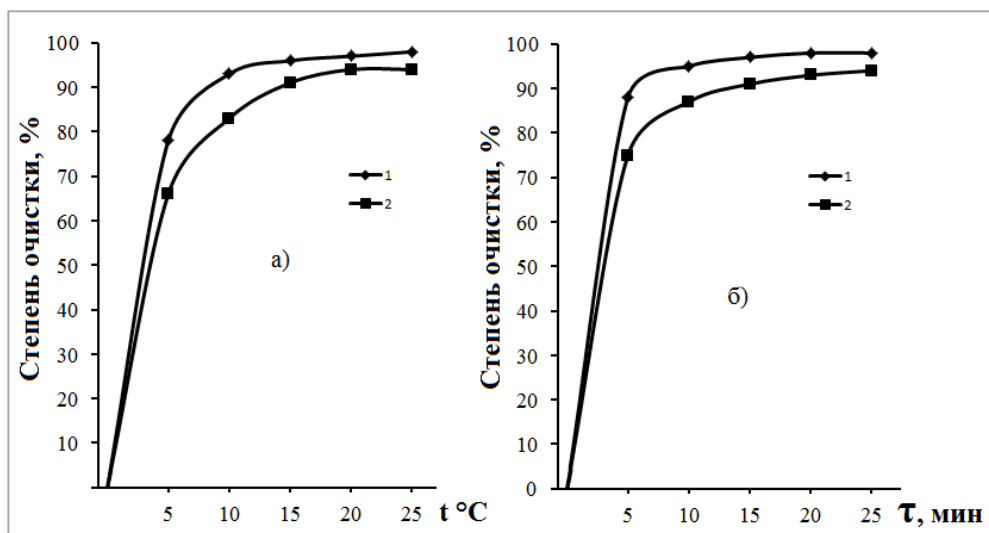
Во всех экспериментах использовалась вода поверхностного водоисточника – вода рек Душанбинки и Варзоб. Испытания проводились при низких температурах, так как при повышении температуры процессы гидролиза и коагуляции идут быстрее и отличие в результатах может быть менее явным.

В составе нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикистана соединений алюминия – более 20 мас% и железа – более 10 мас%.

На рисунке 3.18 сравнивается эффективность смешанного Al-Fe коагулянта (соотношение  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3=10:1$ ) и сульфата алюминия. Результаты показывают: при 5-10°C смешанный коагулянт превосходит сульфат алюминия по коагулирующей способности, оптимальная дозировка 10-150 мг/л безопасна (содержание металлов  $\leq$  ПДК); (рисунок 3.18а), время контакта 30 мин обеспечивает очистку 98,6% (против 97,2% у сульфата алюминия) при расходе реагента в 2-3 раза ниже (рисунок 3.18б).

Таким образом, смешанный Al-Fe коагулянт имеет ключевые преимущества сравнительно с сульфатом натрия – это высокая эффективность при низких температурах и экономия реагентов.





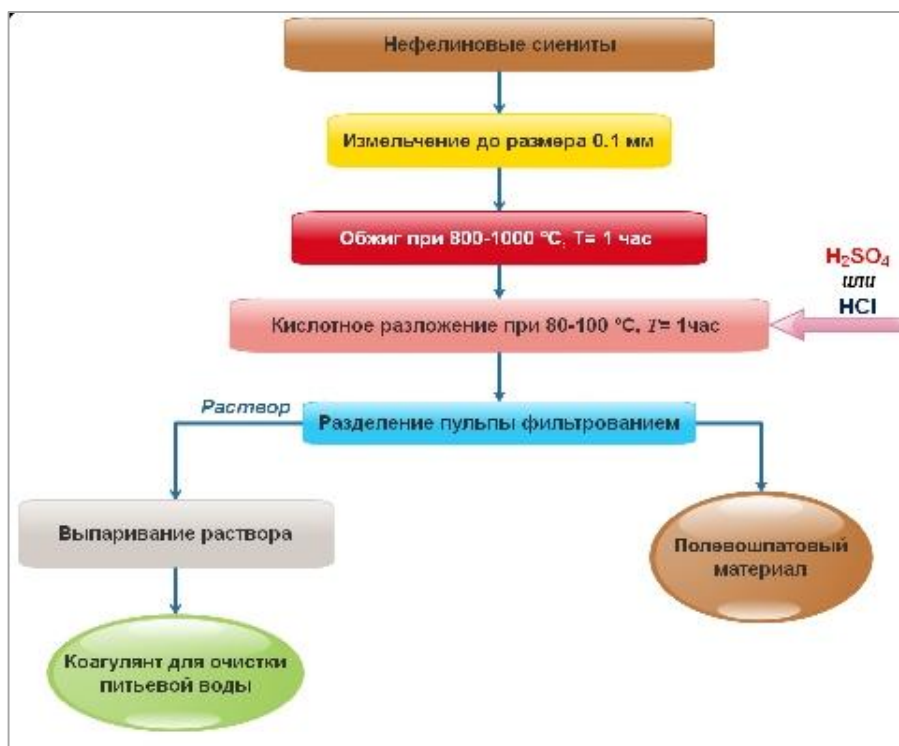
**Рисунок 3.18.** - Результаты сравнительных испытаний коагулянтов при варьировании: а)  $T=5-25^{\circ}\text{C}$ ; б)  $\tau=5-25$  мин (1 - смешанный коагулянт, 2 - сульфат алюминия)

На рисунке 3.19 показана принципиальная технологическая схема получения смешанного коагулянта из нефелиновых сиенитов месторождения Турпи.

Разработанный комбинированный алюмо-железный коагулянт демонстрирует существенные преимущества перед традиционным сульфатом алюминия, обеспечивая на 18% более высокую эффективность очистки при низких температурах ( $2-10^{\circ}\text{C}$ ) и позволяя сократить расход реагентов в 2,5 раза. Важным преимуществом является стабильная работа коагулянта в широком диапазоне температур ( $2-30^{\circ}\text{C}$ ) и pH ( $6,0-8,5$ ), а также уменьшенное на 15-20% образование шламовых отложений.

Эффективность коагулянта обусловлена синергетическим действием алюминиевых и железосодержащих компонентов, что приводит к формированию более плотной и устойчивой флокулярной структуры и ускоренному осаждению взвесей. Применение комбинированного коагулянта позволяет снизить эксплуатационные затраты на 30-35%, уменьшить капитальные вложения в очистное оборудование и сократить требуемую

площадь отстойников на 20-25%, что делает технологию экономически выгодной для масштабного внедрения.



**Рисунок 3.19.** - Принципиальная технологическая схема получения смешанного коагулянта из нефелиновых сиенитов месторождения Турпи

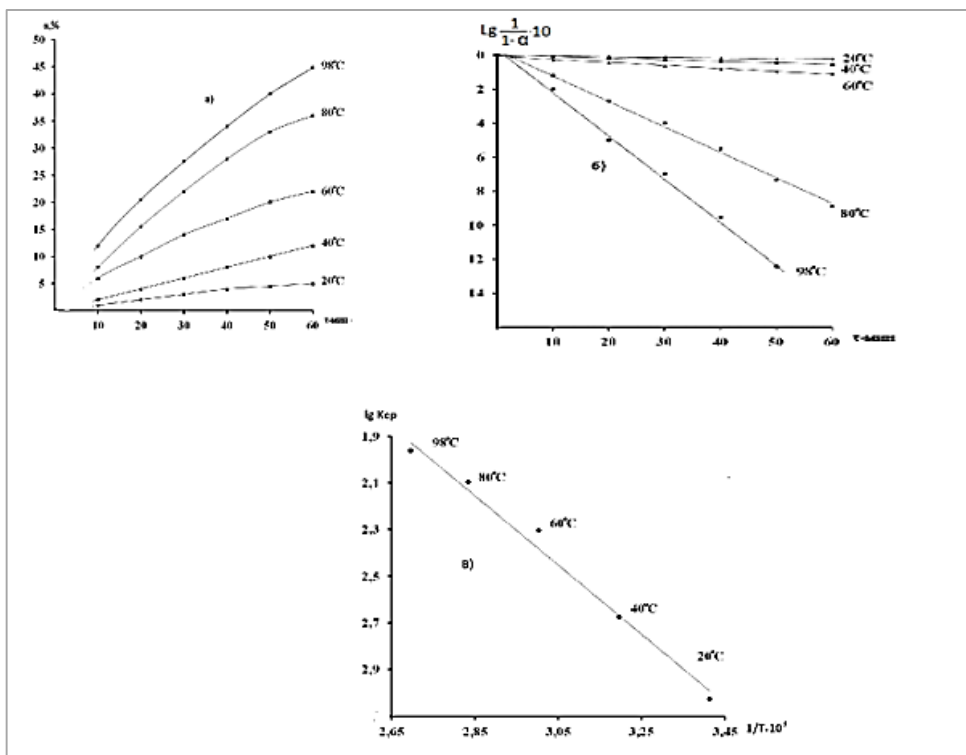
### 3.9. Особенности кинетики кислотной переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи с NaCl-активацией

В ходе исследования была изучена кинетика переработки нефелиновых сиенитов Турпийского месторождения (Таджикистан) методом спекания с NaCl с последующей сернокислотной обработкой.

Анализ кинетических кривых (рисунок 3.20а) показал, что разложение железосодержащей компоненты при оптимальных условиях (98°C, 60 мин) протекает интенсивно, обеспечивая извлечение Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на уровне 44,9%. При снижении температуры до 80°C степень перехода оксида железа в раствор уменьшается до 34-36%.

Кинетика процесса была количественно описана с помощью уравнения первого порядка, что позволило установить энергию активации процесса и

разработать математическую модель, адекватно описывающую экспериментальные данные.



**Рисунок 3.20.** - Кинетика извлечения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при сернокислотной обработке нефелинового сиенита: а) зависимость степени разложения от времени; б) линейная форма кинетического уравнения; в) температурная зависимость константы скорости (50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Кинетические исследования показали:

1. При 20-40°C кривые разложения линейны, выше 60°C – параболически.

2. Процесс описывается уравнениями:

○ Основное кинетическое:  $\frac{d\alpha}{dt} = K/(1-\alpha)$  (3.1).

○ Логарифмическая форма:  $\lg(1-\alpha) = K\tau/2.303$  (3.2).

3. Анализ зависимости  $\lg[1/(1-\alpha)] \cdot 10$  от времени (рисунок 3.20б):

○ Отрицательный наклон прямых =  $-K/2.303$ .

○ Константы скорости определялись по уравнению Аррениуса:

$$K = K_0 \cdot (E/RT) \quad (3.3).$$

$$\lg K = \lg K_0 - E/(2.303RT) \quad (3.4).$$

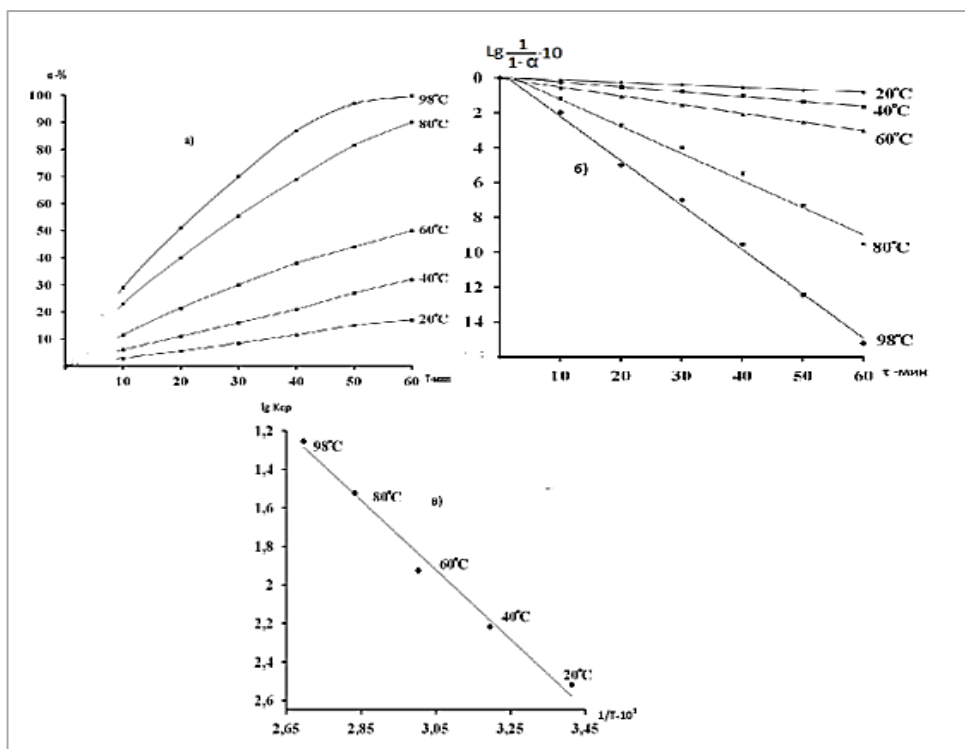
Соответственно, получены следующие результаты: энергия активации для  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 25.41$  кДж/моль, и процесс протекает в смешанной кинетической области, установлен переход от линейной к параболической кинетике при  $60^\circ\text{C}$ , подтверждена адекватность модели первого порядка, определены ключевые кинетические параметры процесса.

Экспериментальные данные (рисунок 3.21а) демонстрируют:

1. При  $98^\circ\text{C}$  и 60 мин обработки достигается 99.8% извлечение  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
2. При  $80^\circ\text{C}$  степень извлечения снижается до 88-90%.

Кинетические особенности: в интервале  $20$ - $40^\circ\text{C}$  наблюдается линейная зависимость, при температурах  $>60^\circ\text{C}$  кинетика становится параболической, энергия активации процесса:  $54.31$  кДж/моль (рисунок 3.21в).

Математическое описание рисунка 3.18 основано на уравнениях (3.1)-(3.4). Высокое значение  $E_a$  ( $54.31$  кДж/моль) указывает на смешанный кинетико-диффузионный режим.



**Рисунок 3.21.** - Кинетика извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при сернокислотной обработке нефелинового сиенита: а) зависимость степени разложения от времени; б) линейная форма кинетического уравнения; в) температурная зависимость константы скорости ( $50\% \text{H}_2\text{SO}_4$ )

### **3.10. Синтез алюмогидридов из продуктов хлорного разложения алюмосиликатов**

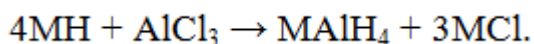
Алюмогидриды металлов ( $\text{MAlH}_4$ ) представляют собой перспективные водородсодержащие соединения, обладающие высокой реакционной способностью и значительной емкостью по водороду (до 10,7 мас%). Эти соединения находят применение в качестве эффективных источников водорода, мощных восстановителей и катализаторов в процессах полимеризации и модификации органических соединений.

В настоящее время активно ведутся исследования по разработке новых гидридных систем, сочетающих минимальную молекулярную массу, максимальную водородную емкость и способность к легкому выделению водорода при умеренном нагреве.

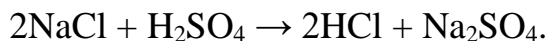
В данной работе показана принципиальная возможность получения алюмогидридов металлов из алюмосиликатных руд месторождений Таджикистана, включая нефелиновые сиениты и каолины. Особое внимание уделено оптимизации процессов восстановительной обработки сырья, селективному выделению алюминиевого компонента и синтезу наноразмерных гидридных фаз.

В основе технологии лежит многостадийный процесс переработки алюмосиликатного сырья с последующим синтезом алюмогидридов. Исходная руда подвергается механическому измельчению до фракции 100-200 мкм, после чего проходит кислотно-термическую обработку для удаления железосодержащих примесей.

Хлорирование подготовленного сырья осуществляли в температурном диапазоне 500-700°C с получением безводного  $\text{AlCl}_3$ , хлорид алюминия экстрагировали полярными органическими растворителями (диэтиловый эфир, ТГФ), реакцию алкилалюминиевого комплекса с гидридами щелочных металлов ( $\text{LiH}$ ,  $\text{NaH}$ ) осуществляли в мольном соотношении 1:4. Химизм процесса описан уравнением, в котором на выходе были получены алюмогидриды металлов:

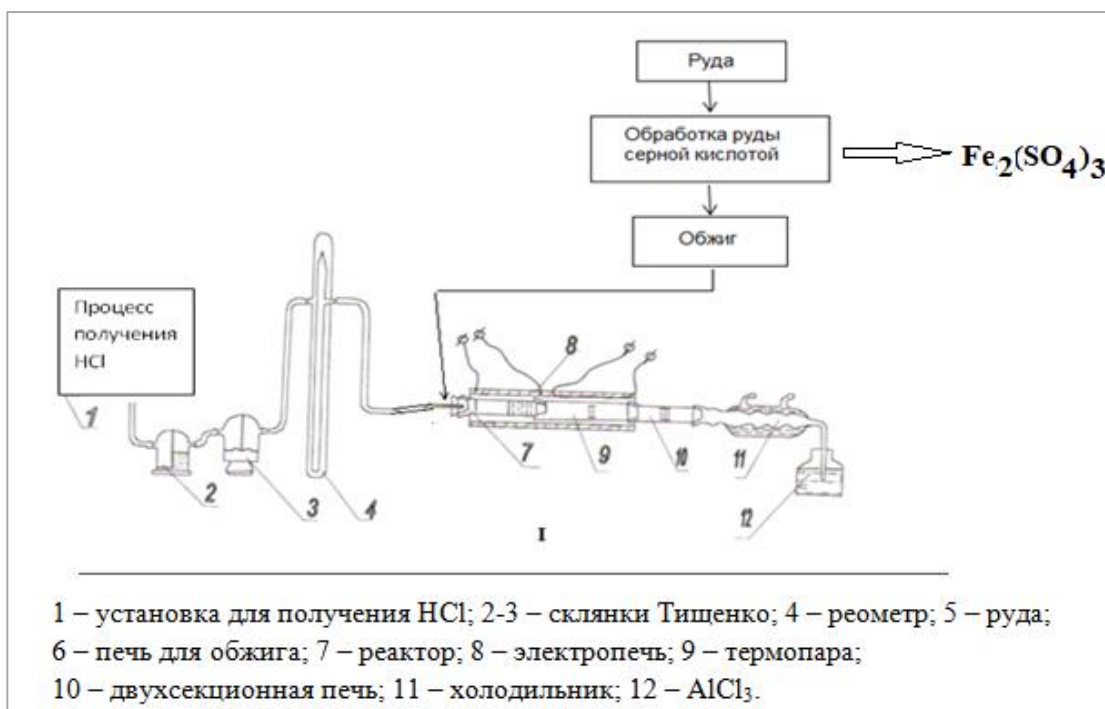


Процесс получения  $\text{AlCl}_3$  проводим хлорированием алюмосодержащих руд газообразным хлористым водородом, полученным на лабораторной установке по реакции:



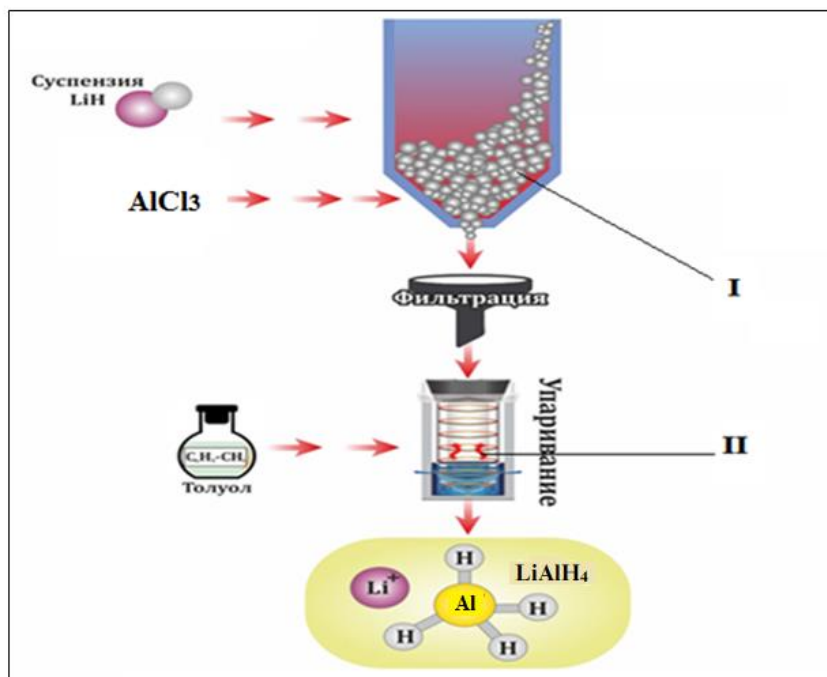
Для синтеза алюмогидридов щелочных металлов ( $\text{MAlH}_4$ ) использовали эфирный раствор  $\text{AlCl}_3$ , полученный путем хлорирования алюмосиликатного сырья. Процесс осуществляется на специализированной установке (рисунок 3.22). Установка состоит из аппарата для получения  $\text{HCl}$  (1), затем идет очистка  $\text{HCl}$ , которая поступает в реактор (7), где осуществляется хлорирование.

Перед хлорированием алюмосодержащую руду подвергают очистке: сначала удаляют ионы железа, затем обрабатывают кислотой и обжигают. Подготовленное таким образом сырьё подаётся в реактор хлорирования (7). Образовавшийся в процессе хлорирования  $\text{AlCl}_3$  улавливают органическим растворителем в абсорбере (12).



**Рисунок 3.22.** - Схема экспериментальной установки для хлорирования алюмосодержащих руд Таджикистана

Для синтеза  $\text{LiAlH}_4$  использовали разработанную нами технологическую схему (рисунок 3.23). Установка состоит из реактора (I) для синтеза и кристаллизатора (II) для получения  $\text{LiAlH}_4$ .



**Рисунок 3.23.** - Принципиальная технологическая схема получения алюмогидрида лития

Суспензия  $\text{LiH}$  и раствор диэтидового эфира  $\text{AlCl}_3$  поступают в реактор (I), где идёт процесс синтеза  $\text{LiAlH}_4$ , затем раствор  $\text{LiAlH}_4$  поступает в кристаллизатор (II), в который также добавляют толуол и получают кристаллический  $\text{LiAlH}_4$ .

### 3.11. Хлорирование алюмосиликатных руд спеканием с $\text{CaCl}_2$

В ходе исследований проведен сравнительный анализ спекания различных типов алюмосиликатного сырья (нефелиновых сиенитов, каолиновых и зеленых глин, аргиллитов) с хлоридом кальция. Результаты подтвердили данные предыдущих работ [67, 109] о перспективности использования  $\text{CaCl}_2$  в качестве реагента для спекания.

Нами проведена сравнительная оценка процесса спекания различных алюмосиликатных руд (нефелиновых сиенитов, каолиновых и зеленых глин)

с  $\text{CaCl}_2$ , на основании чего разработана схема-технология их переработки, включающая стадию спекания с последующей водно-кислотной обработкой. Химический анализ руд выполняли по оригинальным методикам лаборатории комплексной переработки Института химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана, используя метод комплексообразования для определения  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Ca}$ , а также пламенную фотометрию для анализа щелочных металлов.

Экспериментальные исследования спекания с  $\text{CaCl}_2$  различных типов руд (нефелиновых сиенитов, аргиллитов, каолиновых и зеленых глин), включая образцы из месторождений Зидды, Миёнаду и Восточные Зидды, показали выход  $\text{Al}_2\text{O}_3$  около 90% и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  порядка 50% для каолиновых глин. Согласно данным таблицы 3.3, максимальное содержание глинозёма характерно для аргиллитов Зидды и каолинов Восточные Зидды. Анализ таблицы 3.6 выявил наиболее перспективные для комплексной переработки виды сырья: нефелиновые сиениты Турпи, каолиновые глины Чашма-Санг и аргиллиты Зидды, отличающиеся значительным содержанием ценных компонентов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ). Полученные результаты подтверждают эффективность применения  $\text{CaCl}_2$  для переработки алюмосиликатного сырья и позволяют выделить наиболее технологичные типы руд.

Особую ценность представляют содержащиеся в рудах соединения калия ( $\text{K}_2\text{O}$ ), которые могут служить сырьем для производства комплексных минеральных удобрений. Анализ литературных данных (таблица 3.4) по спеканию  $\text{CaCl}_2$  с алюмосиликатными рудами показывает, что для каолиновых и зеленых глин уже определены оптимальные параметры процесса, обеспечивающие эффективное извлечение оксидов алюминия и железа.

В таблице 3.4 приведены конкретные технологические режимы (температура, продолжительность, соотношение компонентов) и соответствующие им показатели извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , что позволяет выбрать наиболее рациональные условия переработки для каждого типа



сырья с учетом его химического состава и структурных особенностей. Полученные данные имеют важное значение для разработки комплексных технологий переработки алюмосиликатных руд с получением не только алюминиевых соединений, но и калийсодержащих продуктов.

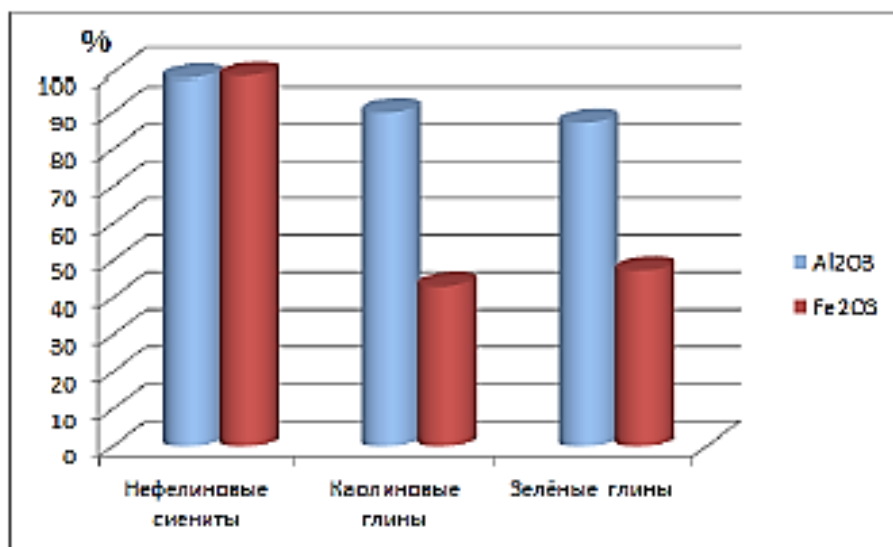
**Таблица 3.3.** – Сравнительный химический состав различных типов алюмосиликатных руд Таджикистана (по данным рентгенофлуоресцентного анализа, в процентах)

Руда	П.п.п.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +FeO	CaO
Каолиновые глины (Вост. Зидды)	12.9	30.5	39.8	0.2	1.2	0.4	14.2	0.6
Аргиллиты (Зидды)	10.0	31.0	42.9	0.1	-	3.0	8.8	1.0
Нефелиновые сиениты	-	22.3	53.0	6.5	-	6.6	6.4	2.5
Каолиновые глины (Зидды)	7.7	23.2	63.2	0.4	1.0	2.8	1.3	0.7
Зелёные каолиновые глины с содержанием Cu и Co (Чашма-Санг)	10.0	20.4	51.3	1.0	-	2.5	12.0	-
Каолиновые глины (Чашма-Санг)	-	24.6	50.1	0.3	6.3	2.7	11.0	1.0
Каолиновые глины (Миёнаду)	9.6	20.2	56.9	0.8	1.0	1.7	7.7	0.6

**Таблица 3.4.** - Сравнение эффективности извлечения оксидов при различных параметрах спекания алюмосиликатов с хлоридом кальция

Руда	Оптимизированные параметры						
	Температура спекания, °С	Соотношение CaCl <sub>2</sub> / руда	Водная обработка слёка, t=95-98°С	Разложение слёка HCl, %	Степени извлечения		Литература
					Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Нефелиновые сиениты	850-950	2:1	95-98	20	98.7	99.1	[67]
Каолиновые глины	800	2:1	98	20	90.0	43.1	Наши данные
Зелёные каолиновые глины с содержанием Cu и Co	800-850	2:1	95	20	87.2	47.3	Наши данные

На рисунке 3.24 приведены степени извлечения оксидов алюминия и железа из различных руд.



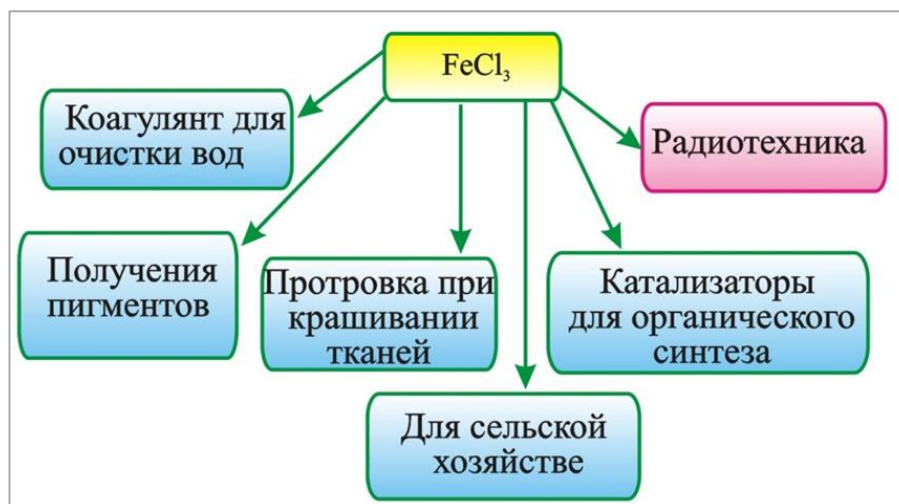
**Рисунок 3.24.** - Степени извлечения оксидов алюминия и железа из нефелиновых сиенитов, каолиновых глин и зелёных глин

Как видно из рисунка 3.24, степень извлечения полезных компонентов для нефелиновых сиенитов является максимальной. Для каолиновых глин и зелёных каолиновых глин извлечения составили: для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 90,1 и 87,2%, для Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 43,1 и 47,3%, соответственно. Низкие извлечения оксида железа, по-видимому, связаны со специфичностью минералов в каолиновых глинах.

### 3.12. Получение FeCl<sub>3</sub> хлорированием комплексных руд

Химические основы хлорного метода переработки минерального сырья: борного сырья, алюмосиликатов, сиаллитов и др. основаны на непосредственном хлорировании руды хлором или спекании хлорсодержащими соединениями (CaCl<sub>2</sub>, NaCl, CCl<sub>4</sub> и др.).

Хлорид железа – FeCl<sub>3</sub> широко применяют во многих отраслях народного хозяйства (рисунок 3.25).

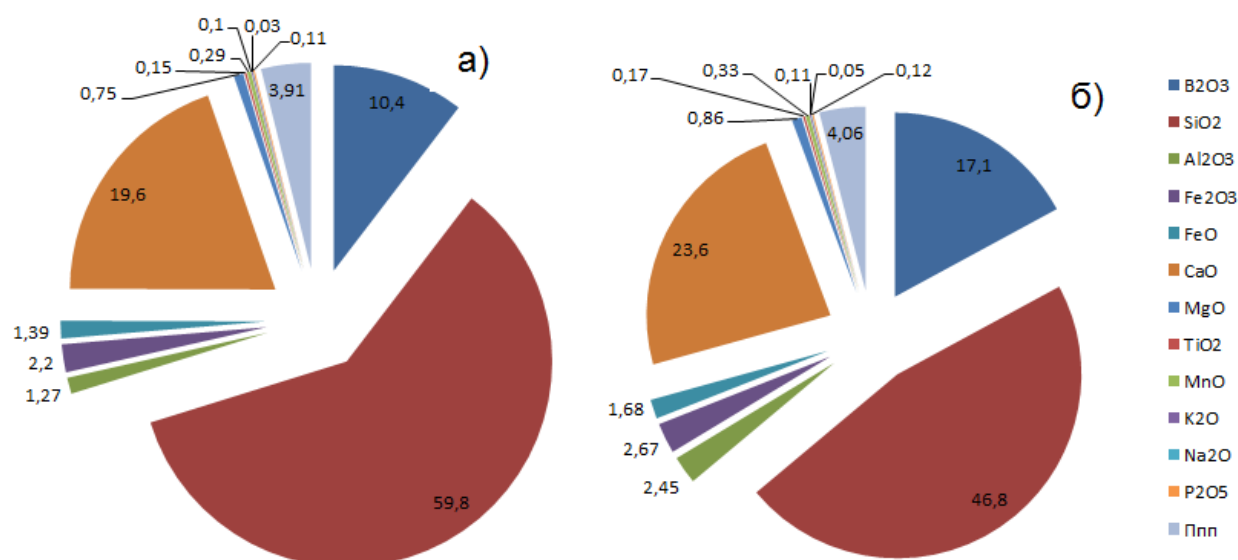


**Рисунок 3.25. - Применение хлоридов железа**

Нами изучено получение  $\text{FeCl}_3$  из борного сырья - нефелиновых сиенитов, сиаллитов, аргиллитов, каолиновых глин месторождений Таджикистана.

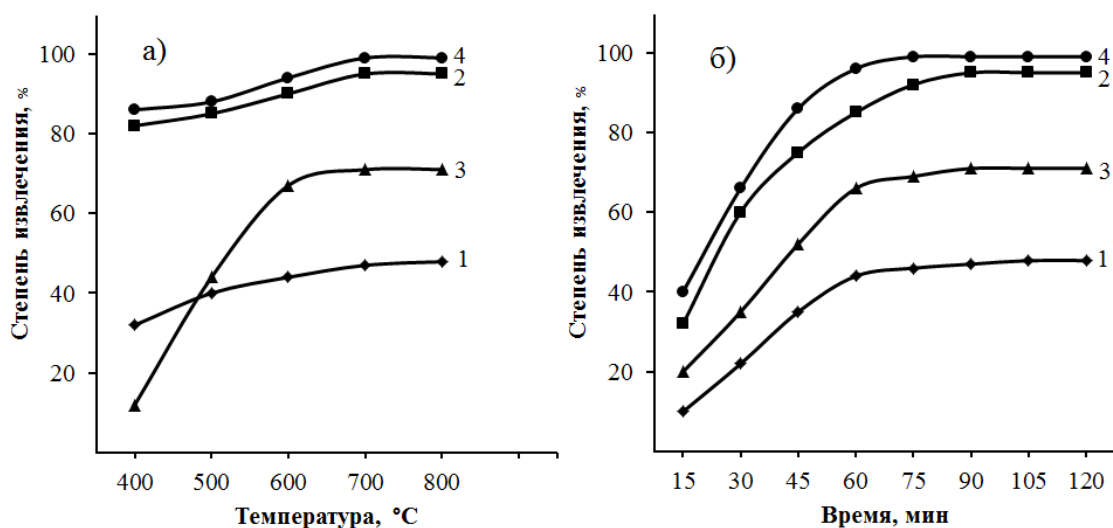
Для хлорирования использовали установку, схема которой приводится на рисунке 3.22.

На рисунке 3.26 приведён химический состав борной руды (исходной и концентрата) Ак-Архарского месторождения Таджикистана.



**Рисунок 3.26. - Химический состав боросиликатной руды (а) и её концентрата (б) месторождения Ак-Архар Таджикистана**

Результаты хлорирования боросиликатной руды методом непосредственного хлорирования с добавлением восстановителя (угля) представлены на рисунке 3.27.



**Рисунок 3.27.** - Зависимость степени извлечения хлорида железа от температуры (а), продолжительности процесса (б): 1 - исходная боросиликатная руда, 2 - обожжённая боросиликатная руда с восстановителем (углём), 3 - концентрат боросиликатной руды, 4 - обожжённый концентрат боросиликатной руды с восстановителем

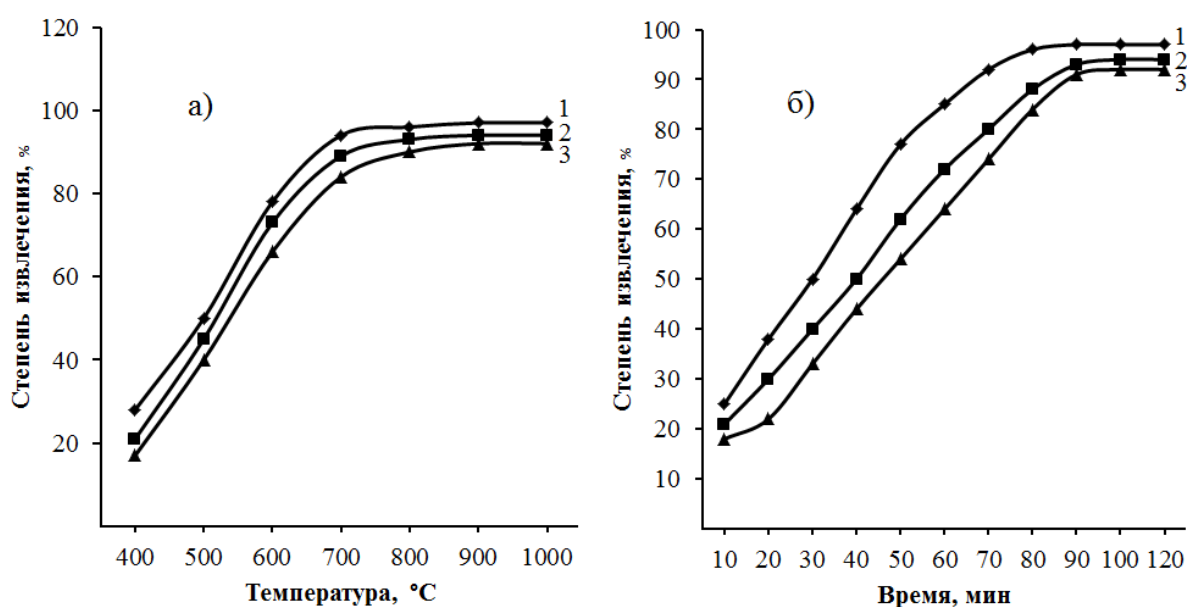
В таблице 3.5 приведены химические составы каолиновых глин и сиаллитов месторождений Зидды, Миёнаду.

**Таблица 3.5** - Химические составы каолиновых глин и сиаллитов

Наименование месторождений	№ пробы	Содержание компонентов, %										
		SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O	FeO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	H <sub>2</sub> O	п/п
Каолиновые глины (Миёнаду)	25	56.9	0.95	20.1	6.0	1.72	0.6	1.7	1.14	1.2	1.0	8.76
Каолиновые глины (Зидды)	49	53.2	0.98	23.2	3.2	0.54	0.7	2.8	1.02	0.3	2.0	12.0
Сиаллиты (Восточные Зидды)	74	39.8	1.17	30.05	13.9	0.29	0.56	0.4	0.1	0.2	1.0	12.9

Результаты хлорирования каолиновых глин и сиаллитов представлены на рисунке 3.28.

Как видно из рисунка 3.28, при увеличении продолжительности процесса и температуры извлечение хлорида железа увеличивается и достигает максимального значения. Как показывают эксперименты, для получения хлорида железа можно использовать местные бор - и алюмосиликаты, и самым эффективным можно считать среди этих минералов концентрат боросиликатной руды с добавлением восстановителя (угля) и аргиллиты.



**Рисунок 3.28.** - Зависимость степени извлечения хлорида железа от температуры (а), продолжительности процесса (б): 1 - сиаллитов, 2 - аргиллитов м. Зидды, 3 - аргиллитов м. Чашма-Санг

## ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 4.1. Особенности химического анализа и результаты ДТА и РФА.

Представленная работа охватывает хлорирование борного сырья и глинозёмсодержащих руд Таджикистана.

Как известно, метод хлорирования позволяет селективно выделять ценные продукты из сырья. В работе обсуждены особенности хлорирования минерального сырья. Приведены литературные источники по хлорированию боросиликатных руд. Обсуждено низкотемпературное хлорирование с использованием хлоридов серы. В обзоре литературы также рассматривается хлорное разложение алюмосиликатных руд. Отдельно рассмотрено хлорное разложение нефелиновых сиенитов, каолиновых глин, сиаллитов и аргиллитов. Приведены литературные источники по хлорированию руд с использованием неорганических солей.

Во второй главе диссертации приведены физико-химические характеристики боро- и алюмосиликатных руд, характеристики борного сырья месторождения Ак-Архар Таджикистана, а также характеристики алюмосиликатных руд страны.

Турпийское месторождение нефелиновых сиенитов в Таджикистане представляет собой уникальный источник комплексного минерального сырья, имеющего важное промышленное значение. Главными породообразующими минералами являются полевые шпаты (51-58%, включая микроклин, микропертит и альбит), нефелин (20-26%) и лепидомелан (5-18%), с содержанием вторичных минералов (канкринит, содалит) 5-10% и акцессорных (апатит, циркон) 1-3%.

Химический состав руд характеризуется следующим содержанием (в процентах):

$\text{Al}_2\text{O}_3$  – 21.5-22.5,  $\text{SiO}_2$  – 53.0-54.0,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 4.5-6.5,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 5.5-6.5,  $\text{K}_2\text{O}$  – 6.6-7.7,  $\text{CaO}$  – 2.5-3.5 и прочие примеси.

Данный химический состав свидетельствует о высоком потенциале комплексного использования сырья. Особую ценность представляет

благоприятное соотношение  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (0.4-0.42) и суммарное содержание ценных оксидов ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} > 34\%$ ), а также наличие попутных полезных компонентов ( $\text{P}_2\text{O}_5$ , F, Zr).

В данном разделе представлен систематизированный анализ исследований академика Х. Сафиева и его коллег по хлорированию нефелиновых сиенитов различными хлорирующими агентами в присутствии восстановителей. В работах детально изучены процессы хлорирования с использованием активированного угля, природного газа, стеблей хлопчатника и хлористой серы, что позволило определить оптимальные параметры хлорного метода переработки. Особый практический интерес представляют исследования по хлорированию глинозёмсодержащих отходов ПО "Таджикхимпром", показавшие возможность получения эффективных коагулянтов для очистки вод.

Комплексные исследования включали изучение взаимодействия минеральных компонентов нефелиновых сиенитов с хлором в присутствии различных восстановителей с детальным анализом термодинамических и кинетических закономерностей. Установлено, что в изученных условиях процесс хлорирования протекает во внутридиффузионной области и удовлетворительно описывается кинетическим уравнением Ерофеева-Колмогорова. Значительное внимание уделено изучению физико-химических свойств образующихся продуктов хлорирования, а также проведены специальные исследования по хлорированию отдельных минералов нефелиновых сиенитов. Отдельным направлением работ стало изучение низкотемпературного хлорирования сырья в присутствии серы.

В ходе исследований разработан и изучен двухстадийный процесс хлорирования нефелиновых сиенитов. На первом этапе осуществляется обезвоживание сырья, после чего проводится хлорирование алюминиевых компонентов. Особое внимание уделено хлорированию нефелиновых сиенитов Турпийского месторождения газообразным хлором в присутствии углеродного восстановителя.

Экспериментальным путем установлены оптимальные параметры процесса: температурный диапазон 800-850°C, продолжительность обработки 1.5-2 часа, соотношение компонентов (нефелин:уголь) = 1:1. При соблюдении указанных условий достигается: максимальное извлечение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (98.8%), а также селективное хлорирование оксидов железа, калия и натрия, протекающее с более высокой скоростью.

Сотрудниками Института химии им. В.И. Никитина НАНТ проведены комплексные исследования процессов хлорирования нефелиновых сиенитов с использованием различных восстановителей, включая природный газ, стебли хлопчатника и смесь хлора с хлоридом серы.

Наибольшую эффективность показал процесс с природным газом, при котором полное вскрытие нефелинового сиенита месторождения Турпи достигается при температуре 850°C, расходе газа 120 мл/мин и продолжительности обработки 2 часа. На основе этих исследований разработан инновационный двухстадийный метод, включающий стадию науглероживания сырья природным газом при 600-850°C с образованием углеродного слоя (0,1-1,0% от массы) и последующее хлорирование газообразным хлором при 400-850°C для селективного удаления железосодержащих примесей.

Особый вклад в исследование внесли работы Х.С. Сафиева и его коллег, которые детально изучили хлорирование отдельных минеральных компонентов нефелиновых сиенитов. Установлено, что канкринит, биотит и амфибол хлорируются при относительно низких температурах (400-600°C), тогда как полевые шпаты (микроклин и альбит), обладающие более жесткой кристаллической структурой, требуют более высоких температур (700-850°C) для начала реакции. При 950°C степень извлечения основных компонентов из полевых шпатов составляет:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 78-80%,  $\text{Na}_2\text{O}$  - 80-83%,  $\text{K}_2\text{O}$  - 60-63%.

Эти результаты имеют принципиальное значение для разработки технологий комплексной переработки минерального сырья, позволяя оптимизировать параметры процессов извлечения ценных компонентов и



создавать ресурсосберегающие производства для максимально полного использования нефелиновых сиенитов Таджикистана.

Нами изучена термическая устойчивость минеральных руд Таджикистана, содержащих бор, алюминий и железо. Показаны пути получения глинозёма и оксида железа из алюмосодержащих руд спеканием с  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2$ .

Исходя из получения исходных хлоридов  $\text{BCl}_3$  и  $\text{AlCl}_3$ , показано получение энергоёмких веществ щелочных металлов для водородной энергетики.

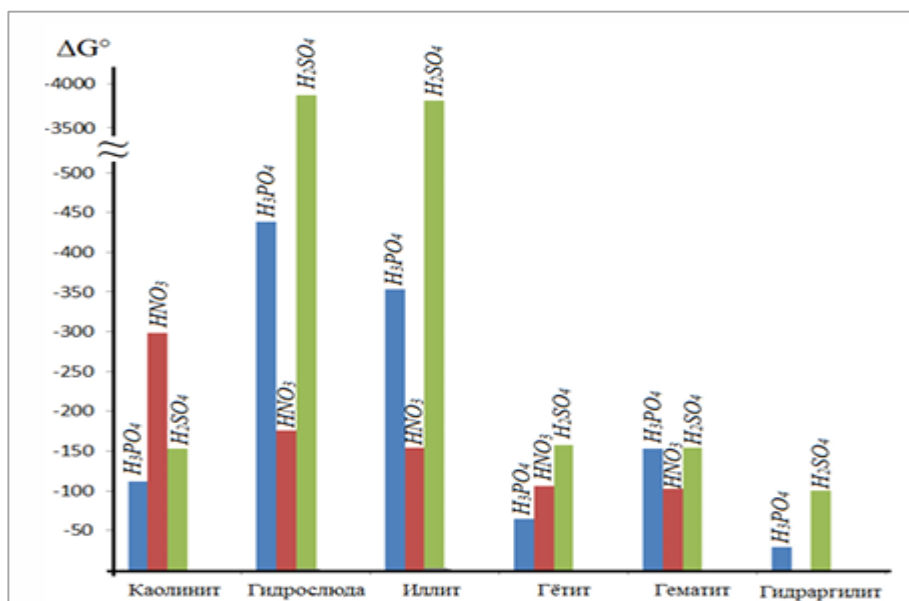
Опубликованы ряд работ по химической безопасности при получении борных продуктов спекательным методом. Результаты работ по хлорированию алюмосиликатных руд обобщены нами в монографии.

В рамках сравнительного анализа методов переработки алюмосиликатного сырья проведено комплексное исследование кислотного разложения нефелиновых сиенитов месторождения Турпи. Работа включает термодинамическую оценку процессов разложения различными кислотами с акцентом на сернокислотную переработку предварительно спечённого с  $\text{NaCl}$  сырья.

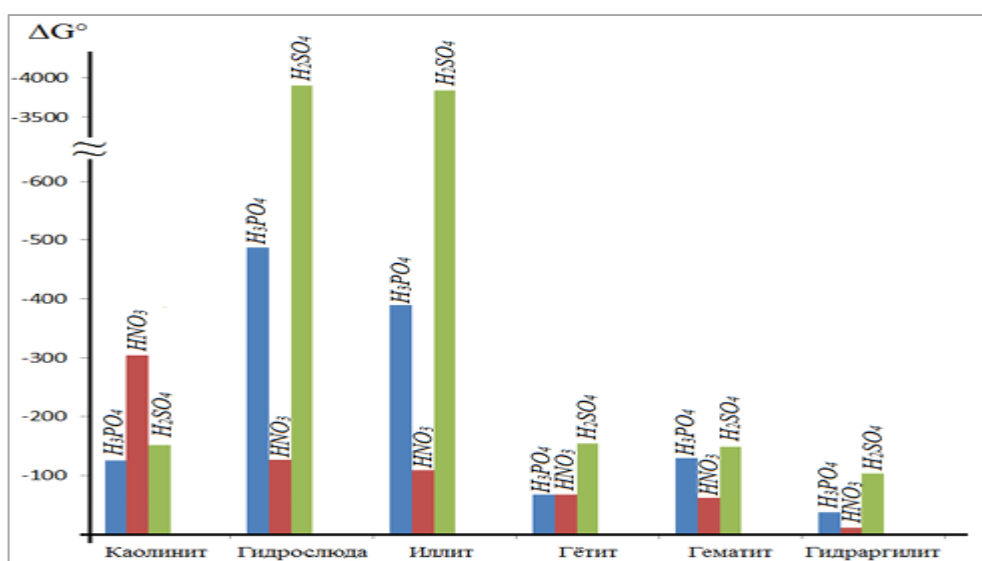
Экспериментальные исследования сернокислотного разложения в температурном диапазоне 298-371 К (25-98°C) выявили существенную зависимость скорости процесса от температуры. При температурах ниже оптимального диапазона наблюдается значительное замедление кинетики химических реакций, что подтверждается термодинамическими расчетами. Особое внимание уделено процессам, протекающим при спекании сырья с хлоридом натрия перед кислотной обработкой, что позволяет существенно повысить степень извлечения ценных компонентов.

Нами анализирована также термодинамическая оценка разложения каолиновых глин месторождения Чашма-Санг кислотами. На рисунках 4.1 и 4.2 представлены результаты термодинамического анализа разложения алюмосиликатных руд при стандартных условиях.

В ряде работ нами проводился ДТА боросодержащих минералов, как реагентов для защиты от нейтронов, а также показано получение жидкого стекла из глинозёмсодержащих руд.



**Рисунок 4.1.** – Сравнительная термодинамическая стабильность минералов алюмосиликатной руды в стандартных условиях



**Рисунок 4.2.** – Сравнительная термодинамическая стабильность минералов алюмосиликатной руды при  $T=371^{\circ}C$

Анализ второй главы диссертации показывает, что анализ боро- и алюмосиликатных руд проводился такими физико-химическими методами, как РФА и ДТА. Эти методы широко используются для изучения свойств

минерального сырья и показывают наличие фаз и различных минералов в его составе.

В ходе исследований был тщательно изучен химический и минералогический состав боро- и глинозёмсодержащего сырья, включая особенности структурно-морфологических характеристик рудных компонентов.

Анализ химического состава боро- и глинозёмсодержащего сырья показал, что в них содержание ангидрида бора более 10%, глинозёма от 20 до 30%, и для их переработки предпочтителен хлорный метод.

В работе дана характеристика реагентов, которые используются при переработке алюмосодержащих руд.

Представлен расчёт материального баланса разложения аргиллитов и нефелиновых сиенитов. Материальный баланс является важным фактором для технологического процесса, который показывает, какое количество сырья и промежуточных продуктов необходимы для разложения сырья.

Для того чтобы ответить на вопрос – будут ли протекать химические реакции с участием хлора, дана термодинамическая оценка хлорного разложения боро- и алюмосиликатных руд.

Анализ изменения энергии Гиббса от температуры для боросодержащих и алюмосодержащих руд при разложении хлором показал, что во всех случаях реакции протекают в нужном направлении.

#### **4.2. Хлорное разложения боро- и алюмосиликатных руд**

В диссертации приводятся результаты хлорного разложения боро- и алюмосиликатных руд.

Ценными результатами является изучение хлорирования отдельных минералов боросиликатных руд, которые проводились впервые. Изучены зависимости степени извлечения ценного реагента  $\text{BCl}_3$  из минералов данбурита и датолита. Хлорирование минерала данбурита начинается при  $400^\circ\text{C}$  и при  $850^\circ\text{C}$  степень извлечения оксида бора достигает 92%. Для

минерала датолита хлорирование начинается при 450°C и при 950°C степень извлечения составляет 85%.

Разработана инновационная схема переработки боросодержащих минералов с использованием хлорных технологий, включающая следующие ключевые стадии: подготовка сырья, хлорирующий обжиг, улавливание и очистка продуктов. Схема адаптирована для промышленной реализации с учетом особенностей минерального состава месторождения Ак-Архар.

В данной главе изучено хлорирование минерала данбурита с  $\text{CaCl}_2$  и сравнительный анализ спекания с другими реагентами. Обсуждается спекание борного сырья с натрий- и кальцийсодержащими реагентами.

В работе приведены результаты получения борогидрида лития из продуктов хлорирования борного сырья, то есть с использованием  $\text{BCl}_3$ . Представлена общая принципиальная технологическая схема получения трёххлористого бора с последующим получением борогидрида лития.

Отдельный подраздел главы 3 посвящён хлорированию алюмосиликатных руд. Представлено низкотемпературное хлорирование сиаллитов. Получен хлорид железа и показано, что при низкотемпературном хлорировании получать соединения алюминия не эффективно.

На основании проведенных исследований разработана комплексная технология хлорирования каолиновых глин месторождения Зидды, включающая ряд последовательных стадий.

Сравнительный анализ показал преимущества хлорного метода перед кислотными способами переработки: для каолинов Зидды достигается извлечение алюминия 92-95% при селективности  $\text{Al/Fe}$  8-10 и снижении энергозатрат на 25-30%, тогда как для нефелиновых сиенитов извлечение алюминия составляет 88-90% с возможностью попутного получения хлоридов щелочных металлов. Разработанная универсальная технологическая схема включает модуль подготовки сырья, реактор хлорирования с кипящим слоем, систему многоступенчатой конденсации и узел регенерации хлора, что обеспечивает возможность комплексной

переработки низкосортного алюмосиликатного сырья с получением высококачественных продуктов.

Получен алюмогидрид лития, где в качестве исходного реагента использован эфират хлористого алюминия, полученного из глинозёмсодержащего сырья.

## ВЫВОДЫ

Физико-химическими методами анализа определены химический и минералогический состав боро- и алюмосиликатных руд Таджикистана. Выявлено, что основными составляющими минералами являются датолит, данбурит, каолинит, кварц, полевой шпат, биотит и др. [1-А, 7-А, 9-А, 18-А, 21-А.].

Изучена термодинамика процесса хлорирования боро- и алюмосиликатных руд и получения хлоридов бора и алюминия, также проведён стехиометрический расчёт переработки борного сырья кислотой и расчёт используемых реагентов при разложении нефелиновых сиенитов с хлоридом натрия [1-А, 2-А, 3-А, 4-А, 5-А, 7-А, 8-А, 9-А, 13-А, 15-А, 16-А, 18-А, 19-А, 22-А, 24-А, 25-А, 28-А.].

Показано, что данбурит в борных рудах хлорируется легче и быстрее, чем датолит, из-за различий в их кристаллической структуре. Данбурит имеет более рыхлую решетку, что облегчает доступ хлора, тогда как плотная структура датолита затрудняет процесс [1-А, 4-А, 5-А, 20-А, 29-А, 30-А.].

Изучено хлорирование минерала данбурита спеканием с хлоридом кальция и дан сравнительный анализ спекания с другими реагентами, такими как  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . [1-А, 4-А, 5-А, 7-А, 8-А, 9-А, 10-А, 17-А, 29-А, 30-А.].

Проведено низкотемпературное хлорирование сиаллитов и показано, что низкотемпературное хлорирование эффективно для выделения хлорида железа, но не подходит для получения  $\text{AlCl}_3$  из-за разной реакционной способности оксидов [4-А, 5-А, 7-А, 8-А, 9-А, 18-А, 24-А.].

Разработана технология спекания руд с  $\text{CaCl}_2$  с последующей кислотной обработкой, обеспечивающая извлечение:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 98.7% и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 99.1%. Метод отличается высокой эффективностью и селективностью [1-А, 2-А, 4-А, 5-А, 6-А, 7-А, 8-А, 9-А, 11-А, 12-А, 17-А, 18-А, 18-А, 21-А, 23-А, 24-А, 26-А, 28-А.].

***Рекомендации по практическому использованию результатов:***

- разработанные технологические схемы и методологические подходы, ориентированные на переработку боро- и алюмосиликатных минералов Таджикистана, рекомендованы к промышленному внедрению с целью получения ценных алюмо- и железосодержащих соединений;

- предложенная технология обеспечивает синтез коагулирующих реагентов, содержащих активные формы алюминия и железа, а также анионные компоненты - хлоридные и сульфатные группы. Такая композиция обеспечивает высокую эффективность реагентов при их применении в процессах очистки природных и сточных вод;

- разработанная схема хлорной переработки боросиликатного сырья позволяет получать стратегически важный химический агент - трихлорид бора ( $\text{BCl}_3$ ), который служит исходным звеном для синтеза широкого спектра борсодержащих соединений, включая борогидриды щелочных металлов;

- в рамках безотходной переработки предусмотрено рациональное использование нерастворимого остатка, образующегося после кислотного разложения. Данный минеральный компонент может быть эффективно интегрирован в состав строительных смесей и материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

1. Сажин, И. П. Развитие в СССР хлорной металлургии редких металлов / И. П. Сажин // Цветные металлы. – 1967. - № 7. - С. 41-49.
2. Уразов, Г. Г. Неорганические хлоропродукты: Труды ТИПХА / Г. Г. Уразов, И. С. Морозов. – М.: Госхимиздат, 1934. - Вып. 20. - С. 4-30.
3. Спицин, В. И. Хлорирование окислов и природных соединений / В. И. Спицин, О. М. Гвоздева. – М.: Институт прикладной минералогии, 1931. - 114 с.
4. Уразов, Г. Г. Метод хлорирования в применении к переработке полезных ископаемых, содержащих редкие элементы / Г. Г. Уразов, И. С. Морозов, М. П. Шманцарь // Журнал неорганической химии. – 1937. - Т. 10. - Вып. 1. - С. 7-12.
5. Серяков, Г. В. Механизм хлорирования двуокиси титана хлором в присутствии углерода / Г. В. Серяков, С. А. Вакс, В. В. Желтова // Журнал неорганической химии. – 1967. - Т. 12. - Вып. 1. - С. 8-13.
6. Eroll, W.I. J. // Chlorine Metallurgy metal Industry. – 1952. - V. 81. - № 13. – P. 15-20.
7. Разработка методов получения чистых соединений ниобия и тантала из продуктов хлорирования рудных концентратов / П. С. Киндяков, А. И. Вайсенберг, Н. М. Якоби, Г. Г. Антонова // Научные труды Гиредмета: Сборник. – 1959. - Т. 1. - С. 599-615.
8. Морозов, И. С. Исследование по хлорированию пятиокиси циркония / И. С. Морозов, Б. Г. Коршунов // Химия редких элементов. – 1955. - Вып. 2. - С. 102-114.
9. Хлорный метод переработки танталовых концентратов / Н. Н. Мурач, А. И. Вайсенберг, И. С. Летц [и др.] // Научные труды Гиредмета: Сборник. – 1959. - Т. 1. - С. 640-647.
10. Слонимский, Б. И. Извлечение и разделение металлов хлорированием: основы металлургии / Б. И. Слонимский. – М.: Металлургиздат, 1961. - Т. 1. - Ч. 2. - 189 с.

11. Уразов, Г. Г. Применение газообразного хлора в металлургии цветных металлов / Г. Г. Уразов, И. С. Морозов. – М.: ГИПХ, 1934. – Вып. 20. – 7-12.
12. Чижиков, Д. М. К вопросу хлорирования титаносодержащих материалов / Д. М. Чижиков, В. Н. Корсунов // Известия АН СССР. Отд. техн. наук. – 1962. – № 5. – С. 74-78.
13. Спицин, В. И. Изучение процесса хлорирования смеси бериллия с углями / В. И. Спицин, Э. Э. Шостак. – М.: Химия редких элементов, 1955. – Вып. 2. – 83 с.
14. Морозов, И. С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов / И. С. Морозов. – М.: Наука, 1966. – 253 с.
15. Морозов, И. С. Термическое и тензиметрическое изучение системы  $\text{NbCl}_5\text{-MnCl}_4\text{-NaCl}$  / И. С. Морозов, В. Г. Коршунов // Журнал неорганической химии. – 1956. – Т. 1. – № 1. – С. 145-158.
16. Кетов, А. Н. Хлорирование оксихлорида ниобия и вторичной двуокиси титана на угольной насадке / А. Н. Кетов, И. М. Колесов // Известия вузов. Увентная металлургия. – 1966. – № . – С. 70-75.
17. Энтальпия образования пентахлорида и пентабромиды тантала / С. А. Щукарев, Е. К. Смирнов, И. В. Василенкова, Л. Н. Ланно // Вестник Ленинградского университета. Серия физ. и хим. – 1950. – Вып. 3. – № 16. – С. 113-119.
18. Морозов, И. С. Свойства соединений, образуемых тетрахлоридом и хлорокисью четырёхвалентного ниобия с хлоридами щелочных металлов и аммония / И. С. Морозов, Н. П. Липатова // Журнал неорганической химии. – 1965. – Т. 11. – Вып. 5. – С. 1018-1024.
19. Фурман, А. А. Основы химии и технологии безводных хлоридов / А. А. Фурман, Б. Г. Рабовский. – М.: Химия, 1970. – 256 с.
20. Фурман, А. А. Неорганические хлориды / А. А. Фурман. – М.: Химия, 1980. – 416 с.



21. Уразов, Г. Г. Переработка лопаритовых концентратов методом хлорирования / Г. Г. Уразов, И. С. Морозов, Т. А. Максимова // Журнал прикладной химии. – 1940. – Т. 13. - № 2. – С. 1760-1769.
22. Бардин, И. П. Металлургия титана / И. П. Бардин, В. А. Резниченко. – М.: АН СССР, 1963. – 200 с.
23. Шарипов, А. Низкотемпературное хлорирование природных, искусственных соединений ниобия и тантала: дис. ... канд. хим. наук / А. Шарипов. – Душанбе, 1984.
24. Тимохина, Н. И. Роль угля в реакциях хлорирования газообразным хлором / Н. И. Тимохина // Бюллетень Среднеазиатского государственного университета. – Ташкент. – 1949. - № 26. - .53-56.
25. Бехтле, Г. А. Хлорирование вольфрамата кальция и вольфрамата железа смесью хлора и хлоридов серы / Г. А. Бехтле. – Сталинабад: Труды АН ТаджССР, Институт химии, 1958. - Т. 34. – Вып. 2. – С. 3-10.
26. Глухов, И. А. Исследование оптимальных условий хлорирования пятиокисей ниобия и тантала / И. А. Глухов, Л. М. Шалухина, А. Шарипов // Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. – 1973. - Т. 50. - № 4. - С. 48-51.
27. Шарипов, А. Ш. Планирование эксперимента при хлорировании лопаритового и пирохлорового концентрата / А. Ш. Шарипов, И. А. Глухов, Л. М. Шалухина // Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. – 1975. - № 1 (55). - С. 72-78.
28. Глухов, И. А. К кинетике низкотемпературного хлорирования пятиокисей ниобия и тантала / И. А. Глухов, Л. М. Шалухина, А. Шарипов // Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. – 1976. - № 4 (62). - С. 95-100.
29. Глухов, И. А. О кинетике восстановительного хлорирования молибдата свинца, молибдата кальция и трёхокси молибдена / И. А. Глухов, Л. М. Шалухина // Доклады АН ТаджССР. – 1969. - Т. 10. - № 3. - С. 37-39.

30. Глухов, И. А. Кинетика хлорирования двуокиси титана и рутила / И. А. Глухов, Л. М. Шалухина // Доклады АН ТаджССР. – 1969. - Т. 12. - № 5. - С. 26-28.
31. Глухов, И. А. О реакции восстановительного хлорирования молибдата свинца и трёхокиси молибдена / И. А. Глухов, Л. М. Шалухина // Доклады АН ТаджССР. – 1961. - Т. 4. - № 4. - С. 19-24.
32. Глухов, И. А. Восстановительное хлорирование пятиокиси ванадия / И. А. Глухов, А. Турсунов // Доклады АН ТаджССР. – 1967. - Т. 10. - № 4. - С. 32-35.
33. Глухов, И. А. Восстановительное хлорирование вольфрамата кальция / И. А. Глухов, Л. М. Шалухина // Доклады АН ТаджССР. – 1960. - Т. 3. № 1. – С. 23-25.
34. Глухов, И. А. К вопросу о механизме хлорирования молибдатов и вольфраматов / И. А. Глухов, Л. М. Шалухина // Доклады АН ТаджССР. – 1963. - Т. 6. - № 1. - С. 3-7.
35. Шалухина, Л. М. К вопросу хлорирования диоксида титана / Л. М. Шалухина, Р. М. Давыдовская, Э. А. Емельянова // Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. – 1962. - № 2 (32). - С. 44-51.
36. Глухов, И. А. Термовесовое изучение реакции хлорирования ильменита / И. А. Глухов, Р. М. Давыдовская, Л. М. Шалухина // Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. – 1969. - № 3 (33). - С. 46-52.
37. Маматов, Э. Д. Хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана в присутствии смеси газообразного хлора и хлоридов серы / Э. Д. Маматов, П. М. Ятимов, У. М. Мирсаидов // В сб.: «Материалы семинаров: «2011 год - Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». - Душанбе, 2011. - С. 62-67.
38. Мирсаидов, У. М. особенности процесса хлорного разложения бор- и алюмосиликатных руд / У. М. Мирсаидов, Э. Д. Маматов, Х. С. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 2013. – 74 с.

39. Мирсаидов, У. Комплексная переработка боратных руд Таджикистана / У. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2011. - № 2. – С 105-109.

40. Норматов, И. Ш. Об особенностях низкотемпературной плазмы в переработке феноло- и борсодержащих минералов / И. Ш. Норматов, У. М. Мирсаидов // Международная конференция «Физика плазмы и плазменная технология». – Минск, 1997. – С. 108.

41. Хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар (Таджикистан) / Н. А. Ашуров, Э. Д. Маматов, А. Курбанов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2009. – Т. 52. - № 2. - С. 116-119.

42. Ятимов, П. М. Хлорирование данбуритового концентрата месторождения Ак-Архар Таджикистана / П. М. Ятимов, Э. Д. Маматов, У. М. Мирсаидов // В сб.: «Материалы семинаров: «2011 год Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». - Душанбе, 2011. - С. 71-73.

43. Процесс хлорирования данбурита с использованием углей Таджикистана / У. М. Мирсаидов, Э. Д. Маматов, У. Х. Усмонова [и др.] // Конференция «Комплексный подход к использованию и переработке угля»: Тезисы докладов. - Душанбе, 2013. - С. 149.

44. Сажин, В. С. Новые гидрохимические способы комплексной переработки алюмосиликатов и высококремнистых бокситов / В. С. Сажин. - М.: Metallurgia, 1988. - 213 с.

45. Комплексное использование сырья и отходов / Б. М. Равич, В. П. Окладников, В. Н. Лыгач [и др.]. - М.: Химия, 1988. - 288 с.

46. Китлер, И. Н. Нефелины — комплексное сырьё алюминиевой промышленности / И. Н. Китлер, Ю. А. Лайнер. - М., 1962. - 237 с.

47. Ни, Л. П. Комбинированные способы переработки низкокачественного алюминиевого сырья / Л. П. Ни, В. Л. Райзман. - Алма-Ата: Наука, 1988. - 256 с.

48. Запольский, А. К. Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья / А. К. Запольский. - Киев: Наукова думка, 1981. - 208 с.
49. Сажин, В. С. Разложение альбита и микроклина в растворах едкого калия / В. С. Сажин, В. Е. Денисович, А. И. Волковская // Украинский химический журнал. - 1965. - № 6. - С. 564-567.
50. Исследование минералогического состава бокситов высокопольского месторождения и их шламов после сернокислотного выщелачивания / А. С. Плыгунов, А. К. Запольский, Х. Сафиев, А. И. Волковская // Украинский химический журнал. - 1976. - Т. 42. - Вып. 5. - С. 485-493.
51. Коннов, Л. П. Нефелиновое сырьё Средней Азии: Нефелиновое сырьё / Л. П. Коннов. - М.: Наука, 1978. - С. 110-115.
52. Основные направления научно-исследовательских работ в производстве глинозёма и алюминия за рубежом / В. А. Резниченко, Б. А. Симановский [и др.]. - М., 1974. - 275 с.
53. Мирзоев, Б. Хлорное и кислотное разложение нефелиновых сиенитов: автореф. дис. ...канд. хим. наук / Б. Мирзоев. - Душанбе, 1994. - 28 с.
54. 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.
55. 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.
56. Селективное хлорирование бокситов смесью хлора и четырёххлористого кремния / А. Н. Зотикова, В. Г. Винкельберг, Л. М.

Павлова, К. П. Лиенина // Производство магнезии. - Л.: ВАМИ. - 1979. - № 104. - С. 62-64.

57. Ступина, А. М. Исследование хлорирования гранулированного глинозёмсодержащего сырья / А. М. Ступина, В. И. Муклиев, А. Б. Безукладников // Цветные металлы. - 1982. - № 6. - С. 62-65.

58. 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.

59. Исследование экибастузской золы и подготовка её к хлорированию / Н. А. Байтенов, Г. В. Мурзаева, М. Д. Кожназарова, В. И. Антонюк // Комплексное использование минерального сырья. - 1981. - № 8. - С. 28-31.

60. 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. 15-61.

61. 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.

62. Landsberg, A. Aluminum recovery from domestic clay / A. Landsberg // Mining Technol. and Polycy. Issues Sess.pap. mining conv. a new mining Congr. phoenix, Sept. 24-26, 1984.

63. А. с. № 1081124 (СССР). Способ очистки алюминиевых руд от железа / М. Д. Кантемиров, В. С. Коган, А. С. Басов, О. В. Эстерло. - Оpubл. в Б.И., 1984, № 11.

64. Хлорирование нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикской ССР / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А. К. Запольский, У. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья. - Алма-Ата. - 1986. - № 8. - С. 40-42.

65. Азизов, Б. С. Термодинамический анализ процесса хлорирования оксидов, входящих в состав нефелиновых сиенитов

месторождения Турпи / Б. С. Азизов, Х. Сафиев, Б. Мирзоев // XVII Научно-отчётная конференция преподавателей: Тезисы докладов. - Душанбе, 1989. - С. 64.

66. Мирзоев, Б. Термодинамический анализ процесса хлорирования минералов, входящих в состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, Б. С. Азизов // Известия АН Республики Таджикистан. - 1992. - № 1. - С. 64-66.

67. Мирсаидов, У. М. Особенности процесса хлорного разложения бор- и алюмосиликатных руд / У. М. Мирсаидов, Э. Д. Маматов, Х. С. Сафиев. - Душанбе: Дониш, 2013. - 78 с.

68. А. с. № 1521718 (СССР). Способ очистки низкокачественного глинозёмсодержащего сырья от железа / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, А. К. Запольский, У. Мирсаидов. - Оpubл. в Б.И., 1989, № 42.

69. Очистка нефелиновых сиенитов от железа термообработкой его газообразным хлором и природным газом / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А. К. Запольский, С. И. Ильина // Информационный листок ТаджикНИИНТИ, № 90-211, 1990, сер. 61.01.91.

70. А. с. № 1668300 (СССР). Способ переработки низкокачественного глинозёмсодержащего сырья / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А. К. Запольский, У. Мирсаидов. - Оpubл. в Б.И., 1991, № 29.

71. Мирзоев, Б. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов Таджикистана / Б. Мирзоев, Х. Сафиев // Конференция молодых учёных АН ТаджССР. - Душанбе, 1987. - С. 21.

72. Мирзоев, Б. Применение кинетического уравнения Дроздова-Ротиняна для процесса хлорирования алюминийсодержащего сырья / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, Б. С. Азизов // XVII Научно-отчётная конференция преподавателей: Тезисы докладов. - Душанбе, 1989. - С. 77.

73. 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.

74. Сафиев, Х. Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, К. Рахимов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим. и геол. наук. - 1995. - № 3. - С. 69-71.

75. Сафиев, Х. Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турин / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, У. Мирсаидов // Научная конференция, посвящённая памяти акад. И. У. Нуманова: Тезисы докладов. - Душанбе, 1994. - С. 31.

76. Изучение процессов хлорирования нефелинов / А. Шарипов, Х. Сафиев, Ибраим Сори Я., И. Сохибов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 1994. - Т. 37. - № 7-8. - С. 20-23.

77. Х. Хлорирование нефелиновых сиенитов в присутствии серы / Х. Сафиев, А. Шарипов, Ибраим Сори Я., И. Сохибов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 1994. - Т. 37. - № 7-8. - С. 16-20.

78. Мирсаидов, У. М. Комплексная переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья / У. М. Мирсаидов, Х. С. Сафиев. - Душанбе, 1998. - 238 с.

79. Хлорирование нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикской ССР / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А. К. Запольский, У. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья. - Алма-Ата. – 1986. - № 8. – С. 40-42.

80. Мирзоев, Б. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов Таджикистана / Б. Мирзоев, Х. Сафиев // Конференция молодых учёных АН ТаджССР: Тезисы докладов. - Душанбе, 1987. - С. 21-22.

81. Азизов, Б. С. Термодинамический анализ процессов хлорирования оксидов, входящих в состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Б. С. Азизов, Х. Сафиев, Б. Мирзоев // XVII научная конференция преподавателей ТПИ: Тезисы докладов. - Душанбе, 1989. - С. 64.

82. Мирзоев, Б. Применение кинетического уравнения Дроздова-Ротиняна для процесса хлорирования алюминийсодержащего сырья / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, Б. С. Азизов // XVII научная конференция преподавателей ТПИ: Тезисы докладов. - Душанбе, 1989. - С. 77.

83. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, А. К. Запольский, У. Мирсаидов // Доклады АН ТаджССР. - 1989. - Т. 32. - № 8. - С. 536-540.

84. Мирзоев, Б. Термодинамический анализ процесса хлорирования минералов, входящих в состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Б. Мирзоев, Б. С. Азизов, Х. Сафиев // Известия АН ТаджССР. Серия физ.-мат., хим. и геол. наук. - 1992. - № 1. - С. 64-68.

85. Шарипов, А. Исследование процессов хлорирования нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / А. Шарипов, Х. Сафиев, М. А. Сатторова // В сб.: Координационные соединения и аспекты их применения. - Душанбе, 1993. - С. 117-121.

86. Сафиев, Х. С. Физико-химические основы комплексной переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Х. С. Сафиев. - Душанбе, 1997. - 50 с.

87. А. с. № 1521718 (СССР). Способ очистки низкокачественного глинозёмсодержащего сырья от железа / Х.Сафиев, Б. Мирзоев, А. К.Запольский, У. Мирсаидов. - Оpubл. в Б.И., 1989, № 42.

88. Очистка нефелиновых сиенитов от железа термообработкой его газообразным хлором и природным газом / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А. К. Запольский, С. И. Ильина // Информационный листок ТаджикНИИНТИ, №90-211, 1990, сер. 61.01.91.

89. А. с. № 1668300 (СССР). Способ переработки низкокачественного глинозёмсодержащего сырья / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А. К. Запольский, У. Мирсаидов. - Оpubл. в Б.И., 1991, № 29.



90. Мирзоев, Б. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов Таджикистана / Б. Мирзоев, Х. Сафиев // Конференция молодых учёных АН ТаджССР. - Душанбе, 1987. С. 21.
91. Наумчик, А. Н. Производство глинозёма: Учебное пособие / А. Н. Наумчик, О. А. Дубовиков. – Л.: ЛГИ, 1987. – 99 с.
92. Сафиев, Х. Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, К. Рахимов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим. и геол. наук. – 1995. - № 3. - С. 69-71.
93. Сафиев, Х. Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, У. Мирсаидов // Научная конференция, посвящённая памяти акад. И. У. Нуманова: Тезисы докладов. - Душанбе, 1994. – С. 31.
94. А. с. № 1161467 (СССР) / Л. Г. Ромианов, Г. О. Малыбаева, С. С. Нуркеев. - Оpubл. в Б.И., 1985, № 22.
95. Маматов, Э. Д. Переработка каолиновых глин и сиаллитов хлорным методом: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Э. Д. Маматов. - Душанбе, 2002. - 19 с.
96. Расулов, Д. Д. Кислотное и хлорное разложение аргиллитов Таджикистана: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Д. Д. Расулов. - Душанбе, 2009. - 27 с.
97. 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.
98. Маматов, Э. Д. Кинетика обезжелезования сиаллитов Зидды / Э. Д. Маматов, Х. Э. Бобоев, Х. С. Сафиев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2000. - Т. 43. - № 1-2. - С. 19-22.
99. Двухстадийное хлорирование сиаллитов Зидды / Э. Д. Маматов, Х. Э. Бобоев, Х. С. Сафиев, У. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2000. - Т. 43. - № 1-2. - С. 23-26.

100. Маматов, Э. Д. Хлорирование сиаллитов месторождения Зидды / Э. Д. Маматов, Х. Э. Бобоев, У. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2000. - Т. 43. - № 1-2. - С. 27-30.
101. Маматов, Э. Д. Кинетика хлорирования глинозёма / Э. Д. Маматов, Х. Э. Бобоев, У. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2001. - Т. 44. - № 1-2. - С. 85-87.
102. Хлорирование аргиллитов месторождения Чашма-Санг (Таджикистан) / Д. Д. Расулов, Э. Д. Маматов, А. С. Курбонов, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. - Т. 51. - № 10. - С. 754.
103. Пат. № 546278 (Германия). Получение глинозёма из сиаллитов / В. Гюртлер. - Оpubл. в Пат. бюро Германии. 31.12.1930.
104. 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.
105. Назаров, Ш. Б. Исследование селективных методов разложения высококремнистых алюминиевых руд минеральными кислотами: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Ш. Б. Назаров. - Душанбе, 2003. – 53 с.
106. О применении отходов хлорида калий и абгазной 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.
107. Термообработка и солянокислотное разложение каолинсодержащего сырья Зиддинского месторождения / Х. Э. Бобоев, Х. Сафиев, Д. Р. Рузиев, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1995. – Т. 38. - № 3-4. – С. 41-45.
108. Извлечение глинозёма из алюмосиликатных руд Таджикистана солянокислым разложением / У. М. Мирсаидов, Д. Х. Мирзоев, Ш. Д. Отаев [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2019. - № 2 (175). - С. 67-70.

109. Спекание каолиновых глин с хлоридом кальция // Д. Х. Мирзоев, С. М. Гафорзода, Ш. Д. Отаев [и др.] // XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан». - Душанбе, 2019. - С. 22-23.

110. Изучение особенностей разложения бор- и алюмосиликатных руд с  $\text{CaCl}_2$  / Ш. Б. Назаров, А. М. Баротов, А. С. Курбонов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2017. - № 2 (167). - С. 95-100.

111. Отаев, Ш. Д. Физико-химические основы переработки аргиллитов и каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Республики Таджикистан кислотными и спекательными методами: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Ш. Д. Отаев. - Душанбе, 2021. - 24 с.

112. Водно-солянокислотное выщелачивание зелёных глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана с предварительным спеканием с хлористым кальцием / Д. Х. Мирзоев, С. М. Гафорзода, Ш. Д. Отаев, Ш. Б. Назаров // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2018. - № 2 (171). - С. 77-79.

113. Маматов, Э. Д. Спекание алюмосиликатных руд - сиаллитов в присутствии хлорида натрия / Э. Д. Маматов, А. П. Тагоев, А. Назаров // XIII Нумановские чтения «Достижение химической науки за 25 лет государственной независимости Республики Таджикистан». – Душанбе, 2016. - С. 106-108.

114. Спекательные методы переработки боросиликатных руд Таджикистана / У. М. Мирсаидов, А. С. Курбонов, Ф. А. Назаров, М. М. Тагоев. – Душанбе: Дониш, 2020. – 124 с.

115. Назаров, Ш. Б. Высокотемпературная переработка боросиликатной руды с сульфатом натрия / Ш. Б. Назаров, М. М. Тагоев, У. М. Мирсаидов // Вестник Таджикского национального университета. – 2019. - № 1. – С. 250-257.

116. Назаров, Ф. А. Переработка боросиликатной руды методом спекания / Ф. А. Назаров, А. С. Курбонов, А. М. Баротов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. – Т. 60. - № 7-8. – С. 329-332.

117. Мирзоев, Д. Х. Физико-химические основы сернокислотного разложения аргиллитов и каолиновых глин Таджикистана: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Д. Х. Мирзоев. – Душанбе, 2007. - 24 с.

118. Каюмов, А. М. Физико-химические основы разложения алюмосиликатных руд аргиллитов и зелёных глин месторождения Чашма-Санг Республики Таджикистан соляной и азотной кислотами: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. М. Каюмов. – Душанбе, 2018. - 26 с.

119. Отаев, Ш. Д. Физико-химические основы переработки аргиллитов и каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Республики Таджикистан кислотными и спекательными методами: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Ш. Д. Отаев. – Душанбе, 2020. - 26 с.

120. Аъзамов, Ш. О. Физико-химические основы переработки аргиллитов Зидды и каолиновых (зелёных) глин месторождения Чашма-Санг Республики Таджикистан кислотами и спеканием с NaCl: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Ш. О. Аъзамов. – Душанбе, 2021. - 22 с.

121. Джамолов, Н. М. Физико-химические основы кислотного разложения алюмосиликатных руд Таджикистана: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н. М. Джамолов. – Душанбе, 2023. - 26 с.

122. Разложение концентрата боросиликатной руды методом спекания с хлоридом кальция / А. С. Курбонов, А. М. Баротов, Ф. А. Назаров, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2016. - Т. 59. - № 1-2. - С. 53-56.

123. Немодрук, А. А. Аналитическая химия бора / А. А. Немодрук, З. К. Королева. – М.: Наука, 1964.

124. Пршбил, Р. Комплексоны в химическом анализе / Р. Пршбил. – М.: Иностранная литература, 1960.

125. Бабко, А. К. Количественный анализ / А. К. Бабко, И. В. Пятницкий. – М.: Высшая школа, 1962. – 508 с.

126. Крешков, А. П. Основы аналитической химии. – Т. 2 / А. П. Крешков. – М.: Химия, 1971. – 456 с.

127. Полуэктов, Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени / Н. С. Полуэктов. – М.: Химия, 1967.

128. Полуэктов, Н. С. Экспрессные методы анализа при помощи фотометрии пламени в цветной металлургии / Н. С. Полуэктов. – М.: Металлургиздат, 1958. – 71 с.

129. Мирсаидов, У. М. Комплексная переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья / У. М. Мирсаидов, Х. С. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 1998. – 238 с.

**Список научных публикаций соискателя учёной степени по теме  
диссертации:**

***Монографии:***

1-А. **Исоев, А. М.** Хлорное разложение алюмосиликатных руд Таджикистана / Д. Х. Мирзоев, **А. М. Исоев (А. М. Исозода)**, М. М. Тагоев, И. М. Рахимов, У. М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2023. – 70 с.

***Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК  
при Президенте Республики Таджикистан:***

2-А. **Исоев, А. М.** Термическая устойчивость минеральных руд Таджикистана, содержащих бор, алюминий и железо / М. М. Тагоев, **А. М. Исоев**, К. И. Нёматуллоев, С. К. Кодирзода, С. М. Досаев / Доклады НАН Таджикистана. – 2022. – Т. 65. № 11-12. – С. 768-774.

3-А. **Исоев, А. М.** Особенности хлорирования отдельных минералов боросиликатных руд / А. М. Исоев, М. М. Тагоев, П. М. Ятимов, А. С. Курбонов, Р. С. Ёрмадов // Доклады НАН Таджикистана. – 2022. – Т. 65. № 11-12. – С. 775-779.

4-А. **Исоев, А. М.** Хлорное разложение алюмосиликатных руд Таджикистана / А. М. Исоев // Доклады НАН Таджикистана. – 2023. – Т. 66. № 1-2. – С. 93-96.

5-А. **Исоев, А. М.** Хлорное разложение алюмосиликатных руд Таджикистана / М. М. Тагоев, А. М. Неъматуллоев, **А. М. Исоев**, Т. Б. Холматов, Д. Х. Мирзоев // Известия НАН Таджикистана. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2023. - № 3 (192). – С. 80-84.

6-А. **Исоев, А. М.** Термодинамическая оценка процессов разложения каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана минеральными кислотами и уксусной кислотой / И. М. Рахимов, Д. Х. Мирзоев, Т. Б. Холматов, **А. М. Исоев**, М. М. Тагоев // Известия НАН Таджикистана. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2024. - № 1 (194). – С. 81-85.

7-А. **Исоев, А. М.** Термодинамический анализ процессов, протекающих при разложении нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикистана с предварительным спеканием с хлоридом натрия / Д. Х. Мирзоев, **А. М. Исозода**, Х. Р. Рахмонов, И. М. Рахимов, У. Мирсаидов // Известия НАН Таджикистана. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2024. - № 4 (197). – С. 130-136.

8-А. **Исоев, А. М.** Сернокислотное разложение нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикистана с предварительным спеканием с хлоридом натрия / Д. Х. Мирзоев, Х. Р. Рахмонов, **А. М. Исозода**, И. М. Рахимов // Доклады НАН Таджикистана. – 2025. – Т. 68. № 1. – С. 64-68.

9-А. **Исоев, А. М.** Стехиометрический расчёт и разработка принципиальной технологической схемы переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикистана при разложении серной кислотой с предварительным спеканием с хлоридом натрия / Д. Х. Мирзоев, Х. Р. Рахмонов, **А. М. Исозода**, И. М. Рахимов, У. Х. Усмонова // Известия НАН Таджикистана. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2025. - № 1 (198). – С. 93-98.

**Статьи, опубликованные в материалах научных конференций,  
симпозиумов и семинаров:**

10-А. **Исоев, А. М.** Термическая устойчивость бор- и алюмосиликатных руд / Т. Б. Холматов, Д. Эшов, А. С. Давлатов, **А. М. Исоев**, К. И. Ньматуллоев // Республиканская научно-практическая конференция «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа», посвящённая 65-летию кафедры «Общая и неорганическая химия» и памяти заслуженного деятеля науки и техники Таджикистана, доктора химических наук, профессора Лутфулло Солиева. – Душанбе, 2023. – С. 67-73.

11-А. **Исоев, А. М.** Физико-химические основы получения энергоёмких веществ на основе бора для водородной энергетики / У. М. Мирсаидов, **А. М. Исозода**, Ф. А. Назаров // Международная научно-практическая конференция, посвящённая 75-летию Таджикского национального университета и Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы). – Душанбе, ТНУ, 2023. – С. 49-54.

12-А. **Исоев, А. М.** Получение жидкого стекла из алюмосиликатных руд / А. М. Исоев, И. М. Рахимов, Т. Б. Холматов, К. И. Ньматуллоев, Д. Х. Мирзоев // Международная научно-практическая конференция «Химическая, биологическая, радиационная и ядерная безопасность: проблемы и решения», посвящённая 20-летию образования Агентства по ХБРЯ безопасности НАН Таджикистана. – Гулистан, Таджикистан, 2023. – С. 136-138.

13-А. **Исоев, А. М.** Дифференциально-термический анализ борсодержащих минералов, как реагентов для защиты от нейтронов / А. М. Исоев, А. С. Курбонов, Р. С. Ёрматов, Х. Э. Пулатов, А. С. Давлатов // Там же. – С. 150-154.

14-А. **Исоев, А. М.** Синтез материалов для защиты от нейтронов / К. И. Нёматуллоев, А. С. Курбонов, **А. М. Исоев**, А. П. Тагаев, Б. Б. Баротов // Там же. – С. 156-160.

15-А. **Исоев, А. М.** Химическая безопасность при получении борных продуктов спекательным методом / А. С. Давлатов, А. С. Курбонов, Х. Э. Пулатов, **А. М. Исоев**, М. М. Тагоев, И. М. Рахимов // Там же. – С. 165-168.

16-А. **Исоев, А. М.** Химическая безопасность и производство химических веществ в Таджикистане / К. М. Назаров, **А. М. Исоев**, С. Кодирзода, И. М. Рахимов // Там же. – С. 172-174.

17-А. **Исоев, А. М.** Получение алюмогидридов металлов из алюмосиликатных руд / Ф. А. Хамидов, Д. Т. Исозода, **А. М. Исоев**, А. Бадалов, О. А. Азизов // XVIII Нумановские чтения «Развитие современной химии и её теоретические и практические аспекты». – Душанбе, 2023. – С. 39-42.

18-А. **Исоев, А. М.** Получение глинозёма и оксида железа из алюмосиликатных руд спеканием с  $\text{CaCl}_2$  / С. М. Гафорзода, Х. Э. Пулатов, Д. Х. Мирзоев, **А. М. Исоев**, Т. Б. Холматов // Там же. – С. 50-54.

19-А. **Исоев, А. М.** Получение борогидридов металлов для водородной энергетики / Д. Т. Исозода, **А. М. Исоев**, Ф. А. Назаров, Х. А. Хисаайнов, А. Бадалов // Там же. – С. 55-59.

20-А. **Исоев, А. М.** Оценка процессов разложения каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана минеральными кислотами и уксусной кислотой / М. М. Тагоев, И. М. Рахимов, Т. Б. Холматов, **А. М. Исоев**, Д. Х. Мирзоев // Там же. – С. 57-60.

21-А. **Исоев, А. М.** Получение алюмогидридов металлов из алюмосиликатных руд / Ф. А. Хамидов, Д. Т. Исозода, **А. М. Исоев**, А. Бадалов, А. М. Исоев // Там же. – С. 61-64.

22-А. **Исоев, А. М.** Физико-химические основы получения энергоёмких веществ на основе бора для водородной энергетики / У. М. Мирсаидов, Д. Т. Исозода, **А. М. Исоев**, Ф. А. Назаров // Международная



научно-практическая конференция «Современные проблемы физики и химии полимеров», посвящённая 75-летию образования ТНУ и Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы). – Душанбе, 2023. – С. 46-48.

23-А. **Исоев, А. М.** Физико-химические основы получения энергоёмких веществ на основе алюминия / У. М. Мирсаидов, Ф. А. Хамидов, Д. Т. Исозода, **А. М. Исоев**, А. Бадалов // Там же. – С. 48-50.

24-А. **Исоев, А. М.** Хлорное разложение нефелиновых сиенитов / Д. Х. Мирзоев, И. М. Рахимов, **А. М. Исоев**, У. М. Мирсаидов // Международная научно-практическая конференция «Развитие новых направлений в химии и химической технологии», посвящённая памяти академика НАНТ, профессора Хайдара Сайфиева. – Душанбе, 2023. – С. 34-41.

25-А. **Исоев, А. М.** Физико-химические основы получения энергоёмких веществ на основе бора для водородной энергетики / У. М. Мирсаидов, Д. Т. Исозода, **А. М. Исоев**, Ф. А. Назаров // Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы физики конденсированного состояния», посвящённая 75 годовщине основания ТНУ, объявлению 2025 года Годом защиты ледников и 80-летию со дня рождения Заслуженного работника Таджикистана, обладателя премии Международного Евразийского патентного Бюро и премии НАНТ имени С. Умарова, члена-корреспондента НАНТ, д. ф.-м. н., профессора Шарофидина Туйчиева. – Душанбе, 2023. – С. 72-74.

26-А. **Исоев, А. М.** Сравнительный анализ смешанного коагулянта, полученного из низкокачественного глинозёмсодержащего сырья относительно сульфата алюминия / Д. Х. Мирзоев, И. М. Рахимов, **А. М. Исоев**, Х. Р. Рахмонов // XIX Нумановские чтения «Развитие фундаментальной и прикладной химии и её вклад в индустриализацию страны». – Душанбе, 2024. – С. 38-41.

27-А. **Исоев, А. М.** Термическое разложение тетра- и гексаалюмината стронция / Д. Т. Исозода, А. Бадалов, У. М. Мирсаидов, А. М. Исоев // Вестник Института энергетики Таджикистана «Кушониён». – 2022. - № 3. – С. 5-9.

28-А. **Исоев, А. М.** Кинетика сернокислотного разложения нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикистана, с предварительным спеканием с хлоридом натрия / Д. Х. Мирзоев, **А. М. Исозода**, Х. Р. Рахмонов, И. М. Рахимов // Журнал «Best Research CIS». – Актау. – Казахстан. – 2024. – С. 246-250.

***Патенты и акты внедрения:***

29-А. Малый патент № TJ 1489. Способ получения смешанного коагулянта из низкокачественного глинозёмсодержащего сырья / **А. М. Исозода**, Д. Х. Мирзоев, Т. Б. Холматов, С. М. Гафорзода, К. И. Неъматуллоев, И. М. Рахимов, М. М. Тагоев, У. М. Мирсаидов. – 02.10.2023.

30-А. Акт о внедрении результатов НИР. Способ получения смешанного коагулянта из низкокачественного глинозёмсодержащего сырья **А. М. Исозода**, Д. Х. Мирзоев, Т. Б. Холматов, С. М. Гафорзода, К. И. Неъматуллоев, И. М. Рахимов, М. М. Тагоев, У. М. Мирсаидов. – 26.07.2024.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН		ИДОРАИ ПАТЕНТИ
<b>ШАҲОДАТНОМА</b>		
Шаҳрванд	Исоев А.М.	
Муаллифи ихтирои	<i>Тарзи ҳосил намудани коагулянтҳои омехта аз ишён ҳомии гилҳоқдори пастсифат</i>	
Ба ихтирои нахустпатенти	№ Т.Ҷ. 1489	дода шудааст.
Дорандаи нахустпатент	Институту химии ба номи В.И. Никитина Академияи миллии ҷаҳонӣ Тоҷикистон	
Сарзамин	Ҷумҳурии Тоҷикистон	
Ҳаммуаллиф(он)	Мирзоев Д.Х., Холматов Т.Б., Гафурзода С.М., Ҳегазуплоев К.И., Раҳимов И.М., Тағоев М.М., Мирсаидов У.М.	
Давлатияти ихтирои	02.10.2023	
Тақрихи рузи пешниҳоди ариза	02.10.2023	
Аризаи №	2301883	
Дар Феҳристи давлатии ихтироҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон		
16 апрели	с. 2024	ба қайд гирифта шуд
Нахустпатент		
таъйини дорад аз	2 октябри	с. 2023 то 2 октябри с.2033
Ин шаҳодатнома ҳангоми амали гардоидаи ҳукуку имтиёзҳо, ки барои муаллифони ихтироот ба конуагузории ҷори муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад		
ДИРЕКТОР		Исмонилзода М.





УТВЕРЖДАЮ»

Главный инженер ГУП

«Душанбеводоканал»

Каландаров С.А.

2024г.

### АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательских работ Исоева Акрама Мухибуллоевича, Мирзоева Давлатмурода Хайрулоевича, Холматова Туйчия Бурихоновича, Гаффорзода Сулаймони Мусулмон, Нематуллоева Камарадина Изатуллоевича, Рахимова Илхомиддина Мирзоевича, Тагоева Муродбека Махмадалиевича, Мирсаидова Улмаса на тему: «Опытно-промышленные испытания способа получения смешанного коагулянта из низкокачественного глиноземсодержащего сырья»

Комиссия в составе Начальника департамента по воде ГУП «Душанбеводоканал» Табаров И. - председателя; членов комиссии: начальника лаборатории Н.С. Кароматуллоевой; с другой стороны - зав. Лабораторией «Комплексной переработки минерального сырья и промышленных отходов» Института химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана (НАНТ), к.т.н. И.М. Рахимова; г.н.с., д.х.н., профессор, академик НАНТ, У.М. Мирсаидова, в.н.с., к.т.н. Д.Х.Мирзева, в.н.с., к.х.н. М.М.Тагоева; докторант PhD 2-го курса Института химии им. В.И. Никитина НАНТ К.И.Нематуллоева; докторант PhD 3-го курса Института химии им. В.И. Никитина НАНТ Т.Б. Холматова свидетельствуют о том, что при личном участии авторов научно-исследовательских работ была изучена коагулирующая способность смешанного коагулянта из низкокачественного глиноземсодержащего сырья.

Для изучения процесса коагуляции дозу коагулянта определяли методом пробного коагулирования; до осветления мутность воды составляла  $1025 \text{ мг/дм}^3$ .

Сравнительный анализ коагулирующей способности приведён в таблице. продолжительности 6 мин. Из проведенных исследований видно, что при повышении дозы коагулянта и продолжительности процесса в минутах степень коагуляции увеличивается максимально, так при увеличении дозы коагулянта до  $5 \text{ мг/дм}^3$  и в течение 30 мин остаток взвешенных веществ в воде составляет максимум  $42 \text{ мг/дм}^3$ .

Этот коагулянт эффективен при высокой мутности воды, например, при  $1025 \text{ мг/дм}^3$  необходимая доза коагулянта равна  $19 \text{ мг/дм}^3$  (по  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), который обеспечивает эффективную очистку до 98,6%. Он устраняет тяжелые металлы, позволяет получать максимально чистую воду с минимальным содержанием примесей.

Доза смешанного коагулянта из низкокачественного глиноземсодержащего сырья при очистке воды в 2,5 раза меньше, чем

сульфата алюминия и время коагуляции 30 мин, при температурах 15 -25°С после чего степень очистки составляет 98-98,6%.

Технический результат достигается тем, что в способе получения смешанного коагулянта из глинозёмсодержащего сырья, согласно изобретению, в качестве сырья используются нефелиновые сиениты, каолиновые глины, которые обжигают при температуре 800-1000°С, растворяют в автоклаве в присутствии HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при соотношении Т:Ж=1:2 в течение 1-3 часов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что смешанный коагулянт из низкокачественного глинозёмсодержащего сырья по своему коагулирующему действию превосходит сернокислый алюминий.

### ВЫВОДЫ

На основе опытно-промышленных испытаний, способа получения смешанного коагулянта, получен коагулянт для очистки вод, переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи минеральными кислотами HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, которые одновременно содержат ионы хлора и сульфата.

Как показывает сравнительный анализ коагулирующей способности сернокислого алюминия, и смешанного коагулянта на основе хлоридов алюможелезистого и сульфатов алюможелезистого коагулянта (см. табл.), наиболее эффективными для очистки питьевой воды являются смешанные коагулянты.

Смешанный коагулянт эффективен при высокой мутности, цветности и процесс хлопьеобразования и осаждения коллоидных частиц протекает намного быстрее, чем при использовании сульфата алюминия коагулянта Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Таким образом, видно, что наиболее эффективным из коагулянтов является смешанный коагулянт на основе алюможелезистые хлориды и алюможелезистые сульфаты.

Сравнительный анализ коагулирующей способности сернокислого алюминия (стандартного коагулянта) и смешанного алюмо-железосодержащего коагулянта.

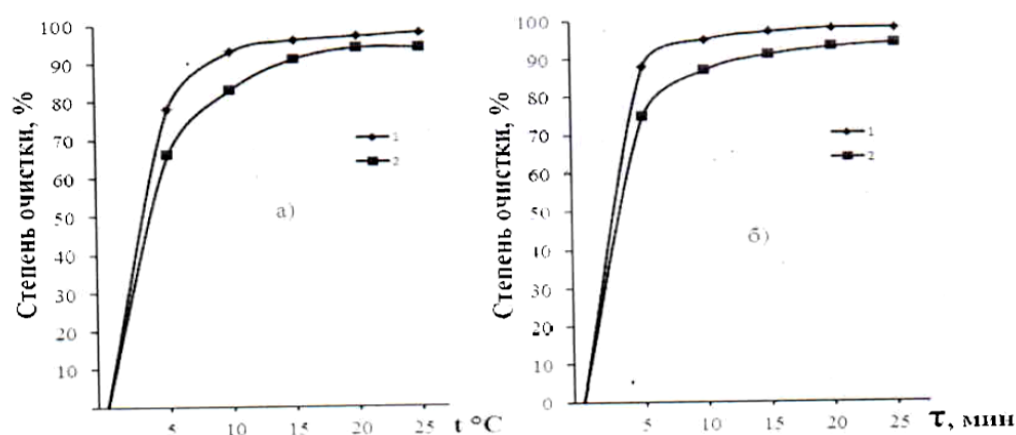
**Таблица**

№	Доза коагулянта, гр/дм <sup>3</sup>		Т, мин	Остаточное содержание в воде взвешенных веществ, мг/ дм <sup>3</sup>	
	Сернокислый алюминий по ГОСТу	Смешанный коагулянт		Сернокислый алюминий по ГОСТу	Смешанный коагулянт
1	1	1	6	28.2	39.3
2	2	2	6	15.8	20.5
3	3	3	6	27.2	15.5
4	4	4	6	22.5	9.0
5	5	5	6	23.9	8.3
6	1	1	12	23.4	35.2
7	2	2	12	10.9	15.5
8	3	3	12	21.5	13.6
9	4	4	12	14.3	6.4

10	5	5	12	15.3	5.9
11	1	1	18	21.5	32.5
12	2	2	18	8.6	14.5
13	3	3	18	19.1	10.0
14	4	4	18	13.4	5.1
15	5	5	18	13.4	5.0
16	1	1	24	19.1	30.6
17	2	2	24	8.1	13.8
18	3	3	24	17.2	8.3
19	4	4	24	12.9	3.8
20	5	5	24	11.95	4.7
21	1	1	30	18.6	29.6
22	2	2	30	7.1	12.2
23	3	3	30	15.3	8.1
24	4	4	30	11.95	3.9
25	5	5	30	11.5	3.4

При увеличении дозы коагулянта от 1 до 5 гр/л содержание взвешенных примесей в воде уменьшается от 39,3 до 8,3 мг/л при продолжительности 6 минут. Из проведённых исследований видно, что при повышении дозы коагулянта и продолжительности процесса степень коагуляции увеличивается максимально. Так, при увеличении дозы коагулянта до 5 гр/л в течение 30 минут остаток взвешенных веществ в воде составлял всего 3,4 мг/л.

Смешанный коагулянт проявляет положительный эффект для вод с высокой мутностью, например, если мутность воды составляет 1025 мг/л и более, для эффективной очистки до 99.2% необходимо дозировать коагулянт в количестве 10-40 мг/л (по  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ ). Смешанный коагулянт способен осаждать тяжёлые металлы, его использование даёт возможность получения максимально чистой воды, в которой содержится минимальное количество примесей, вредных для организма человека.



По результатам исследования делаем вывод, что смешанный коагул наиболее эффективен по сравнению со стандартным сернокислым алюминием, при высокой мутности воды. Он устраняет тяжелые металлы, позволяет получить максимально чистую воду с минимальным содержанием примесей.

Разработаны рекомендации для модернизации схем водоподготовки улучшения реагентной системы на Очистной станции самотечного водопровода ГУЛ «Душанбеводоканал».

Председатель комиссии:

Начальник департамента по воде  
ГУП «Душанбеводоканал»



Табаров И.

Члены комиссии :

начальник лаборатории  
ГУП «Душанбеводоканал»



Кароматуллоева Н.С.

зав лабораторией «КПМС и ПО»  
ИХ им.В.И.Никитина НАНТ



Рахимов И.М.

г.н.с., д.х.н., проф., академик НАНТ,  
ИХ им.В.И.Никитина НАНТ



Мирсаидов У.М.

в.н.с., к.т.н. лабораторией «КПМС и ПО»  
ИХ им.В.И.Никитина НАНТ



Мирзоев Д.Х.

в.н.с., к.х.н. лабораторией «КПМС и ПО»  
ИХ им.В.И.Никитина НАНТ



Табаров И.

докторант PhD 2-курса  
ИХ им.В.И.Никитина НАНТ



Нематуллоев К.И.

соискатель лаборатории «КПМС и ПО»  
ИХ им.В.И.Никитина НАНТ



Исоев А.М.

соискатель лаборатории «КПМС и ПО»  
ИХ им.В.И.Никитина НАНТ

Гаффорзода С.М.

докторант PhD 3-курса  
ИХ им.В.И.Никитина НАНТ



Холматов Т.Б.