

На правах рукописи

**ДЖАМОЛОВ
НУРМУХАМАД МАХМАДЖОНОВИЧ**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КИСЛОТНОГО
РАЗЛОЖЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД
ТАДЖИКИСТАНА**

1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Душанбе – 2023

Работа выполнена в лаборатории «Комплексная переработка минерального сырья и промышленных отходов» ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана».

Научный руководитель: кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории «Комплексная переработка минерального сырья и промышленных отходов» ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана»
Мирзоев Давлатмурод Хайруллоевич

Официальные оппоненты: **Рузиев Джура Рахимназарович** - доктор технических наук, профессор кафедры «Прикладная химия» Таджикского национального университета

Жумаев Маъруфжон Тагоймуродович - кандидат химических наук, доцент кафедры «Общая и неорганическая химия» Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни

Ведущая организация: Таджикский технический университет им. М.С. Осими, кафедра «Общая и неорганическая химия»

Защита состоится «12» июня 2023 года в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета **73.1.002.03** при ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана» по адресу: 734063, Республика Таджикистан г. Душанбе, ул. Айни, 299/2, E-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана» www.chemistry.tj

Автореферат разослан « ____ » _____ 2023 г.

**Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук**

Норова М.Т.

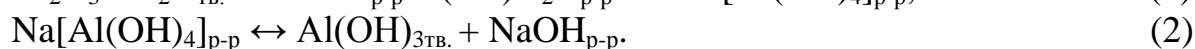
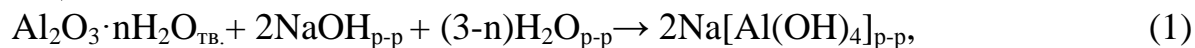
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы работы. Перед экономическим сектором Республики Таджикистан стоит много различных задач, среди которых одной из основных можно назвать оптимизацию деятельности одного из важнейших и крупнейших промышленных предприятий страны – ОАО «Таджикская алюминиевая компания» (ОАО «ТАЛКО»), для чего необходимо обеспечить данное производство глинозёмом из местного сырья. Однако на территории страны нет качественного алюмосодержащего сырья в нужных количествах для обеспечения деятельности ОАО «ТАЛКО», но имеются значительные запасы низкокачественного алюмосодержащего сырья. Исходя из этого, необходимы научно-практические разработки по их комплексной переработке.

Как известно, глинозём в основном получают с использованием метода, разработанного Байером (метод Байера).

Сущностью метода Байера является предварительное измельчение бокситного сырья, его выщелачивание щелочными алюминатными растворами с дальнейшим выделением из этих растворов Al_2O_3 . При этом происходит взаимодействие растворов $NaOH$ с алюмосодержащими минералами бокситного сырья и переход алюминия в раствор с образованием алюмината натрия.

Основными реакциями, лежащими в основе данного метода, являются следующие:



Минералы, входящие в состав боксита (диаспор, бёмит, гиббсит) в щелочных растворах растворяются согласно реакции (1), а реакция (2) характеризует разложение алюминатных растворов высоких концентраций. На разложение бокситов оказывают существенное влияние внешние условия и их химический и минералогический состав, согласно которым разрабатываются варианты схем разложения бокситного сырья.

Сырьевые базы химической, алюминиевой и фарфорово-фаянсовой промышленности будут значительно расширены за счёт введения в производство других видов сырья, в состав которых входит глинозём. Среди таких видов сырья нужно отметить – нефелиновые сиениты, каолиновые, алунитовые, аргиллитовые, бентонитовые руды, глины, низкокачественные бокситные руды, богатые месторождения которых встречаются по всей территории Республики Таджикистан. Эти руды хотя и содержат в своём составе незначительные количества глинозёма, однако являются многокомпонентными, в их составе присутствуют алюминий и ряд других ценных компонентов, которые можно извлекать комплексными методами. Использование для перечисленных руд комплексных методов является целесообразным, позволяя получать различные готовые продукты на основе указанных руд.

Однако для извлечения из указанных руд глинозёма и других полезных составляющих необходимы принципиально новые технологические решения,

направленные на разложение указанных руд с максимальными выходами ценных составляющих.

В настоящее время для переработки высококремнистого алюминиевого сырья разработаны различные методы его переработки, эти руды различными авторами рекомендованы перерабатывать щелочными, кислотными, хлорными, термическими и комбинированными методами.

Низкокачественное алюмосодержащее сырьё часто перерабатывают кислотными методами, используя минеральные кислоты - серную, соляную и азотную, данный метод способствует на этапе обработки этими кислотами довольно легко проводить селективное разделение глинозёма и кремнезёма, то есть можно констатировать, что в данном методе низкокачественное алюминиевое сырьё химически обогащается в процессе кислотной обработки.

Таким образом, актуальной задачей можно назвать разработку эффективных методов для комплексной переработки высококремнистого алюмосодержащего сырья, его вскрытие различными реагентами и извлечение из указанного сырья целого ряда востребованных конечных продуктов.

В настоящей работе обобщаются результаты, полученные при исследовании разложения алюмосодержащих руд Таджикистана и химических процессов, протекающих при разложении минеральными кислотами с предварительным активированием руды.

Степень изученности научной проблемы. Ранее в трудах сотрудников Института химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана всесторонне изучалась переработка местного алюмосодержащего сырья кислотными и хлорными методами. Но, как показал анализ литературных источников по данной проблеме, переработка местного алюмосодержащего сырья кислотными методами, а именно разложением с предварительной активацией сырья различными реагентами, а также разложение сырья смесью минеральных кислот практически не исследована.

Цель исследования - переработка алюмосиликатных руд: нефелиновых сиенитов; каолиновых (зелёных) глин, аргиллитов минеральными кислотами с предварительной активацией руды спеканием, а также разложением руды смесью минеральных кислот.

Предмет исследования. Серно-, соляно-, фосфорно- и азотнокислотная переработка нефелиновых сиенитов, аргиллитов и каолиновых глин месторождений Таджикистана, разложение указанных руд активацией с NaOH с получением востребованных конечных продуктов. Разработка результативных технологических схем, с помощью которых из руд Таджикистана возможно получать оксиды алюминия и оксиды железа.

В исследовании были поставлены **следующие задачи:**

- изучение физико-химических характеристик исходных алюмосодержащих руд в месторождениях Таджикистана – аргиллитовых руд, каолиновых глин и нефелиновых сиенитов;

- изучение термодинамических характеристик для процессов разложения алюмосодержащих руд минеральными кислотами – аргиллитовых руд, каолиновых глин и нефелиновых сиенитов;

- проведение физико-химического анализа аргиллитовых руд, каолиновых глин и нефелиновых сиенитов методами рентгенофазового анализа (РФА);
- изучить сущности кислотных способов разложения аргиллитовых руд, каолиновых глин и нефелиновых сиенитов;
- исследовать кинетические характеристики кислотных способов разложения аргиллитовых руд, каолиновых глин и нефелиновых сиенитов;
- исследовать особенности разложения алюмосодержащего сырья с предварительной активацией сырья спеканием с NaOH, а также разложением сырья смесью минеральных кислот;
- разработка принципиальных технологических схем по переработке алюмосиликатных руд кислотными методами.

Этапы исследования содержат изучение источников литературы, касающихся вопросов по кислотным способам переработки алюмосодержащих руд Таджикистана – нефелиновых сиенитов, аргиллитов, каолиновых глин, цеолитов, разработку новых и усовершенствование известных способов анализа, проведение экспериментальной работы по переработке алюминийсодержащих руд кислотными способами. Также разработку технологических схем по переработке нефелиновых сиенитов, аргиллитов и каолиновых глин месторождений на территории Республики Таджикистан.

Основная информационная и экспериментальная база включала поиск через международные информационные системы исследовательских работ, публикуемых в научных журналах, по близким к нашему диссертационному исследованию тематикам, Особый интерес для диссертационной работы представляли электронные научные материалы, размещённые в сети Интернет. Выполнение работы в основном проводилось на базе лаборатории «Комплексная переработка минерального сырья и промышленных отходов» Института химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана, экспериментальная база которой позволила провести исследование алюминиевых руд и их физико-химических характеристик. Институт имеет оборудование для проведения ДТА и РФА анализов алюмосодержащих руд, с помощью которого проводилась разработка эффективных методов по переработке алюмосодержащих руд – нефелиновых сиенитов, аргиллитов и каолиновых глин месторождений Таджикистана.

Достоверность диссертационных результатов доказывается проведением параллельных экспериментов и химических анализов нескольких образцов каждого вида исследуемых руд, которые контролировались физико-химическими методами анализа и показали идентичные результаты.

Научная новизна исследования:

- определены механизмы, согласно которым протекают химические процессы при кислотном разложении алюминиевого сырья;
- определены механизмы, согласно которым протекают процессы активации алюминиевого сырья при использовании натрийсодержащих реагентов;

- определено влияние температуры, длительности процесса, концентрации минеральных кислот на величины извлечения компонентов из алюмосодержащего сырья;

- разработаны принципиальные технологические схемы для переработки алюминиевого сырья кислотными методами с использованием минеральных кислот.

Теоретическая ценность исследования. Определены механизмы, согласно которым в рудах протекает фосфорно-, соляно-, серно- и азотнокислотное разложение.

Практическая ценность исследования. На основании выполненных исследований проведена разработка эффективной технологии по комплексной переработке алюминиевых руд Республики Таджикистан - аргиллитовых руд, каолиновых глин и нефелиновых сиенитов кислотными методами, с обеспечением максимального выхода востребованных в стране конечных продуктов. Имеется Акт испытания «Способа получения смешанного коагулянта методом кислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг серной кислотой с получением смеси сульфатов алюминия и железа».

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты изучения термодинамических характеристик для разложения алюмосодержащего сырья;

- результаты изучения алюмосодержащего сырья методами РФА;

- результаты исследований переработки низкокачественных алюминиевых руд Республики Таджикистан кислотным разложением;

- результаты изучения кинетики разложения нефелиновых сиенитов, каолиновых глин и аргиллитов кислотными методами;

- разработка принципиальных технологических схем по разложению нефелиновых сиенитов, каолиновых глин и аргиллитов месторождений Таджикистана.

Личный вклад соискателя выражается в самостоятельной постановке ключевых задач исследования, изучении имеющихся источников литературы по тематике, близкой к настоящей диссертационной работы, разработке и коррекции методов для решения поставленных задач, обработке и интерпретации полученных экспериментальных результатов, формировании выводов.

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов. Основные результаты диссертационной работы обсуждались и получили одобрение на конференциях международного и национального уровня, а именно: Республ. науч.-теоретич. конф. «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан», посвящ. 60-летию химического факультета и памяти д.х.н., профессора, академика АН РТ Ишанкула Усмановича Нуманова (Душанбе, Таджикский национальный университет, 2020); Республ. науч.-практич. конф. «Инновационное развитие науки» с участием международных организаций (Душанбе, НАН Таджикистана, 2020); Республ. науч.-практич. конф. «Современное состояние и перспективы

физико-химического анализа”, посвящённой принятию инициативы Основателя мира и национального единства – Лидера нации, Президента Республики Таджикистан уважаемого Эмомали Рахмона о “«Двадцатилетии изучения и развития естественных наук и математики в сфере науки и образования” и памяти д.х.н., профессора Лутфулло Солиева (Душанбе, 2021); XVI Нумановских чтениях «Достижения химической науки за 30 лет государственной независимости Республики Таджикистан, посвящённых 75-летию Института химии имени В.И. Никитина НАН Таджикистана и 40-летию лаборатории «Коррозионностойкие материалы» (Душанбе, НАН Таджикистана, 2021); Республ. науч.-практич. конф. “Современные проблемы развития природоведческих (естественных) наук: перспективы дальнейшего развития” с участием стран СНГ, посвящённой 30-летию государственной независимости Республики Таджикистан и 20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (г.Бохтар, Бохтарский государственный университет им. Н. Хусрава, 2021); V Междунар. науч. конф. “Роль молодых учёных в развитии науки, инноваций и технологий” (Душанбе, НАН Таджикистана, 2021); VI Междунар. науч. конф. “Роль молодых ученых в развитии науки, инноваций и технологий” (Душанбе, НАН Таджикистана, 2022).

Публикации по тематике диссертационной работы. По тематике диссертационного исследования опубликовано 20 работ, в том числе 9 статей в журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, а также 11 тезисов в материалах международных и республиканских конференций. Получен 1 малый патент Республики Таджикистан и 1 акт о внедрении.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа включает три главы, введение, литературный обзор, представляет собой рукопись, изложенную на 152 страницах компьютерного набора, включает 53 рисунков, 24 таблиц и 144 литературных источников и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе рассматривается обзор литературы по переработке алюмосиликатных руд минеральными кислотами. Рассмотрено сернокислотное разложение нефелиновых сиенитов, сиаллитов, аргиллитов, каолиновых глин и цеолитов. Приведены результаты солянокислотного разложения глинозёмсодержащих руд, а также азотно- и фосфорнокислотного разложения низкокачественных алюмосиликатных руд.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРОЦЕССОВ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ РУД МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

Химический анализ алюмосиликатных руд

Для анализа алюмосиликатных руд нами были применены различные методы химического анализа, направленные на определение различных

составляющих руд.

Определение кальция и щелочных металлов. В процессе определения содержания щелочных металлов и кальция был применён метод пламенной фотометрии.

Определение алюминия и железа. Алюминий и железо определяли методом комплексонометрии.

Для определения, титана, магния и др. элементов, которые имеются в составе алюмосиликатных руд, использовали атомно-абсорбционную спектрометрию (АСС).

Характеристики алюмосиликатных руд Таджикистана

В таблице 1 приведён химический состав нефелиновых сиенитов, каолиновых глин и аргиллитов месторождений Турпи, Зидды и Чашма-Санг.

В Таджикистане месторождения, в которых представлены алюмосиликатные руды (нефелиновые сиениты, аргиллитовые руды, каолины и пр.), представлены повсеместно и имеют значительные запасы. Алюмосиликатные руды в каждом из месторождений имеют различную кристаллическую структуры, химические и минералогические составы, которые в первую очередь являются основными показателями каждой руды. Отдельные руды возможно использовать в их первозданном природном виде, а другие руды требуют специального обогащения и переработки.

Таблица 1

Содержание оксидов, входящих в состав алюминиевой руды различных месторождений Таджикистана (в %)

Алюмосиликатные руды	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MgO
Нефелиновые сиениты (м. Турпи)	53.0	22.3	6.4	6.5	6.6	2.5	-	-
Аргиллиты (м. Чашма-Санг)	42.86	31.6	8.74	0.1	2.95	1.0	0.6	1.0
Аргиллиты (м. Зидды)	60.0	19.75	4.99	0.1	1.2	1.0	0.6	1.0
Каолиновые зелёные глины (м. Чашма-Санг)	51.3	20.38	11,97	1.0	2.45	0.5	1.8	1.0
Каолиновые глины (м. Чашма-Санг)	50	24.84	10,98	0.3	2.65	1.0	1.8	1.1

Примечание: м – месторождение.

Методы и методики физико-химических исследований

Основную информацию по термическим характеристикам получают на основании методов термического и рентгенофазового анализа. В работе использовали РФА. Данные РФА алюмосиликатных руд совпадают с литературными источниками.

На рисунках 1-3 приведены РФА нефелиновых сиенитов, каолиновых глин и аргиллитов.

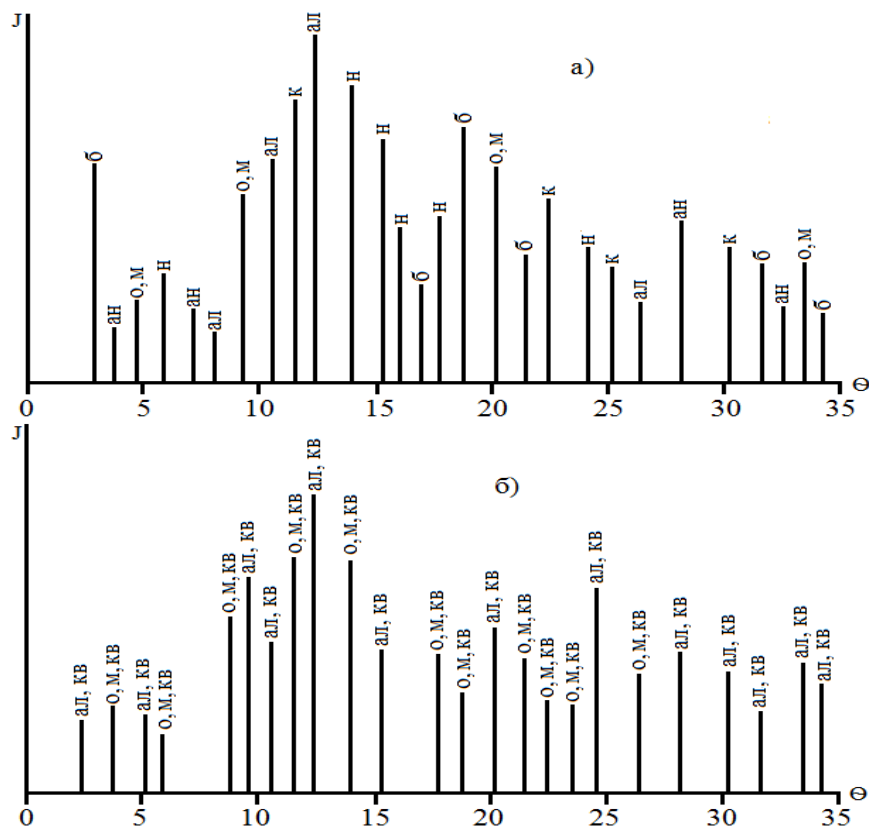


Рисунок 1 - Штрих-диаграмма исходного нефелинового сиенита (а) и полученного после прокалики при 500-600°C остатка после разложения смесью 30% H_3PO_4 и 40% HNO_3 (б) нефелинового сиенита месторождения Турпи: б - биотит; ал - альбит; н - нефелин; к - кальцит; о - ортоклаз; м - микроклин; ан – анортит, кв - кварц.

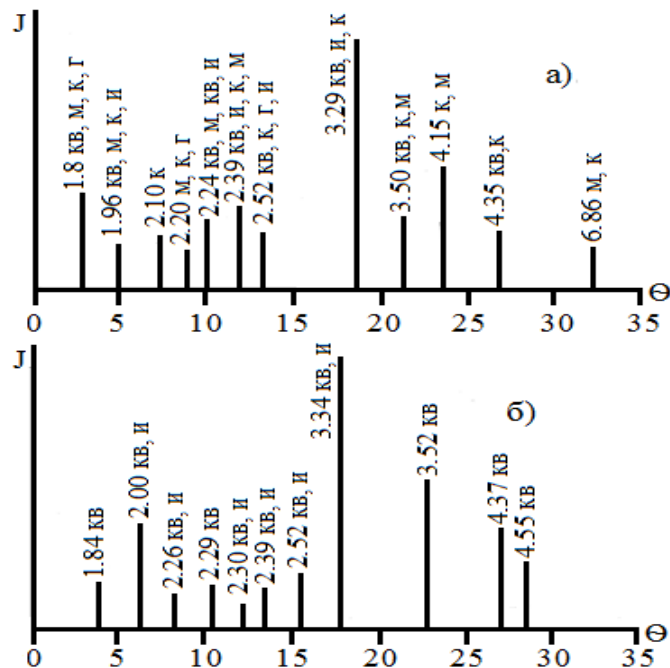


Рисунок 2 - Штрих-диаграмма исходной аргиллитовой руды Чашма-Санг (а) и полученного после прокалики при 500°C остатка (б): г – гематит, м – монтмориллонит, и – иллит, к – каолинит, кв – кварц.

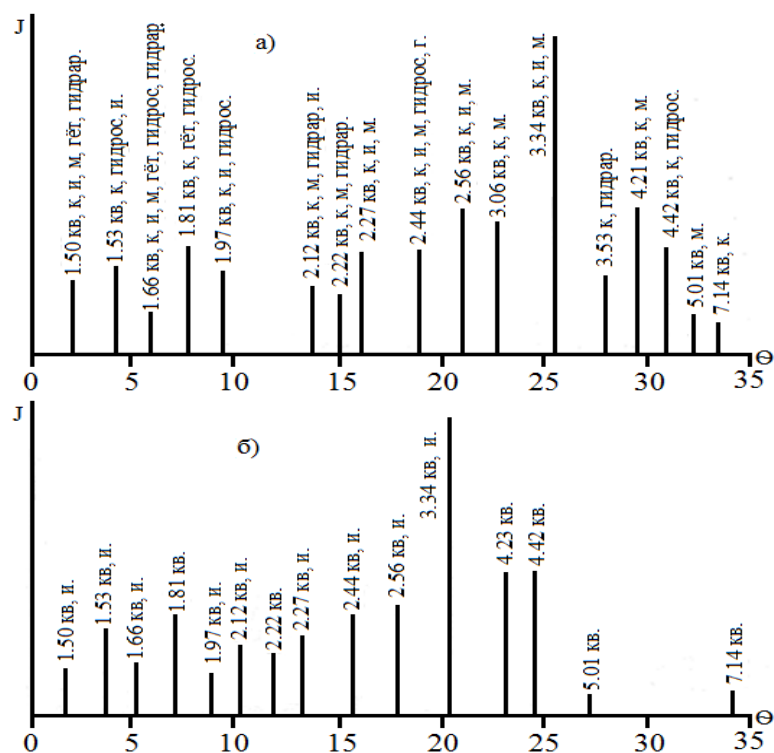


Рисунок 3 - Штрих-диаграмма исходной каолиновой глины Чашма-Санг (а) и остатка после её прокалики при 500°C (б) (гидрос – гидрослюда, г – гематит, гидрар. – гидраргиллит, м – монтмориллонит, кв – кварц; гёт – гётит, и – иллит, к – каолинит).

Термодинамическая оценка процесса разложения алюмосиликатной руды Таджикистана с использованием минеральных кислот

Минеральные кислоты довольно давно и эффективно используют при разложении алюминиевых руд, поскольку они хорошо проявили себя в данных процессах, они доступны, достаточно дешёвы и не загромождают технологические процессы дополнительными стадиями, при их использовании на начальных стадиях разложения можно выделить из продуктивных растворов востребованные целевые продукты.

Нами в данной серии исследований для разложения каолиновой глины с использованием соляной и фосфорной кислот приведена термодинамическая оценка. Установлена возможность протекания процессов с получением соединений алюминия и железа.

Проведено изучение влияния температуры процесса на изменение величин энергии Гиббса для каждого из минералов каолиновой глины, что отражено на рисунке 4. Как можно увидеть из рисунка 4, протекание исследуемых реакций усиливается с увеличением температуры процесса разложения каолиновой глины с использованием H_3PO_4 .

По итогам разложения каолиновой глины с использованием H_3PO_4 можно констатировать, что данное разложение является перспективным при проведении его в диапазонах температур от 298 до 371 К, в результате образуются востребованные ценные продукты

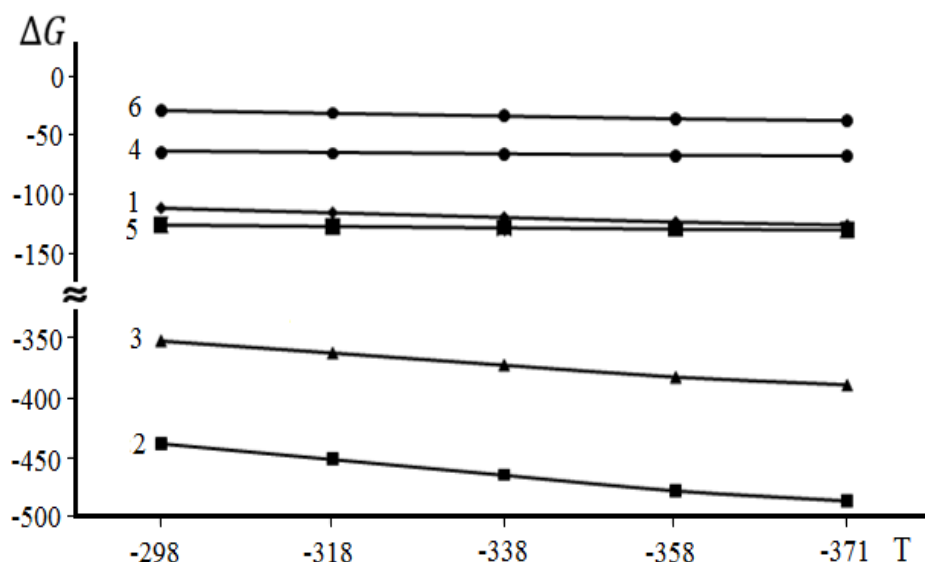


Рисунок 4 – Влияние температуры разложения на изменение величин ΔG при разложении минералов каолиновой глины с использованием H_3PO_4 :
 1 - каолинит, 2 - гидрослюда, 3 - иллит, 4 - гётит, 5 - гематит, 6 – гидраргиллит.

В работе дан термодинамический анализ процессов, протекающих при разложении каолиновых и зелёных глин месторождения Чаша-Санг с участием соляной кислоты. Термодинамическая оценка показывает, что в области температуры 298-371 К разложение каолиновых и зелёных протекает с достаточной скоростью с образованием востребованных ценных продуктов: Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

В работе также дана термодинамическая оценка разложения нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикистана смесью минеральных кислот H_3PO_4 и HNO_3 .

По итогам разложения нефелинового сиенита с использованием смеси кислот $H_3PO_4+HNO_3$ можно констатировать, что данное разложение является перспективным при проведении его в диапазоне температур от 298 до 371 К, в результате образуются востребованные ценные продукты.

КИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД Извлечение глинозёма из алюмосиликатных руд Таджикистана с использованием соляной кислоты

Для руд месторождений Таджикистана изучены их химико-минералогические составы, которые приводятся в разделе 2.2 (таблица 1). Анализ таблицы 1 показал, что в алюмосодержащих рудах имеются достаточные содержания глинозёма (20-31.6%), низкие содержания оксида железа (6.4-12.0%), однако ряд руд, в частности, нефелиновые сиениты в составе содержат помимо Al_2O_3 и Fe_2O_3 также оксиды калия, из которых после их извлечения можно получить калийные удобрения, а также другие оксиды, которые также можно использовать для различных целей.

Для исследования процессов разложения алюмосодержащих руд Таджикистана проведён сравнительный анализ переработки указанных в таблице 2 руд с использованием HCl , результаты данного анализа также

отражены на рисунке 5, в котором разлагались исходные руды, а также на рисунке 6, в котором приведено сравнение извлечения оксидов алюминия и железа из руд, предварительно подвергшихся термической обработке при 900°C. Как можно увидеть из рисунка 5, обработка руд 20% HCl при 95-98°C показывает низкие выходы оксидов, не превышающие 50%, а для руды с предварительной термообработкой эти извлечения значительно выше. При составлении гистограмм (рисунки 5 и 6) использовали также данные других работ.

Таблица 2

Содержания Al_2O_3 и Fe_2O_3 в рудах месторождений Таджикистана после их переработки с использованием HCl

Алюмосиликатная руда	Исходная руда, % извлечения		Разложение после обжига, % извлечения	
	Al_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3
Нефелиновые сиениты (м. Турпи)	48.7	93.0	96.8	99.0
Каолиновые глины (м. Зидды)	10.7	25.1	60.7	47.9
Сиаллит (м. Восточные Зидды)	5.2	98.9	84.1	95.0
Аргиллиты (м. Чашма-Санг)	20	30	96.0	55.0
Аргиллиты (м. Зидды)	18	28	51.0	87.0
Зелёные каолиновые глины (м. Зидды)	15	25	30	45
Каолиновые глины (м. Чашма-Санг)	12	20	22	40

Примечание: м – месторождение.

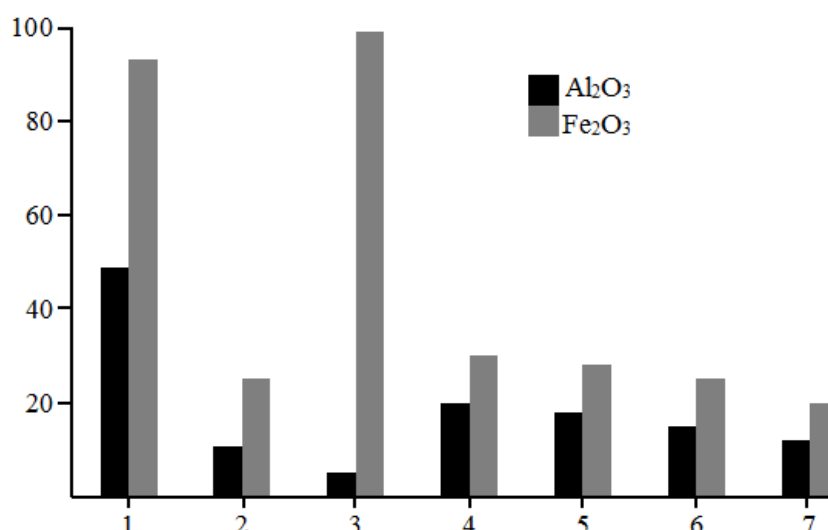


Рисунок 5 - Исходные алюмосиликатные руды без предварительного обжига: 1 - нефелиновые сиениты (м. Турпи), 2 - каолиновые глины (м.Зидды), 3 - сиаллиты (м. Восточные Зидды), 4 - аргиллиты (м. Чашма-Санг), 5 - аргиллиты (м. Зидды), 6 - зелёные каолиновые глины (м. Зидды), 7 - каолиновые глины (м. Чашма-Санг).

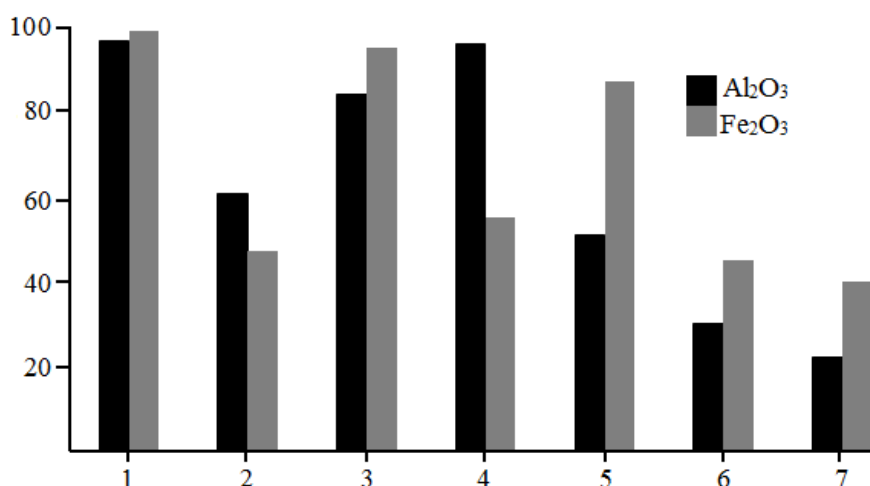


Рисунок 6 - Алумосиликатные руды с предварительным обжигом: 1 - нефелиновые сиениты (м. Турпи), 2 - каолиновые глины (м. Зидды), 3 – сиаллиты (м. Восточные Зидды), 4 - аргиллиты (м. Чашма-Санг), 5 - аргиллиты (м. Зидды), 6 - зелёные каолиновые глины (м. Зидды), 7 - каолиновые глины (м. Чашма-Санг).

После проведения исследований по комплексной переработке алюминиевых руд с использованием HCl разработана комплексная обобщённая технологическая схема (рисунок 7).

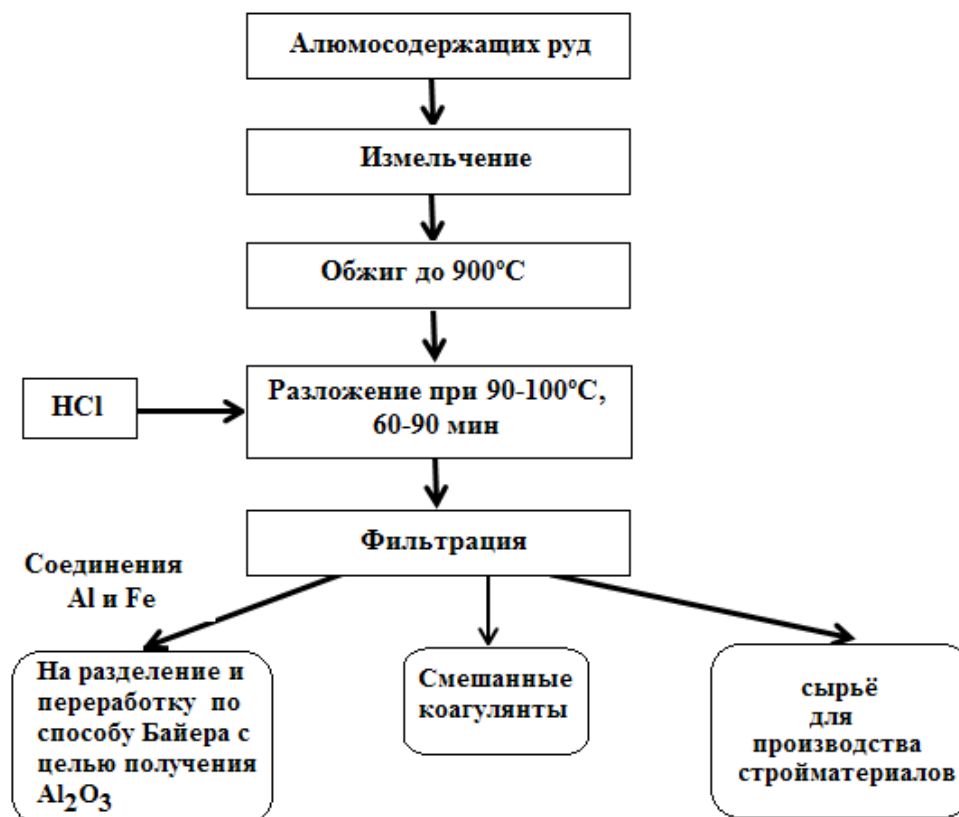


Рисунок 7 - Обобщённая технологическая схема для комплексной переработки алюминиевых руд с использованием HCl.

Соответственно, алюмосодержащие руды возможно эффективно перерабатывать с использованием HCl, наиболее эффективным для данной переработки является предварительная термообработка руды с дальнейшей её обработкой 20% HCl при температуре не выше 100°C с получением глинозёма и целого комплекса востребованных ценных продуктов и материалов.

Технологические аспекты переработки алюмосиликатных руд серной кислотой

Как видно из диаграмм, представленных на рисунках 8 и 9, предварительная термообработка руд оказывает значительное влияние на извлечение компонентов из руд, при этом максимальные извлечения компонентов - Al_2O_3 и Fe_2O_3 отмечаются для каолиновой глины и аргиллитовой руды Чашма-Санг.

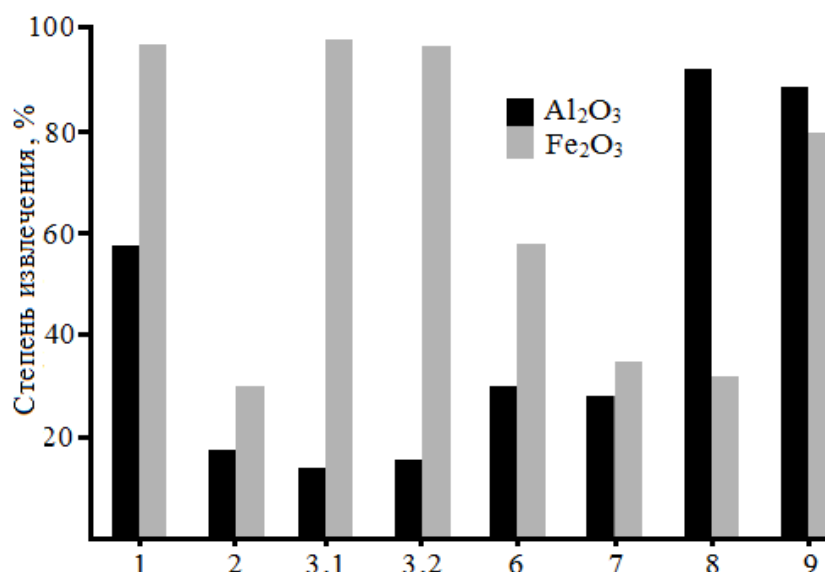


Рисунок 8 - Степень извлечения оксидов алюминия и железа из необожженных алюмосиликатных руд (1 - нефелиновые сиениты (м. Турпи), 2 - каолиновые глины (м. Зидды), 3.1 - (м. Миёнаду), 3.2 - (м. Восточные Зидды), 6 - зелёные каолиновые глины (м. Чашма-Санг), 7 - каолиновые глины (м. Чашма-Санг), 8 - цеолиты, 9 - бентониты (м. Шаршар).

Как известно, сиаллитовые руды, являющиеся одними из основных типов каолинсодержащего сырья, в своём составе имеют значительные содержания железа, что затрудняет их использование для производства фаянсовых и фарфоровых изделий. Из рисунков 8 и 9 можно увидеть, что при переработке данного типа сырья в нём отмечается полное обезжелезивание под воздействием серной кислоты, следовательно, из сиаллитовых руд можно получать в качестве побочных продуктов сырьё для фаянсово-фарфоровых производств. Кроме того, из рисунка 8 можно сделать заключение, что бентонитовые глины и цеолитовые руды не нуждаются в предварительной термообработке, из них даже в исходном виде после сернокислотной обработки извлекается свыше 89% глинозёма.

На основании полученных оптимальных параметров предлагается разработанная схема по комплексному разложению аргиллитовой руды Чашма-Санг с использованием минеральных кислот, которая схематически приводится на рисунке 10.

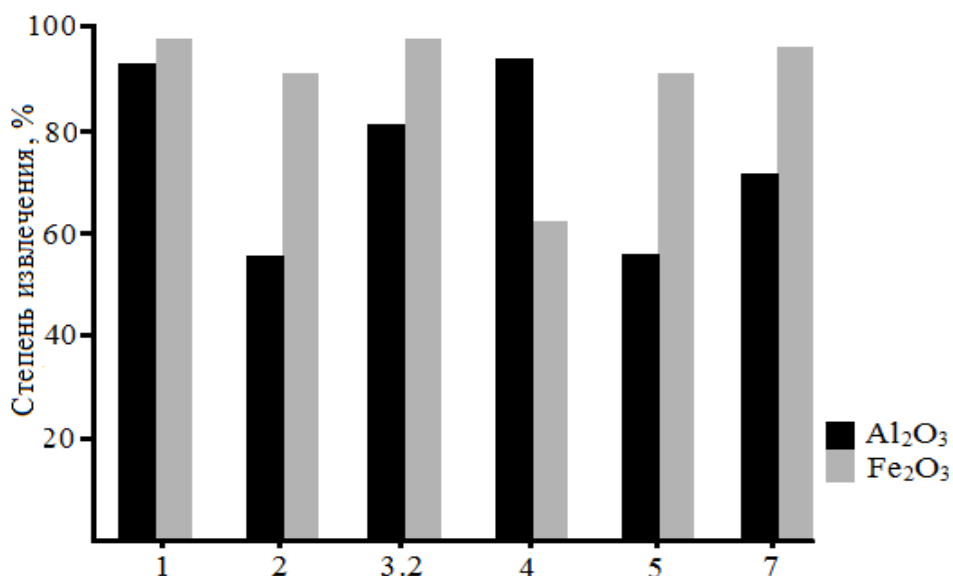


Рисунок 9 - Степень извлечения оксидов алюминия и железа из обожженных алюмосиликатных руд (1- нефелиновые сиениты (м. Турпи), 2 - каолиновые глины (м. Зидды), 3.2 - (м. Восточные Зидды), 4 - аргиллиты (м. Чашма-Санг), 5 - аргиллиты (м. Зидды), 7 - каолиновые глины (м. Чашма-Санг).

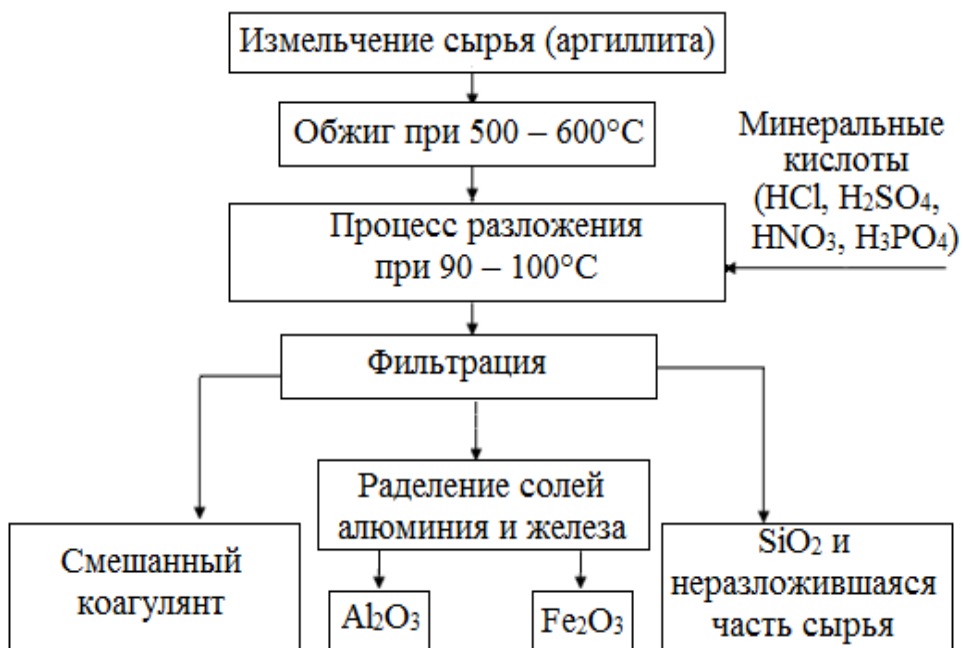


Рисунок 10 - Схема для комплексного разложения аргиллитовой руды Чашма-Санг с использованием минеральных кислот.

Разложение зелёных глин серной кислотой с предварительной активацией NaOH

Как показал анализ данного разложения, серная кислота оказывает большое влияние на извлечение из зелёной глины оксидов. Были проведены опыты по активации данного сырья с использованием NaOH, но без участия H_2SO_4 со следующими условиями: предварительная термообработка в течение 1 ч при $800-850^\circ C$, обработка водой – при этом отмечено очень низкое извлечение Al_2O_3 , всего 10-12%, а Fe_2O_3 в раствор не извлекался. При этих же условиях разложения, но с введением в него H_2SO_4 извлечение оксидов алюминия значительно увеличилось и составило 80-83%, также произошло извлечение из данного сырья оксида железа - 56-57%.

На основании проведённых исследований по переработке зелёной глины Чашма-Санг с использованием H_2SO_4 и предварительной термообработкой NaOH для активации процесса разработана технологическая схема данного процесса (рисунок 11).

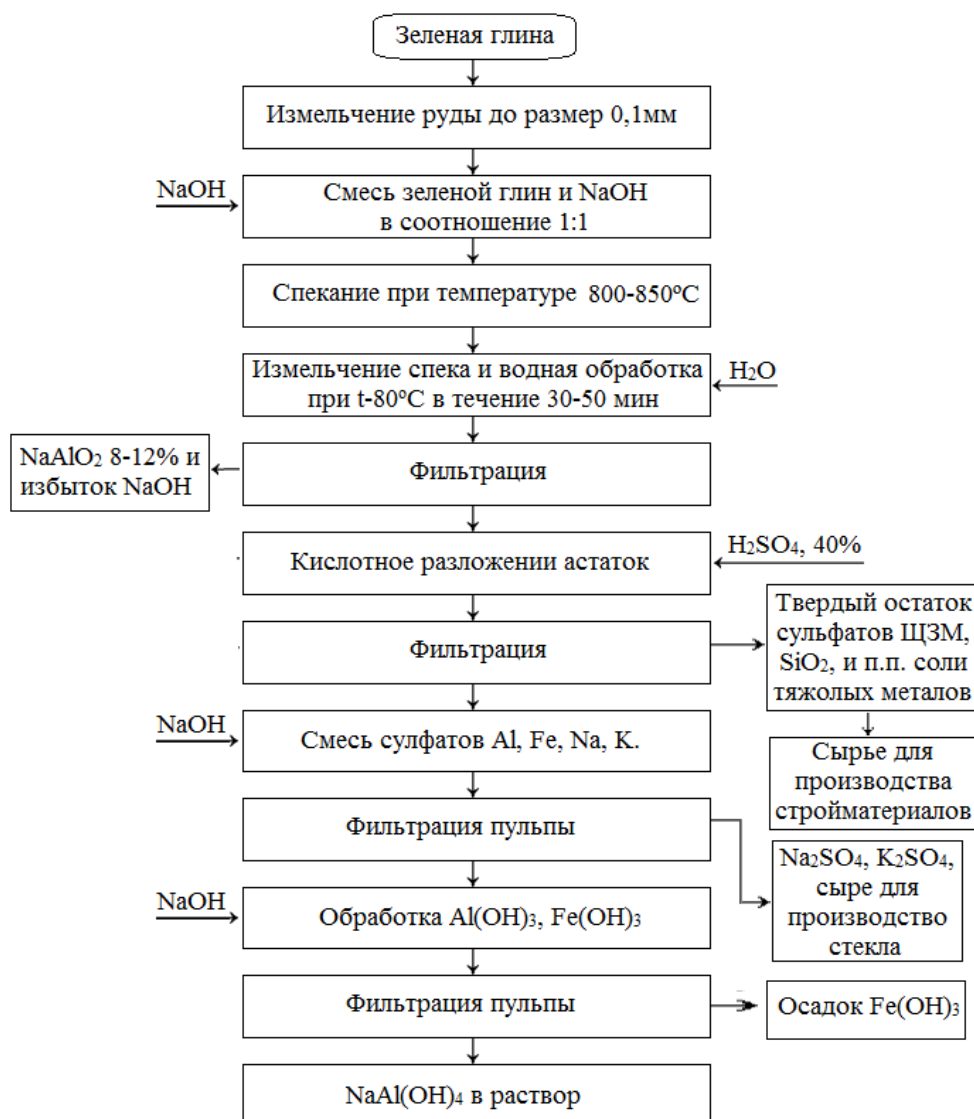


Рисунок 11 – Схема для разложения зелёной глины Чашма-Санг с использованием H_2SO_4 и предварительной термообработкой NaOH для активации процесса.

Кинетические процессы, протекающие при разложении каолиновой глины с использованием HNO_3 и предварительной активацией процесса NaOH

Для разложения каолиновой глины с использованием HNO_3 и предварительной термообработкой NaOH для активации процесса изучены кинетические процессы, протекающие при указанном разложении. Сначала для образцов каолиновой глины проводили термообработку с использованием NaOH в течение 1 ч при $800-850^\circ\text{C}$ с целью активации сырья, затем образцы обрабатывали сначала водой, затем $40\% \text{HNO}_3$ и устанавливали содержания извлечённых из каолиновой глины Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

Кинетические процессы, протекающие при указанном разложении каолиновой глины Чашма-Санг, были исследованы на основании кинетических кривых, которые строились непосредственно для данного процесса и приведены на рисунке 12. Характер кинетических кривых на рисунке 12 подтверждает технологические параметры, ранее определённые опытным путём, на основании этих кривых можно утверждать, что из каолиновой глины при её обработке HNO_3 при 98°C в течение 1 ч максимальное извлечение Al_2O_3 составляет $82-84\%$. Однако, как видно из рисунка 12а и подтверждено опытным путём, при снижении t процесса до 80°C извлечение оксида алюминия также снижается, составляя при этом $76-78\%$, оксида железа – снижается до $45-47\%$.

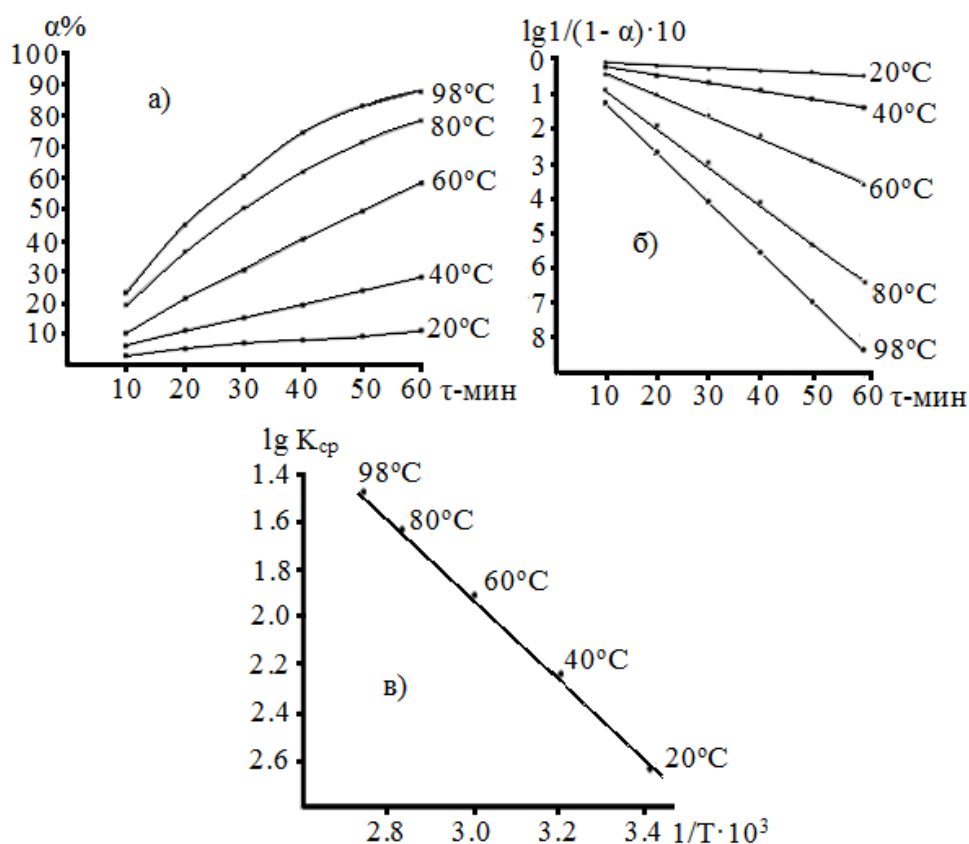


Рисунок 12 - Влияние времени обработки (а), значений $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени обработки (б) и изменений $\lg K_{\text{ср}}$ (в) на извлечение оксида алюминия при переработке каолиновой глины с использованием $40\% \text{HNO}_3$ и предварительной термообработкой NaOH для активации процесса.

Исследованы кинетические процессы при разложении каолиновой глины с использованием 40% HNO_3 и предварительной термообработкой NaOH для активации процесса и определения оптимальных параметров, при которых из указанного сырья извлекаются максимальные содержания Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Полученные экспериментальные данные подтверждают протекание азотнокислотного разложения каолиновой глины руды в смешанной области, ближе к диффузионной, что видно из величин энергий активаций рассматриваемых процессов, которые составили 28.36 и 27.79 кДж/моль для Al_2O_3 и Fe_2O_3 , соответственно.

Разложение аргиллитовой руды Зидды с использованием соляной кислоты и предварительной активацией NaOH

Изучено разложение аргиллитовой руды Зидды соляной кислотой с активацией руды с NaOH . Аргиллиты спекали в течение 1 ч при 800-850°C с NaOH , затем обрабатывали водой - при этом отмечено очень низкое извлечение Al_2O_3 , всего 10-12%, а Fe_2O_3 в раствор не извлекался. При этих же условиях разложения, но с введением в него HCl извлечение оксидов алюминия значительно увеличилось и составило 87-89%, также произошло извлечение из данного сырья оксида железа – 63-65%.

Соответственно, на основании проведённых опытов по разложению аргиллитовой руды Зидды при переработке её HCl кислотой и предварительной термообработкой NaOH для активации процесса, определены и рекомендованы оптимальные параметры её разложения, а именно: предварительная активация в течение 1 ч при 800-850°C с соотношением реагентов (аргиллитовая руда: NaOH), равным 1:1; обработка горячей (80°C) водой в течение 30-50 мин, разложение 20% HCl в течение 50 мин при 98°C, размер фракций руды ниже 0.1 мм, с соблюдением данных параметров из аргиллитовой руды извлечение по Al_2O_3 составило 83%, по Fe_2O_3 – 57%.

Физико-химические основы разложения нефелинового сиенита месторождения Турпи Таджикистана с использованием смеси минеральных кислот

Технологические процессы для указанной переработки разрабатывались с учётом физико-химических характеристик нефелинового сиенита, а также его химического состава и минералогических составляющих (таблица 3).

Определено, что в составе нефелинового сиенита имеются значительные количества глинозёма, также в его состав входят минералы с различными содержаниями Na , K и Fe .

Таблица 3

Химический и минералогический состав нефелиновых сиенитов
месторождения Турпи

Название породы	Содержание компонентов, мас%						
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	п.п.п
Нефелиновые сиениты	22.3	6.4	53.0	6.5	6.6	2.5	2.7
Минералы	Формула					Содержание (мас%)	
Нефелин	(Na,K) ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂					25.5	
Альбит	Na[AlSi ₃ O ₈]					25.8	
Ортоклаз, Микроклин	K[AlSi ₃ O ₈]					35.1	
Биотит	K ₂ O·MgO·(Al,Fe) ₂ O ₃ ·3SiO ₂ ·H ₂ O					6.9	
Анортит	CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂					4.6	
Кальцит	CaCO ₃					2.0	
	Итого:					99.9	

В таблице 4 приведены результаты разложения нефелиновых сиенитов отдельными кислотами и смесью кислот H₃PO₄ и HNO₃.

Таблица 4

Сравнительный анализ разложения нефелинового сиенита различными концентрациями смеси кислот H₃PO₄+HNO₃

Наименование кислоты	Содержание оксидов, %				
	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
HCl - 20%	-	71.8	39.5	98.8	50.8
H ₂ SO ₄ - 50%	-	-	-	65.45	44.6
HNO ₃ - 40%	-	-	-	80.67	40.43
H ₃ PO ₄ - 30%	-	-	-	55.55	43.43
HNO ₃ +H ₃ PO ₄ - смесь 40+30%	-	-	-	83.5	47.51

Как видно из рисунка 13, на нём приводятся результаты, характеризующие влияние времени кислотной обработки H₃PO₄+HNO₃ в диапазоне 10-60 минут на извлечение Al₂O₃ и Fe₂O₃ из нефелинового сиенита.

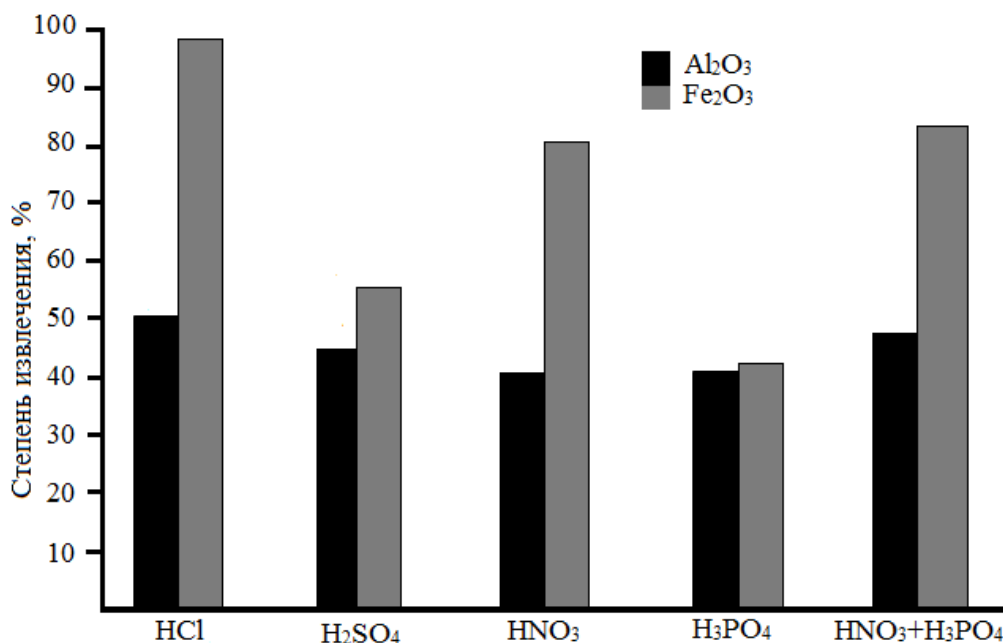


Рисунок 13 - Влияние минеральных кислот и смеси $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{HNO}_3$ на извлечение из нефелинового сиенита оксидов Al и Fe.

Показано увеличение процентного извлечения из нефелинового сиенита оксидов при предварительной термообработке, использование смеси кислот $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{HNO}_3$ также увеличивает выход оксидов по сравнению с выходами оксидов при обработке нефелинового сиенита отдельными кислотами, исключение составило разложение с использованием HCl.

Рекомендованы следующие условия разложения нефелиновых сиенитов месторождения Турпи. Обжиг при температуре 500-600°C, продолжительность обжига 1 час, температура кислотного разложения со смешанными кислотами 98°C, продолжительность обработки 1 час, концентрация кислот: фосфорная - 30%, азотная - 40%, и размер частиц 0,1 мм. При этих условиях извлечение Al_2O_3 составляет 47,51%, а Fe_2O_3 - 83,5% (рисунок 14).

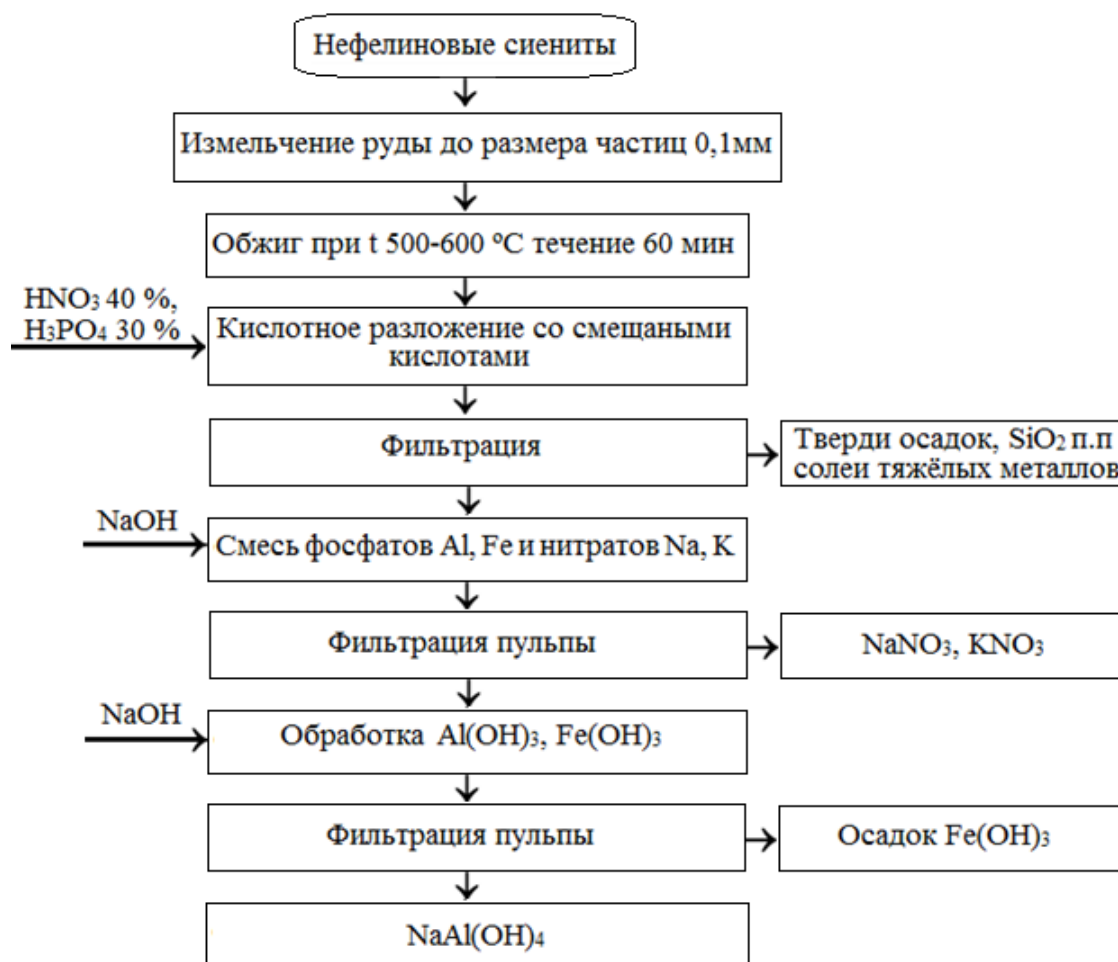


Рисунок 14 - Схема для разложения нефелинового сиенита Турпи с использованием смеси $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ и предварительной термообработкой.

Кинетика разложения нефелиновых сиенитов месторождения Турпи смесью $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$

Для процесса разложения нефелинового сиенита с использованием смеси $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ вычислены величины энергий активации. Соответственно, значения энергии активации составили по оксиду алюминия – 16.12 кДж/моль, по оксиду железа – 23.33 кДж/моль. Рассчитанные величины энергии активации подтверждают, что процесс разложения по оксиду алюминия проходит в диффузионной, ближе к смешанной области, а разложение по оксиду железа проходит в смешанной, ближе к диффузионной области.

Приводятся результаты исследования кинетических процессов при разложении нефелинового сиенита с использованием смеси 30% $\text{H}_3\text{PO}_4 + 40\%$ HNO_3 и предварительной термообработкой, а также по определению оптимальных параметров, при которых из указанного сырья извлекаются максимальные содержания Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Полученные экспериментальные данные подтверждают протекание разложения нефелинового сиенита при его обработке смесью $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ на границе смешанной и диффузионной областей.

Обсуждение результатов

В настоящей работе исследована серно-, соляно-, фосфорно- и азотнокислотная переработка нефелиновых сиенитов, аргиллитов и каолиновых глин месторождений Таджикистана активацией с NaOH с получением ряда ценных компонентов (Al_2O_3 , Fe_2O_3 и др.). Разработаны эффективные технологические схемы получения ценных продуктов.

Достоверность полученных результатов подтверждена проведением параллельных экспериментов и химических анализов нескольких образцов каждого вида исследуемых руд, которые контролировались физико-химическими методами анализа и показали идентичные результаты.

Для переработки алюминиевых руд с использованием минеральных кислот исследованы химические процессы, протекающие при данных разложениях, а также механизмы их протекания, аналогичные исследования проведены и для разложения руд с предварительной активацией с использованием NaOH.

Изучено влияние таких технологических параметров, как температура разложения, время обработки кислотой, концентрация кислоты, на извлечение из состава сырья компонентов, проведена разработка технологических схем, в которых предлагается перерабатывать различные типы алюминиевых руд Таджикистана различными минеральными кислотами.

Изучена активация алюмосиликатных руд: аргиллитов, каолиновых глин и зелёных глин с NaOH.

Отдельные опыты по активации с $CaCl_2$ проведены с каолиновыми глинами (Зидды, Миёнаду, Восточные Зидды) и аргиллитами (Зидды). Выход Al_2O_3 составил ~90%, для Fe_2O_3 - 50% для каолиновых глин.

На рисунке 15 приведены результаты сравнительного анализа извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 из различных руд. Как видно из рисунка 15, степень извлечения полезных компонентов для нефелиновых сиенитов является максимальной. Для каолиновых глин и зелёных каолиновых глин извлечения составили для Al_2O_3 – 90.1 и 87.2%, для Fe_2O_3 – 43.1 и 47.3%, соответственно. Низкие извлечения оксида железа, по-видимому, связаны со специфичностью минералов в каолиновых глинах.

Также разработан карбонатный метод получения жидкого стекла из алюмосиликатных руд. Для получения жидкого стекла из алюмосиликатных руд их подвергают обжигу (700-900°C), затем спёк растворяют в минеральных кислотах (HCl , H_2SO_4), удаляют образовавшиеся соединения железа и алюминия, которые направляют на получение коагулянтов для очистки загрязнённой воды, и осадок обрабатывают карбонатом натрия (сода – Na_2CO_3) при 1000-1300°C. При этом получают так называемую «стеклянную глыбу» при соотношении: SiO_2 – 73-76%, Na_2O – 20-23%, с учетом Na_2O , который содержится в руде.

Содержание оксидов калия и кальция в руде улучшает качество получаемого жидкого стекла.

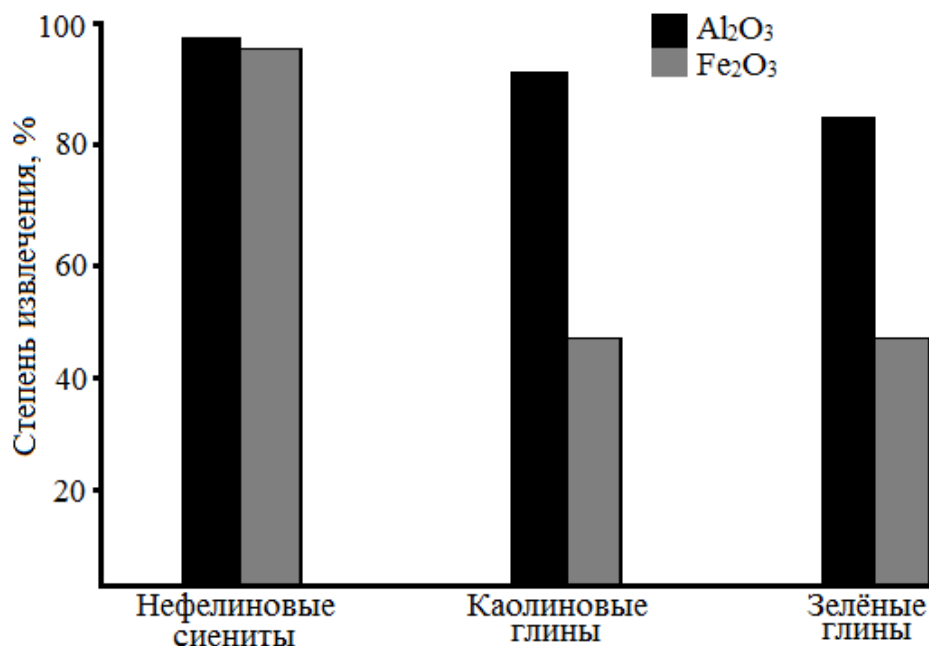


Рисунок 15 - Сравнительный анализ извлечения оксидов из нефелиновых сиенитов, каолиновых и зелёных глин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ (выводы)

Основные научные результаты диссертации:

1. Методами физико-химического анализа (РФА) проведено изучение основных характеристик алюмосиликатных руд Таджикистана. Установлено содержание глинозёма: в нефелиновых сиенитах – 22%, аргиллитах месторождения Чашма-Санг – 31,6%, каолиновой глине Чашма-Санг – 24,8%.
2. Даны термодинамические оценки для разложения различных алюминиевых руд с использованием минеральных кислот с установлением вероятности протекания процессов и образования соединений Al и Fe.
3. Найдены оптимальные параметры разложения аргиллитовой руды месторождения Чашма-Санг с использованием H_3PO_4 : предварительная термическая обработка в течение 1 ч при 550-600°C; разложение в течение 1 ч при 95-98°C 30% H_3PO_4 ; размер фракций руды ниже 0.1 мм, с соблюдением данных параметров из аргиллитовой руды извлечение оксида алюминия составляет 92,0%, оксида железа - 48,0%.
4. Установлены оптимальные параметры выделения полезных компонентов из алюмосиликатных руд разложением серной и соляной кислотами. Оптимальными условиями при солянокислотном разложении алюмосиликатных руд являются: обжиг при 700-900°C, концентрация кислоты 20%, время разложения 1 ч при 98°C, концентрации кислот в пределах 20%. Оптимальными условиями при сернокислотном разложении алюмосиликатных руд являются: обжиг при 700-900°C, концентрация кислоты 40%, время разложения 1 ч при 98°C.
5. Найдены условия активации алюмосиликатных руд с NaOH путём спекания и последующим кислотным разложением сырья и изучена

кинетика азотнокислотного разложения каолиновых глин активацией с гидроксидом натрия.

6. Изучены физико-химические основы переработки нефелиновых сиенитов смесью $H_3PO_4 + HNO_3$. Для данного процесса определены оптимальные технологические параметры протекания процесса и изучено кислотное разложение руды смесью кислот.
7. Разработаны принципиальные технологические схемы для разложения алюминиевых руд кислотными способами, которые состоят из следующих процессов: измельчение, обжиг, разложение при 95-100°C, фильтрация, разделение полезных компонентов.

СПИСОК НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации:

1. Мирсаидов, У.М. Извлечение глинозема из алюмосиликатных руд Таджикистана солянокислотным разложением / У.М. Мирсаидов, Д.Х. Мирзоев, Ш.Д. Отаев, Ш.О. Аъзамов, **Н.М. Джамолов** // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и тех. наук. -2019. - №2(175). –С.65-70.

2. Отаев, Ш.Д. Термодинамический анализ протекающих процессов при разложении каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана фосфорной кислотой // Ш.Д. Отаев, Д.Х. Мирзоев, **Н.М. Джамолов**, А.М. Каюмов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2019. – Т.62. -№11-12. –С.692-695.

3. Мирзоев, Д.Х. Физико-химические основы сернокислотного разложения зелёных глин с предварительным спеканием с гидроксидом натрия / Д.Х. Мирзоев, Ш.О. Аъзамов, **Н.М. Джамолов**, А.М. Каюмов, У.М. Мирсаидов // Известия НАН Таджикистана. Отд. физ.-мат., хим., геол. и тех. наук. -2020. - №2(179). –С.81-88.

4. Отаев, Ш.Д. Кинетика азотнокислотного разложения каолиновых глин с предварительным спеканием с гидроксидом натрия / Ш.Д. Отаев, Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, **Н.М. Джамолов**, У.М. Мирсаидов // Доклады НАН Таджикистана. -2020. –Т.63. -№1-2. –С.98-101.

5. Отаев, Ш.Д. Физико-химические основы переработки каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана спеканием с гидроксидом натрия с последующим азотнокислотным разложением / Ш.Д. Отаев, Д.Х. Мирзоев, **Н.М. Джамолов**, У.М. Мирсаидов // Доклады НАН Таджикистана. -2020. –Т.63. -№3-4. –С.219-224.

6. Мирзоев, Д.Х. Термодинамическая оценка разложения зелёных глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана соляной кислотой / Д.Х. Мирзоев, Ш.О. Аъзамов, **Н.М. Джамолов**, У.М. Мирсаидов // Известия НАН Таджикистана. Отд. физ.-мат., хим., геол. и тех. наук. -2020. -№3(180). –С.170-173.

7. **Джамолов, Н.М.** Кинетические аспекты разложения алюмосиликатных руд Таджикистана минеральными кислотами / Н.М. Джамолов, Д.Х. Мирзоев, М.М. Тагоев, С.М. Гафорзода, У.М. Мирсаидов // Доклады НАН Таджикистана. -2021. –Т.64. -№7-8. –С.438-441.

8. Гафорзода, С.М. Термодинамический анализ протекающих процессов при разложении каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана соляной кислотой / С.М. Гафорзода, Д.Х. Мирзоев, Д.О. Давлатов, **Н.М. Джамолов**, У.М. Мирсаидов // Доклады НАН Таджикистана. -2022. -Т.65. -№1-2. -С.88-91.

9. **Джамолов, Н.М.** Физико-химические основы переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикистана смесью минеральных кислот / Н.М. Джамолов // Известия НАН Таджикистана. Отд. физ.-мат., хим., геол. и тех. наук. -2022. -№2(187). –С.69-76.

**Статьи, опубликованные в материалах научных конференций,
симпозиумов и семинаров:**

10. Мирзоев, Д.Х. Термодинамический анализ протекающих процессов при разложении каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана уксусной кислотой / Д.Х. Мирзоев, Ш.О. Аъзамов, **Н.М. Джамолов**, Ш.Д. Отаев // Республ. науч.-теоретич. конф. «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан», посвящ. 60-летию химического факультета и памяти д.х.н., проф., академика НАН Таджикистана И.У. Нуманова. - Душанбе, ТНУ, 2020. –С.295-297.

11. Мирзоев, Д.Х. Азотнокислотное разложение алюмосиликатных руд Таджикистана / Д.Х. Мирзоев, Ш.Д. Отаев, **Н.М. Джамолов**, А.М. Каюмов // Там же. – С.310-312.

12. Аъзамов, Ш.О. Разработка технологии извлечения глинозёма из алюмосиликатных руд Таджикистана / Ш.О. Аъзамов, **Н.М. Джамолов**, Д.Х. Мирзоев, Р. Акрамзода, У.М. Мирсаидов // Республ. науч.-практич. конф. «Инновационное развитие науки» с участием международных организаций. – Душанбе, НАНТ, 2020. –С.13-15.

13. Кинетические и технологические аспекты процесса фосфорнокислотного разложения обожжённого концентрата боросиликатной руды / Дж.Д. Джураев, А.С. Курбонов, **Н.М. Джамолов**, У.М. Мирсаидов // Там же. - С.55-57.

14. Отаев, Ш.Д. Технологические аспекты переработки алюмосиликатных руд серной кислотой / Ш.Д. Отаев, Д.Х. Мирзоев, Р. Акрамзода, **Н.М. Джамолов**, У.М. Мирсаидов // Там же. - С.126-129.

15. Каюмов, А.М. Свойства нитратных растворов и азотнокислотное разложение алюмосиликатных руд / А.М. Каюмов, Д.Х. Мирзоев, Р. Акрамзода, **Н.М. Джамолов**, М.М. Тагоев, С.Д. Махмаднабиев // Вестник педагогического университета. – Душанбе. -2021. -№1(10-11). –С.119-123.

16. Аъзамов, Ш.О. Физико-химические характеристики железо-сульфатных растворов и кислотное разложение аргиллитов месторождения Зидды / Ш.О.

Аъзамов, Д.Х. Мирзоев, **Н.М. Джамолов**, С.Д. Махмаднабиев, У.М. Мирсаидов // Там же. – С.149-152.

17. Курбонов, А.С. Сравнительная оценка разложения бор- и алюмосиликатных руд фосфорной кислотой / А.С. Курбонов, Дж.Д. Джураев, **Н.М. Джамолов**, А.М. Каюмов, Р. Акрамзода // XVI Нумановские чтения «Достижения химической науки за 30 лет Государственной Независимости Республики Таджикистан», посвящ. 75-летию Института химии имени В.И. Никитина и 40-летию лаборатории «Коррозионостойкие материалы». - Душанбе, Институт химии НАН Таджикистана, 2021. –С.53-56.

18. **Джамолов, Н.М.** Переработка нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикистана смесью минеральных кислот / Н.М. Джамолов, Д.Х. Мирзоев, М.М. Тагоев, А.М. Каюмов // Там же. - С. 57-60.

19. Курбонов, А.С. Разложения бор- и алюмосиликатных руд фосфорной кислотой / А.С. Курбонов, Дж.Х. Джураев, **Н.М. Джамолов**, Р. Акрамзода, С.М. Ходжаев // Республ. науч.-практич. конф. «Современные проблемы развития природоведческих (естественных) наук: перспективы дальнейшего развития» (с участием СНГ), посвящ. 30-летию Государственной Независимости Республики Таджикистан и «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования». - Бохтар, Таджикистан, 2021. –С.18-21.

20. Мирзоев, Д.Х. Сернокислотное разложения зелёных глин спеканием с гидроксидом натрия / Д.Х. Мирзоев, Ш.О. Аъзамов, **Н.М. Джамолов** // Там же. -С.23-24.

Изобретения

21. Малый патент № ТЈ 1145. Способ получения жидкого стекла из алюмосиликатных руд / Д.Х. Мирзоев, Ж.А. Мисратов, А.М. Каюмов, Д.О. Давлатов, С.М. Гафорзода, **Н.М. Джамолов**, К.М. Назаров, О.А. Азизов, У.М. Мирсаидов. – Заявка №2001479. -Заявл. 13.02.2020; Зарег. 14.04.2021 г.

