

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ГНУ «ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМЕНИ В.И. НИКИТИНА»**

На правах рукописи

ГАФОРЗОДА СУЛАЙМОНИ МУСУЛМОН

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ
АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД ТАДЖИКИСТАНА КИСЛОТНЫМИ И
СПЕКАТЕЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ**

1.4.4 - Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
Доктор химических наук,
профессор, академик
Национальной академии
наук Таджикистана
Мирсаидов Ульмас

Душанбе – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	5
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	7
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ПЕРЕРАБОТКА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД ТАДЖИКИСТАНА	12
1.1. Состояние вопроса.....	12
1.2. Комплексная переработка нефелин-сиенитовых руд Таджикистана.....	16
1.2.1. <i>Кислотные способы переработки нефелин-сиенитовых руд</i>	16
1.2.2. <i>Хлорные методы переработки нефелин-сиенитового сырья</i>	17
1.2.3. <i>Спекательные способы переработки нефелиновых сиенитов</i>	17
1.3. Комплексная переработка каолиновых глин Таджикистана.....	18
1.3.1. <i>Кислотные способы переработки каолиновых глин</i>	18
1.3.2. <i>Хлорные методы переработки каолиновых глин</i>	20
1.4. Комплексная переработка аргиллитов Таджикистана.....	23
1.4.1. <i>Кислотные способы переработки аргиллитов</i>	23
1.4.2. <i>Хлорные методы переработки аргиллитов Таджикистана</i>	26
1.5. Кислотные методы переработки цеолитов Таджикистана.....	29
1.6. Кислотная переработка бентонитовых глин Таджикистана.....	32
1.7. Кислотное разложение алунигов.....	35
1.8. Заключение по литобзору и задачи настоящей работы.....	39
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД – АРГИЛЛИТОВ И КАОЛИНОВЫХ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗИДДЫ И ЧАШМА-САНГ ТАДЖИКИСТАНА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	41
2.1. Химико-минералогические характеристики нефелин-сиенитового сырья.....	41
2.2. Аргиллиты месторождений Чашма-Санг и Зидды.....	43
2.3. Каолиновые и зелёные глины месторождения Чашма-Санг.....	44

2.4. Химический анализ.....	48
2.5. Термодинамическая оценка разложения алюмосиликатных руд минеральными кислотами.....	49
2.5.1. Термодинамический анализ процессов при солянокислотном разложении каолиновых глин.....	49
2.5.2. Термодинамический анализ процессов при сернокислотном разложении каолиновых глин месторождения Чашма-Санг.....	53
2.6. Расчёт материального баланса разложения аргиллитов и зелёных глин.....	57
2.6.1. Расчёт материального баланса сернокислотного разложения на 1 килограмм аргиллита Зидды.....	58
2.6.2. Расчёт материального баланса сернокислотного разложения на 1 килограмм каолиновой глины Чашма-Санг.....	59
2.6.3. Расчёт материального баланса солянокислотного разложения на 1 килограмм зелёной глины Чашма-Санг.....	60
2.6.4. Расчёт материального баланса разложения нефелинового сиенита смесью кислот ($HNO_3 + H_3PO_4$).....	62
2.7. Заключение по второй главе диссертации.....	63
ГЛАВА 3. КИСЛОТНЫЕ И СПЕКАТЕЛЬНЫЕ СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ АРГИЛЛИТОВ И КАОЛИНОВЫХ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЧАШМА-САНГ И ЗИДДЫ.....	65
3.1. Солянокислотное разложение каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Республики Таджикистан.....	65
3.1.1. Кинетика солянокислотного разложения каолиновых глин месторождения Чашма-Санг.....	69
3.1.2. Разложение нефелин-сиенитов месторождения Турпи смесью минеральных кислот.....	73
3.1.3. Сравнительная оценка разложения аргиллитов Чашма-Санг минеральными кислотами.....	77
3.2. Влияние технологических параметров на извлечение полезных соединений из алюмосиликатного сырья.....	80

3.2.1. Влияние продолжительности процесса и концентрации минеральных кислот на извлечение глинозёма из каолиновой глины Чашма-Санг в сравнении с другими видами алюмосиликатного сырья.....	80
3.2.2. Влияние температурных режимов на извлечение глинозёма из алюмосиликатного сырья Таджикистана.....	85
3.3. Спекание алюмосиликатных руд с хлоридом кальция и гидроксидом натрия.....	87
3.3.1. Спекание каолиновой глины Чашма-Санг с CaCl_2	87
3.3.2. Спекание зелёных глин месторождения Чашма-Санг с CaCl_2	91
3.3.3. Водно-солянокислотное разложение зелёной глины месторождения Чашма-Санг с предварительным спеканием с NaOH	93
3.3.4. Кинетические параметры солянокислотного разложения зелёной глины с предварительным спеканием с CaCl_2	95
3.4. Фосфорнокислотное разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг.....	99
3.4.1. Кинетика фосфорнокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг Республики Таджикистан.....	103
3.5. Получение жидкого стекла из алюмосиликатных руд Таджикистана.....	106
3.6. Заключение по третьей главе диссертации.....	107
3.7. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	114
ВЫВОДЫ.....	124
ЛИТЕРАТУРА.....	127
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	143

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В данной диссертационной работе изучена проблематика, касающаяся переработки низкосортных глинозёмных материалов, представленных в различных месторождениях Таджикистана – это аргиллитовые руды, нефелин-сиенитовое сырьё, каолиновые глины и некоторые другие, для которых исследовались возможности и технологические процедуры спекательной и кислотной переработки. Последние десятилетия сохраняется тенденция переработки местных нетрадиционных сырьевых ресурсов с получением важнейшего компонента для алюминиевого производства - глинозёма, в связи с тем, что запасы традиционного глинозёмного сырья заканчиваются и усилия исследователей в основном направляются на поиск новых видов сырья для нужд алюминиевой промышленности, поэтому спекательная и кислотная переработка нетрадиционных видов глинозёмного сырья представляет практический и теоретический интерес и актуальность. Кроме того, использование местных сырьевых ресурсов позволит значительно снизить стоимость конечного продукта – глинозёма.

Переработка местного сырья - аргиллитовых руд, нефелин-сиенитового сырья, каолиновых глин в настоящее время приобретает актуальность, так как в составе этих местных сырьевых материалов содержания Al_2O_3 находятся на уровне примерно 20%, но методики и технологические процедуры разложения указанных материалов разработаны недостаточно или вообще не разработаны. Сложность переработки этого вида глинозёмного сырья заключается в том, что по сравнению с бокситосодержащим сырьём указанное сырьё является низкосортным, с более низкими (2.0-2.5 раз) содержаниями глинозёма и кремнезёма.

Данное исследование направлено на переработку аргиллитовых руд, нефелин-сиенитового сырья, каолиновых глин спекательными и кислотными способами, кислотные способы переработки выбраны исходя из соображений, что кислотные методы позволяют удалять кремнезём из технологических циклов селективно и на начальных стадиях технологии, при этом происходит экономия материальных потоков для каждой из технологических процедур. Однако помимо положительных сторон, кислотные методы не лишены отдельных недостатков, в

частности, отделение кремнезёмистого шлама при промывке, разделение в продуктивных растворах оксидов алюминия и оксидов железа.

Спекательный способ разложения указанных видов глинозёмных материалов также показал положительные результаты. У спекательного способа имеются положительные характеристики – он позволяет в процессе спекания разрушать структуры минералов сырья, что, соответственно позволяет получать большие объёмы конечных запланированных продуктов, в частности, глинозёма.

Учитывая вышеизложенное, было запланировано проведение исследований, направленных на разложение алюминийсодержащего сырья с использованием некоторых минеральных кислот, а также разложение указанного сырья способом спекания с реагентами-активаторами процесса гидроксида натрия ($NaOH$) и хлористого кальция ($CaCl_2$), исходным сырьём в данном диссертационном исследовании выступало сырьё различных месторождений страны – аргиллитовые руды, каолиновые глины и нефелин-сиенитовое сырьё, которые имеют в своём составе значительные содержания ценных соединений, которые актуальны в настоящее время для различных отраслей народного хозяйства Таджикистана.

Степень изученности научной проблемы. Настоящее время в технологические процессы аргиллитовых руд, нефелин-сиенитового сырья, каолиновых глин спекательными и кислотными способами необходимо включать возможности извлечения кроме глинозёма других ценных материалов, то есть селективно получать как глинозём, так и другие ценные материалы состава перерабатываемого сырья - SiO_2 , K_2O , Na_2O . Значительную перспективность представляет получение из указанных исходных материалов $AlCl_3$ - трихлорида алюминия, из которого в дальнейшем можно получать большой перечень продуктов. Степень изученности выделения полезных продуктов из алюмосиликатных руд изучена недостаточно.

Особое значение имеет производство смешанных коагулянтов на основе соединений железа и алюминия.

Связь работы с научными программами (проектами), темами. Диссертационное исследование выполнено в лаборатории переработки минерального

сырья и отходов Института химии им. В. И. Никитина НАН Таджикистана на основе двух проектов: «Разработка селективных методов разложения высококремнистых бор- и алюмосодержащих руд Таджикистана» - номер Гос. регистрации 0116 TJ 00541 и «Физико-химические и технологические основы получения соединений бора, алюминия, минеральных удобрений, коагулянтов, фарфоровых и строительных материалов» - номер Гос. Регистрации 0121 TJ 1147.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель исследования – изучение процессов разложения и активации различного алюмосиликатного сырья Таджикистана, включая нефелин-сиенитовое сырьё, аргиллитовые руды, каолиновые и зелёные глины кислотными способами при варьировании минеральных кислот, а также разработать для переработки местных алюмосодержащих материалов спекательный способ с различными активаторами процесса, в качестве активаторов-реагентов выбраны NaOH и $CaCl_2$, определить оптимальные параметры технологических процедур спекания и кислотного разложения, изучить кинетику спекательных и кислотных способов, разработать обобщённые схемы технологий указанных способов с учётом рациональности, экономичности и экологичности.

Задачами исследования являются:

- изучение химических и минералогических характеристик глинозёмистого сырья Таджикистана, включая аргиллитовые руды, каолиновые и зелёные глины и нефелин-сиенитовое сырьё;

- исследование процессов разложения глинозёмистого сырья Таджикистана, включая аргиллитовые руды, каолиновые и зелёные глины и нефелин-сиенитовое сырьё кислотными способами с использованием различных минеральных кислот, а также способами спекания с реагентами-активаторами процесса - гидроксидом натрия ($NaOH$) и хлористым кальцием ($CaCl_2$);

- исследование разложения аргиллитовых руд, нефелин-сиенитового сырья, каолиновых глин спекательными способами с активаторами-реагентами NaOH и $CaCl_2$; определение влияние предварительной термической обработки (обжига) на извлечение ценных конечных материалов;

- исследование кинетики протекания процессов при кислотных способах и спекательных способах с активатором-реагентом $CaCl_2$, изучение кинетики полу-продуктов – спёков кислотными способами;

- изучение физико-химической основы разложения глинозёмных материалов - аргиллитовых руд, нефелин-сиенитового сырья, каолинового сырья с использованием некоторых минеральных кислот;

- разработать обобщённые технологические процедуры и схемы для переработки алюмосиликатного сырья спекательным способом с активатором-реагентом $CaCl_2$, и дальнейшей водной и кислотной обработкой спёков.

Объект исследования – физико-химические основы переработки алюмосиликатного сырья кислотными (минеральными кислотами) и спекательным методом при активации реагентом $CaCl_2$.

Предметом исследования является разработка эффективных методов для разложения алюмосиликатного сырья отдельными минеральными кислотами, их смесями и спеканием с реагентами $NaOH$ и $CaCl_2$.

Методы исследования. При изучении физико-химических характеристик кислотного разложения и спекания алюмосиликатного сырья использовали современные усовершенствованные методы анализа – химические, ДТА, РФА, для термодинамических оценок кислотного разложения и спекания использовали расчётные методы.

Отрасль исследования – физическая химия (химических наук), которая отражается в следующих пунктах:

- изучение химической и минералогической состав алюмосиликатных руд, а также и х продукт разложения физико-химические методами анализами;

- термодинамические оценка протекающих реакции при разложения алюмосиликатных руд;

- фазовые превращение и фазовые переходы состав сырья при термические обработке и спекание;

- исследование кинетика процесса разложение алюмосиликатного сырья.

Этапы исследования. Исследования по теме диссертации охватывают период 2016-2024 гг.

Основная информационная и экспериментальная база. Информационная база включает поиск аналогичных работ по теме диссертации через научные журналы и международные информационные системы. Использована современная экспериментальная база – современное оборудование и приборы Института химии имени В. И. Никитина НАН Таджикистана.

Достоверность материалов доказывается химическими анализами по нескольким параллельностям (не менее 3-х) и сертифицированным оборудованием, на котором получены экспериментальные результаты. Экспериментальные данные и материалы обрабатывались с применением компьютерных программ и приложений.

Научная новизна работы.

Исследовано разложение алюмосиликатного сырья отдельными минеральными кислотами, их смесями и спеканием с реагентами $NaOH$ и $CaCl_2$, изучены механизмы при протекании процессов кислотной переработки и процессов

Изучены процессы переработки алюмосиликатных руд кислотным методом и спеканием, а также механизмы, протекающие при разложении и спекании с реагентами $NaOH$ и $CaCl_2$, достоверность которых подтверждается современными усовершенствованными методами анализа – химические, ДТА, РФА. Разработаны обобщённые технологии по разложению глинозёмистого сырья способами спекания и кислотными способами.

Практическая значимость работы.

Результаты, которые получены в диссертационном исследовании, можно использовать при получении различных ценных соединений из алюмосиликатного сырья, для разработки технологий переработки алюмосиликатных руд, получения коагулянтов для очистки вод различной степени загрязнённости.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты химических и минералогических исследований разложения глинозёмистого сырья Таджикистана, включая аргиллитовые руды, каолиновые и

зелёные глины и нефелин-сиенитовое сырьё, а также разложения минералов, входящих в их состав, промежуточных соединений, получаемых при разложении и конечных продуктов на основании физико-химических методов;

- результаты разложения глинозёмистого сырья отдельными минеральными кислотами, а также разложения сырья способами спекания с реагентами-активаторами процесса - гидроксидом натрия ($NaOH$) и хлористым кальцием ($CaCl_2$);

- наиболее приемлемые оптимальные параметры переработки глинозёмистого сырья отдельными кислотами, оптимальные параметры разложения глинозёмных материалов спекательным способом с активаторами-реагентами $NaOH$ и $CaCl_2$ при варьировании минеральных кислот, температуры, времени и реагентов-активаторов;

- результаты изучения кинетики разложения глинозёмных материалов кислотными и спекательными способами;

- результаты разработанных обобщённых технологических схем и процедур по переработке глинозёмистого сырья кислотными способами с отдельными минеральными кислотами и спекательными способами с активаторами-реагентами $NaOH$ и $CaCl_2$.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 20 работ, в том числе 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации, а также в 13 материалах международных и республиканских конференций, получен 2 Малый патент Республики Таджикистан.

Апробация работы. Основные положения исследования были изложены, обсуждались и получили одобрение в докладах и тезисах на следующих международных и республиканских научно-практических конференциях: Междунар. научн. конф. “Роль молодых учёных в развитии науки, инноваций и технологий”, посвящ. 25-летию государственной независимости РТ (Душанбе, 2016 г.); Республ. научн.-практич. конф. “Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан” (Душанбе, 2016 г.); VIII Междунар. научн.-практич. конф. “Перспективы развития науки и образования”, посвящ. 25-летию государственной независимо-

сти РТ и 60-летию Таджикского технического университета им. акад. М. С. Осими (Душанбе, 2016 г.); XIII Нумановских чтениях “Достижения химической науки за 25 лет государственной независимости РТ”, посвящ. 70-летию образования Института химии им. В. И. Никитина НАНТ (Душанбе, 2016 г.); II Междунар. научн.-практич. конф. “Роль молодых учёных в развитии науки, инноваций и технологий” (Душанбе, 2017 г.); XIV Нумановских чтениях “Вклад молодых учёных в развитие химической науки”, посвящ. Году молодёжи (Душанбе, 2017 г.); Междунар. научн.-практич. конф. “Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан” (Душанбе, 2018 г.); XV Нумановских чтениях “Современное состояние химической науки и использование её достижений в народном хозяйстве РТ” (Душанбе, 2019 г.); XVIII Нумановских чтениях “Развитие современной химии и её теоретические и практические аспекты” (Душанбе, 2023 г.).

Объем диссертации. Диссертационная работа включает три главы, состоит из введения, литобзора, экспериментальной части, заключения и выводов, представляет собой рукопись, изложенную на 147 страницах компьютерного набора, включает 43 рисунка, 24 таблицы и 142 литературных источников.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

ПЕРЕРАБОТКА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД ТАДЖИКИСТАНА

1.1. Состояние вопроса

Бурный рост алюминиевых производств диктует необходимость создания и развития инновационных технологий переработки глинозёмных алюмосодержащих низкосортных материалов [1-10]. Среди производств других цветных металлов первое место по объёмам получения и потребления принадлежит алюминию.

В последние годы для получения глинозёма использовались в качестве основного сырья алунитовые и нефелиновые руды, а также высокосортное бокситовое сырьё [6-8].

При получении глинозёма в процессах разложения исходных материалов возможно получение различных продуктов для нужд различных производств Таджикистана, в частности, актуальными соединениями являются соли алюминия и ряд других соединений, которые возможно получить в результате комплексного разложения алюмосиликатных руд, например, можно получить различные товарные продукты, как поташ, сода, жидкое стекло, различные стройматериалы и другие виды товаров.

Среди алюмосиликатных руд важное место занимают нефелины. При комплексной переработке нефелиновой руды параллельно с извлечением основного продукта Al_2O_3 получают по инновационным технологиям кальцинированную соду, что позволяет утилизировать значительные объёмы отходов с содержаниями хлора [2].

Переработка нефелиновой руды позволяет получать поташ, который широко используется для получения жидкого мыла, в текстильной промышленности, фотографии и др. Из алюмосиликатных руд можно получить металлический галлий – ценный продукт для новой техники [11].

Таким образом, алюмосиликатные руды являются важным сырьевым источником, который является необходимым для получения различной товарной продукции параллельно Al_2O_3 .

Значительные объёмы научных изыскания [1-10, 14-16] направлены на исследование и усовершенствование уже разработанных кислотных и хлорных способов разложения различных алюминийсодержащих сырьевых материалов, что в значительной степени способствует расширению сырьевой базы различных производств - производства алюминия, химической отрасли, производства фарфоро-во-фаянсовых изделий. В указанных научных трудах рассматривается проблематика нефелин-сиенитового сырья, сиаллитовых, алунитовых руд, каолиновых глин, низкосортных бокситов и других видов минерального сырья, запасы которого в Таджикистане имеются в больших количествах. Авторы рекомендуют в технологических процедурах основное внимание уделять комплексным способам переработки указанных видов сырьевых материалов. Хотя в этих видах сырья содержания Al_2O_3 , всего около 15-25%, в их составе представлены другие минералы, из которых возможно извлекать полезные компоненты. Учитывая поликомпонентный состав алюмосодержащего сырья, в работах [12-16] разработаны основы комплексной переработки указанного сырья с извлечением широкого спектра продуктов – это глинозём, коагулянты, жидкое стекло, удобрения для сельского хозяйства, стройматериалы и др.

Для получения из низкокачественного глинозёмсодержащего сырья глинозёма, другой продукции, необходима разработка новых технологий и усовершенствование уже имеющихся технологий, в частности, переработка минеральных алюмосиликатных материалов кислотными методами (различными минеральными кислотами или их смесями) и спекательными способами с реагентами-активаторами $NaOH$ и $CaCl_2$.

Разработка различных технологических процедур и схем переработки зависит в основном от количественного и качественного составов глинозёмсодержащего сырья.

Авторами [12-16] для различных видов сырьевых материалов разработаны различные способы переработки, в основном зависящие от состава сырьевых материалов – это кислотные способы, щелочные, хлорирование сырья, термические и различные комбинации этих способов.

Имеются перспективные разработки спекательных способов, при которых переработка нефелиновой руды в промышленных масштабах позволяет получать широкий диапазон конечных материалов – это, во-первых, глинозём, а также различные виды цементов, кальцинированную соду, поташ и другие.

Спекательный способ переработки позволяет извлекать оксиды алюминия, кальция и натрия, с дальнейшим их превращением в алюминаты алюминия, кальция и натрия, при этом осуществляется превращение кремнезёма соответственно в силикат кальция, протекание указанных химических превращений возможно только при температурах процесса 1200-1350°C, то есть высокотемпературном спекании, в процесс при этом необходимо вводить активаторы-реагенты, в качестве которых в основном используют известняк и соду. Следующим этапом получают алюминатные растворы, далее из них извлекают гидроксид алюминия традиционными методами, а затем химическими превращениями из гидроксида алюминия получают оксид алюминия (глинозём). При переработке нефелиновой руды спекательным способом при взаимодействии нефелинов со щелочами, содержащимися в самих нефелиновых рудах, образуются алюминаты. Соответственно, в данном случае целесообразно использовать известняк в качестве реагента.

Для переработки бесщелочных глинозёмсодержащих руд (глин, каолинов, сиаллитов и др.) разработан метод спекания при более высоких температурах с CaCO_3 . В данном процессе при спекании происходит образование спёков с содержаниями кальция и двухкальциевого силиката, которые далее выщелачивают растворами соды и получают продуктивные растворы алюмината натрия, из которых затем получают глинозём (оксид алюминия).

Но способ спекания кроме указанных положительных качеств имеет некоторые недостатки – этот метод является топливнозатратным, требует значительных материальных потоков и значительных финансовых затрат.

В настоящее время имеется значительное число кислотных способов для переработки глинозёмных материалов, в основном для низкосортных глинозёмных материалов применяют солянокислотный, азотнокислотный и сернокислот-

ный способы, поскольку при использовании этих кислотных способов селективно разделяется глинозём и кремнезём уже на первых стадиях технологических процессов, где происходит химическое обогащение низкосортных глинозёмных материалов.

Соответственно, в Институте химии им. В. И. Никитина НАН Таджикистана в содружестве с другими институтами СНГ разработаны новые комплексные методы, направленные на переработку нефелин-сиенитов, каолиновых глин, алуни-тов и аргиллитов, которые позволяют расширить сырьевую базу производства солей алюминия и других и других ценных продуктов [12-16].

Ярким примером использования соединений алюминия является литийалю-миниевый гидрид – $LiAlH_4$. Как в неорганической химии, так и в органической литийалюминиевый гидрид выступает в роли сильного восстановителя, он вклю-чён в проведение различных химических реакций (рисунок 1.1). Кроме того, это соединение – исходное для синтезирования многих комплексных гидридов, $LiAlH_4$ активно вовлечён в синтез гидрида алюминия, одного из основных компо-нентов ТРТ - твёрдого ракетного топлива [17-20].

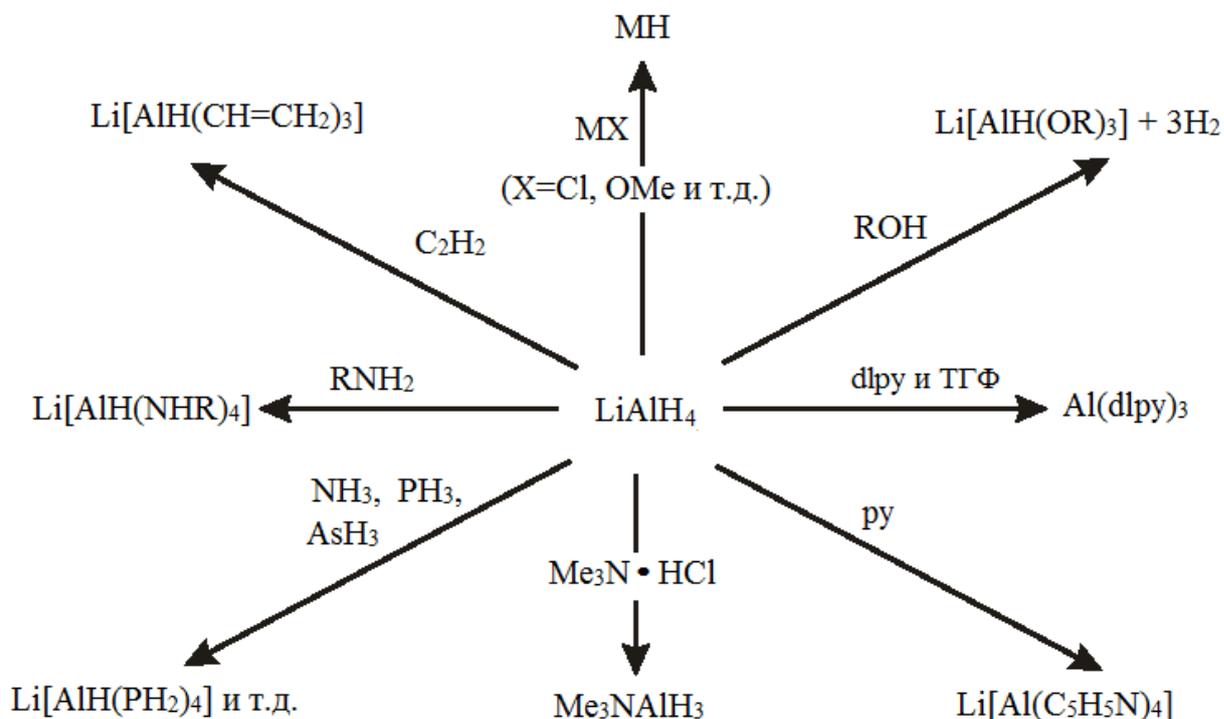


Рисунок 1.1. Возможные реакции с литийалюминийгидридом.

1.2. Комплексная переработка нефелин-сиенитовых руд Таджикистана

1.2.1. Кислотные способы переработки нефелин-сиенитовых руд

Вопросы по кислотному разложению нефелин-сиенитового сырья Таджикистана впервые стали исследовать Х. С. Сафиев с сотр. [21-28]. Для сиенитов было изучено их солянокислотное и сернокислотное разложение, а также разложение минералов, входящих в состав этой руды [22-24]. В целях оптимизации кислотного разложения нефелин-сиенитового сырья определены оптимальные параметры кислотного способа его разложения.

Одним из более эффективных способов разложения нефелин-сиенитовой руды является способ предварительной механической активации нефелин-сиенитовой руды, когда активированные минералы руды переходят в рентгено-аморфное состояние, использование данного способа позволяет повысить извлечение из нефелин-сиенитовой руды глинозёма до 93-95% и др. продуктов из состава нефелин-сиенита [25].

Ранее Х. Сафиевым и др. проведены исследования кислотного разложения высокожелезистых бокситов серной кислотой [29-31].

Ш. Б. Назаров и др. [13, 33-37] исследовали разложение нефелин-сиенитов различными селективными методами, в основном использовали для разложения отдельные минеральные кислоты. Как утверждают авторы этих работ, нефелин-сиенитовое сырьё эффективнее всего перерабатывать двухстадийными способами, в частности, кислотными, из которых также лучшими являются азотнокислотный способ, и переработка смесями кислот - "серная-серная", "азотная-соляная", использование которых позволяет повысить извлечение из исходного сырья таких соединений, как нитраты, хлориды и сульфаты железа, алюминия, кальция, натрия и калия. Для кислотных способов переработки нефелин-сиенитового сырья оптимальные параметры разложения определены экспериментальными методами [33, 34]. Авторами также указывается [13, 33], что при избирательной кислотной переработке нефелин-сиенитового сырья первый этап характеризуется разложением кальцитовых и нефелиновых минералов в зависимости от выбора кислоты при разложении (серной или азотной), с образованием сульфатов – CaSO_4 , Na_2SO_4

и K_2SO_4 или соответственно, нитратов – $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ и KNO_3 . Второй этап характеризуется разложением биотитовых и гиббситовых минералов, при котором происходит образование хлоридов, в частности, $AlCl_3$ и $FeCl_3$. В процессе переработки нефелин-сиенитового сырья также происходит образование твёрдых соединений, которые представлены кремнезёмом и полевошпатовыми минералами - ортоклазом, микроклином, альбитом.

1.2.2. Хлорные методы переработки нефелин-сиенитового сырья

В [12, 38-44] изучена переработка нефелин-сиенитового сырья хлорным способом, в частности, изучено взаимодействие сырья и минералов состава нефелин-сиенитового сырья с хлором, изучено влияние различных реагентов-активаторов на хлорирование, изучены кинетические и термодинамические характеристики разложения, физические и химические характеристики конечных соединений, образующихся при хлорировании нефелин-сиенитового сырья. Показано, что областью протекания процесса хлорирования является диффузионная область [12, 42], а само хлорирование протекает в соответствии с кинетическим уравнением Ерофеева-Колмогорова.

По данным [45], проведено изучение хлорирования отдельных минералов нефелиновых сиенитов, а также изучено низкотемпературное хлорирование сырья в присутствии серы [46, 47].

1.2.3. Спекательные способы переработки нефелиновых сиенитов

Ш. Б. Назаровым и др. [13, 48] исследовано высокотемпературное спекание нефелин-сиенитов с введением в процесс активатора - $CaCl_2$. Для указанного разложения проведено определение оптимальных условий на различных стадиях процесса – при спекании с хлоридом кальция ($CaCl_2$), водной и кислотной обработки получаемых спёков и получении и отделении от продуктивных растворов твёрдых остатков.

Для высокотемпературного спекания нефелин-сиенитового сырья определены кинетические характеристики и определено, что областью протекания процес-

са высокотемпературного спекания нефелин-сиенитового сырья с активатором-реагентом хлоридом кальция ($CaCl_2$) является область кинетическая, так как энергия активации процесса, по данным [13, 48] составляет 67.87 кДж/моль.

Для процесса высокотемпературного спекания нефелин-сиенитового сырья в качестве активатора-реагента использовались промышленные отходы ПО “Таджикхимпром”, в которых имеются значительные объёмы хлорида кальция ($CaCl_2$) [13, 33]. Изучены физические и химические характеристики исходных и конечных соединений, образующихся при высокотемпературном спекании нефелин-сиенитового сырья, а также физико-химические параметры, влияющие на данный процесс высокотемпературной переработки нефелин-сиенитовых материалов с введением активатора-реагента $CaCl_2$ – хлорида кальция, после высокотемпературной обработки следуют этапы последовательной водной и кислотной обработки получаемых спёков [13, 33]. Как показали практические исследования, из состава нефелин-сиенитового сырья возможно извлечение от 80% и выше ценных компонентов, которое достигается высокотемпературным спеканием (850°C), с соотношением нефелин-сиенитового сырья и хлористого кальция ($CaCl_2$) = 1:1, это извлечение компонентов значительно выше по сравнению с разложением указанного сырья с использованием реагента-активатора известняка - $CaCO_3$ [13, 33].

1.3. Комплексная переработка каолиновых глин Таджикистана

1.3.1. Кислотные способы переработки каолиновых глин

Как известно, каолин – тонкодисперсная горная порода, представляющая собой глинистый материал после выветривания таких горных пород, как граниты, полевые шпаты, различные виды слюдистых материалов, минерал каолин представлен преимущественно минералом каолинит – $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ и незначительными количествами различных примесных минералов.

Х. Э. Бобоевым и др. [50-56] изучено кислотное разложение каолиновых глин месторождений Таджикистана. Авторы исследовали влияние различных физико-химических параметров на выделение ценных соединений из состава као-

линовой глины. Было изучено влияние температуры, времени разложения, концентрации и дозировки кислоты.

Кроме того, Х.Э. Бобоевым и сотр. [50, 57] изучено кислотное разложение сиаллитов – каолиноподобного сырья, генетически связанного с верхнетриасовой бокситной формацией платформенного типа. Эти руды имеются в центральном Таджикистане и на Памире и содержат большие количества железа.

В таблице 1.1 обобщаются химические составы каолиновой глины и сиаллитовой руды, образцы которых были взяты из различных рудных месторождений Республики Таджикистан.

Таблица 1.1

Химический состав образцов сиаллитовой руды (пробы 25, 31, 74) и каолиновой глины (проба 49), полученных из различных месторождений на территории

РТ

Место- рождение	Про ба	Химический состав, %									
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	п.п.п.*
Миенаду	25	56.9	0.95	20.1	6.0	1.72	0.6	1.7	0.8	1.2	9.6
Зидды	49	63.2	0.98	23.2	0.7	0.54	0.7	2.8	0.4	0.3	7.7
Акбатаг	31	48.8	1.23	26.8	9.5	0.4	0.4	2.0	0.2	1.4	9.9
Восточно- Зиддинское	74	39.8	1.17	30.5	13.9	0.29	0.6	0.4	0.2	1.0	12.9
* Потери при прокаливании.											

Согласно данным [51, 52], в них исследована переработка каолиновой глины, которую проводили разложением соляной кислотой, были определены оптимальные параметры солянокислотного процесса: обработка HCl при 80-95°C в течение 30 минут, соляная кислота бралась 20-процентная. По утверждению авторов [50, 53, 57], были переработаны сиаллиты разложением их серной кислотой, и

были определены оптимальные параметры сернокислотного процесса: обработка сиаалитов H_2SO_4 в течение 2-х часов при температуре $95^\circ C$, серная кислота была 60-процентная.

Д. Х. Мирзоев и сотр. [58-60] исследовали кислотную переработку зелёных и каолиновых глин, которые представлены в Чашма-Сангском месторождении на территории Таджикистана. Было изучено серно- и солянокислотное разложение.

В работах [61, 62] исследовались зелёные и каолиновые глины Чашма-Сангского месторождения, их разложение осуществляли соляно- и азотнокислотными способами и определены значения оптимальных параметров разложения для этих процессов.

Как утверждает автор работы [61], изучена солянокислотная и азотнокислотная обработка зелёных и каолиновых глин, на основании чего автор разработал общие упрощённые технологические процедуры и общую схему для обработки зелёных и каолиновых глин комплексным способом.

1.3.2. Хлорные методы переработки каолиновых глин

Как отмечено в работах [63-66], посвящённых хлорированию глинозёмного сырья, имеется возможность извлечения из него в двух стадиях глинозёма – сначала извлечение смеси хлоридов металлов, в составе которых находится и хлорид алюминия [67], на второй стадии извлечение из смеси хлоридов глинозёма (оксида алюминия). Этот технологический способ по разложению каолинового сырья хлорированием показал себя как эффективный и перспективный способ для переработки каолинового сырья.

Механизм извлечения глинозёма хлорными методами основан на восстановлении $AlCl_3$ марганцем, это так называемый классический процесс "Тота". Он включает четыре основных стадии, из которых основной является стадия взаимодействия $AlCl_3$ с твёрдым металлическим марганцем, который восстанавливает хлорид алюминия до хлорида марганца с получением чистого алюминия [67].

Авторы [68-76] провели цикл исследований, который посвящён разложению алюмосодержащего сырья различного состава с использованием хлорных

методов. Исследованию разложения североонежских бокситов в кипящем слое посвящены работы [68, 69], где приводятся результаты хлорирования сырья в кипящем слое. Данный метод является перспективным, так как в процессе хлорирования бокситов, которое осуществляют в кипящем слое, происходит хлорирование всех оксидов из состава сырья. В первую очередь хлорируются оксиды железа и оксиды титана. При подборе оптимальных условий хлорирования возможно получить максимальные извлечения, которые для оксидов титана и железа могут достигать 98%, для оксидов алюминия этот показатель может достигать 65%, для оксидов кремния, соответственно, 20-35%.

Авторами [70] предложена переработка бокситов, которую они осуществили через селективное хлорирование сырья в кипящем слое при 900°C, в качестве хлорирующих агентов использованы четырёххлористый кремний и газообразный хлор. При хлорной переработке порошкообразных бокситов в кипящем слое (800°C) при введении в процесс до одного процента углерода происходит извлечение 65% железа в виде оксида железа, однако для углекислых бокситов при этом теряется до 8 процентов алюминия (в виде Al_2O_3).

Широко исследована хлорная переработка бокситов в фильтрующем слое [71], где авторы в качестве исходного сырья использовали североонежские и ухтинские бокситы, а также просяновские каолины.

Хлорированию подвергались также минеральные породы экибастузских углей [73, 74]. Показано, что при хлорировании этого вида сырья достигаются высокие извлечения Al_2O_3 (в пределах 90-96 процентов), использование данного способа хлорирования позволяет извлечь максимальные содержания SiO_2 , которые могут достигать ~100 процентов. Авторами рассмотрена возможность разделения глинозёма и кремнезёма, которое достигается введением в процесс хлорирования кремния четырёххлористого, который не позволяет хлорироваться оксиду кремния (SiO_2), также имеется возможность предварительно вывести из процесса оксид кремния при введении в процесс на стадии обработки исходного сырья раствор соляной кислоты.

Для углей экибастузского месторождения в [75] разработан метод переработки - селективное хлорирование. Показано, что использование этого метода применительно к экибастузским углям при оптимальных условиях позволяет извлекать значительные содержания Fe_2O_3 , при этом не было необходимости расходовать ценные реактивы на извлечение других оксидов, присутствующих в указанном сырье [75].

Как утверждают авторы работ [76], они извлекали ценный продукт - безводный хлорид алюминия – $AlCl_3$ из каолинового сырья месторождения Джорджия (США). Исследования проводились в лабораторных условиях и показано, что технология карбохлорирования указанного вида сырья является перспективной.

Авторы [77-80] разработали метод хлорирования сиаллитов и каолиновых глин с введением в процесс различных восстановителей, и определили оптимальные условия протекания хлорирования - температура 800°C в течение 120 минут, соотношение восстановителя и шихты = 1:2, размеры частиц сырья 0.1 мм.

В работе [77] изучен процесс разложения сиаллитов методом обезжелезнения без восстановителя и в присутствии восстановителя. Для разложения методом обезжелезнения определена кинетика, вычислены кинетические параметры, в частности, определение энергии активации показало, что её величина составляет 39.44 кДж/моль. Как показала энергия активации обезжелезнения, изменение скорости данного процесса в зависимости от исследованных физико-химических параметров, а также от размеров частиц сиаллитового сырья, реакции обезжелезнения происходят в диффузной области.

Как отмечается в работе [78], хлорирование сиаллитовой руды осуществляется двухстадийно, причём на стадии первой осуществляется хлорирование сиаллитового сырья без участия восстановителя, а на стадии второй – процесс хлорирования необходимо продолжать с введением в процесс хлорирования восстановителя. Применение такой двухстадийной хлорной переработки позволяет максимально извлекать глинозём и другие соединения из шихты.

При изучении процесса разложения сиаллитов методом обезжелезнения без восстановителя и в присутствии восстановителя определены кинетические параметры данных процессов, вычислена энергия активации (E) – её значение оказалось равным 69.79 кДж/моль. Определено, что областью протекания обезжелезнения без восстановителя и в присутствии восстановителя является кинетическая область реагирования [81].

Как отмечено в работе [81], анализ хлорирования сиаллитовой руды позволил авторам разработать обобщённую упрощённую технологическую схему и процедуры по разложению сиаллитовой руды и получить широкий ряд конечных материалов – жидкое стекло, хлориды железа ($FeCl_3$), оксиды Al_2O_3 , SiO_2 .

Также авторы [81] изучили хлорирование сиаллитовой руды с включением в процесс хлорирования различных активаторов-реагентов, например, различные содержания нефелин-сиенитового сырья, $CaCl_2$, $SrCl_2$ и другие. Для хлорного разложения сиаллитов с участием в процессе указанных активаторов определены оптимальные условия разложения.

1.4. Комплексная переработка аргиллитов Таджикистана

1.4.1. Кислотные способы переработки аргиллитов

Аргиллиты – это низкокачественные алюминийсодержащие породы с содержанием Al_2O_3 от 20 до 30%. Наиболее изученными являются аргиллитовые месторождения Чашма-Санг и Зидды Республики Таджикистан.

Аргиллитовое сырьё Зиддинского месторождения представлено следующим химическим составом: 60.0% SiO_2 , 4.95% Fe_2O_3 , 19.8% Al_2O_3 , десятые и сотые доли процентов оксиды щёлочноземельных элементов.

Аргиллитовое сырьё Чашма-Сангского месторождения представлено следующим химическим составом: 43.0% SiO_2 , 31.3% Al_2O_3 , 8.74% Fe_2O_3 , 2.95% K_2O , десятые и сотые доли процента оксиды цинка, магния и других химических элементов.

Что касается минералогического состава аргиллитового сырья Чашма—Санг, то он представлен иллитом, кварцем, монтмориллонитом, гематитом, каолинитом, содержания других минералов незначительные.

В работах [82-84] изучены физико-химические свойства аргиллитов, которые находятся в рудных телах месторождений Зидды и Чашма-Санг. Изучены оптимальные параметры сернокислотной переработки аргиллитовой руды, изучены кинетические и термодинамические характеристики разложения, физические и химические характеристики конечных соединений, образующихся при сернокислотной переработке аргиллитовой руды, при изучении кинетических характеристик сернокислотной переработки определено числовое значение энергий активации процесса и определено, что сернокислотное разложение аргиллита происходит на границе кинетической и диффузионной областей, но ближе к кинетической области.

Работы [61, 85-95] посвящены изучению разложения аргиллитовой руды азотной и соляной их переработкой. Определены следующие оптимальные параметры азотнокислотного и солянокислотного разложения: предварительная термообработка при 550°C , соляно- и азотнокислотная переработка при температурном режиме 98°C в течение 60 мин, HCl бралась 20-процентная, HNO_3 – 45%, с получением коагулянтов, глинозёма, минеральных удобрений и др. [85].

Авторы [88] изучили кинетические характеристики азотнокислотной переработки аргиллитового сырья Чашма-Сангского месторождения и показано, что для извлечения Fe_2O_3 энергия активации оказалась равной 50.5 Дж/моль, соответственно, для извлечения Al_2O_3 энергия активации оказалась равной 45.4 кДж/моль, и на основании вычисленных значений определена область прохождения азотнокислотной переработки аргиллитового сырья - это кинетическая область.

Авторы [86] изучили кинетические характеристики солянокислотной переработки аргиллитового сырья Чашма-Сангского месторождения и показано, что для извлечения Fe_2O_3 энергия активации оказалась равной 42.8 Дж/моль, соответственно, для извлечения Al_2O_3 энергия активации оказалась равной 42.8

кДж/моль, и на основании вычисленных значений определена область прохождения солянокислотной переработки аргиллитового сырья - это кинетическая область.

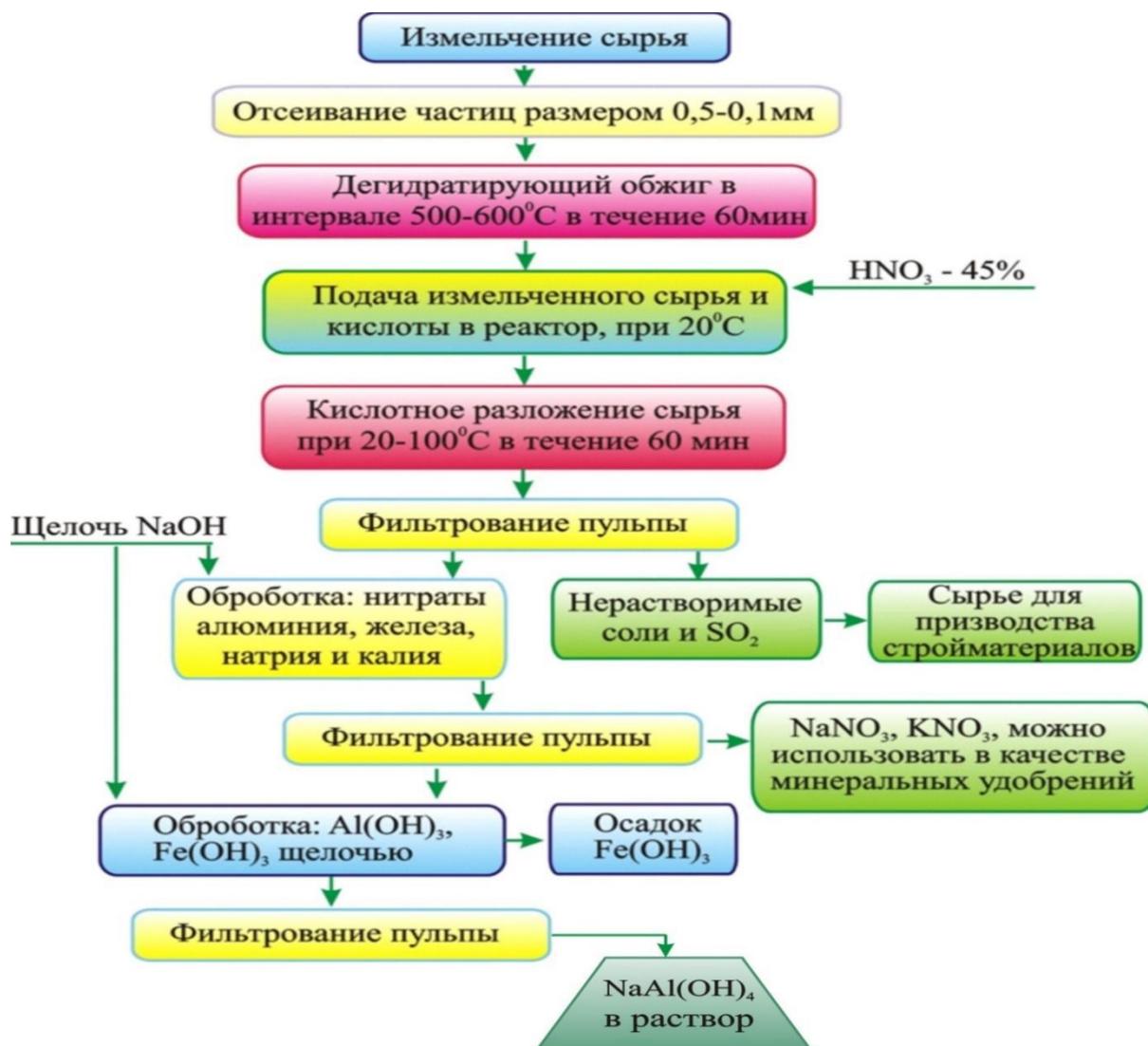


Рисунок 1.2. Упрощённая схема технологии разложения аргиллита и зелёной глины Чашма–Санг с использованием HNO_3 .

В работе [61] авторы указывают о разработке общих упрощённых технологических процедур и схем соляно- и азотнокислотной переработки аргиллитового сырья Чашма-Санг, эти схемы включают ряд последовательных стадий: дробление аргиллитового сырья, отсеивание частиц необходимых размеров, дегидратирующий обжиг сырья, разложение сырья, разделение твёрдого остатка (в виде

пульпы) и продуктивных растворов, где конечными продуктами могут быть получены несколько соединений, как видно на рисунке 1.2.

1.4.2. Хлорные методы переработки аргиллитов Таджикистана

В работах [82, 96] изучена переработка аргиллитов месторождения Зидды хлорным методом, изучены свойства аргиллитов и конечных продуктов. Также авторы изучили кинетические характеристики переработки аргиллитов при хлорировании.

Результаты, которые получены в процессе хлорирования аргиллитов, обобщаются в виде рисунка 1.3.

Рисунок 1.3. описывает зависимости извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 от температуры хлорирования аргиллитовой руды, времени хлорного разложения, выбора восстановителя и размеров частиц аргиллитовой руды. Согласно данным рисунка 1.3., для процесса хлорирования определены следующие оптимальные характеристики: предварительная термическая обработка аргиллитовой руды при $600^\circ C$, непосредственно сам процесс хлорирования при $700-800^\circ C$ в течение 2-х часов, добавка к шихте восстановителя 40-60%, размеры частиц аргиллитовой руды 0.1 мм и менее [82, 96].

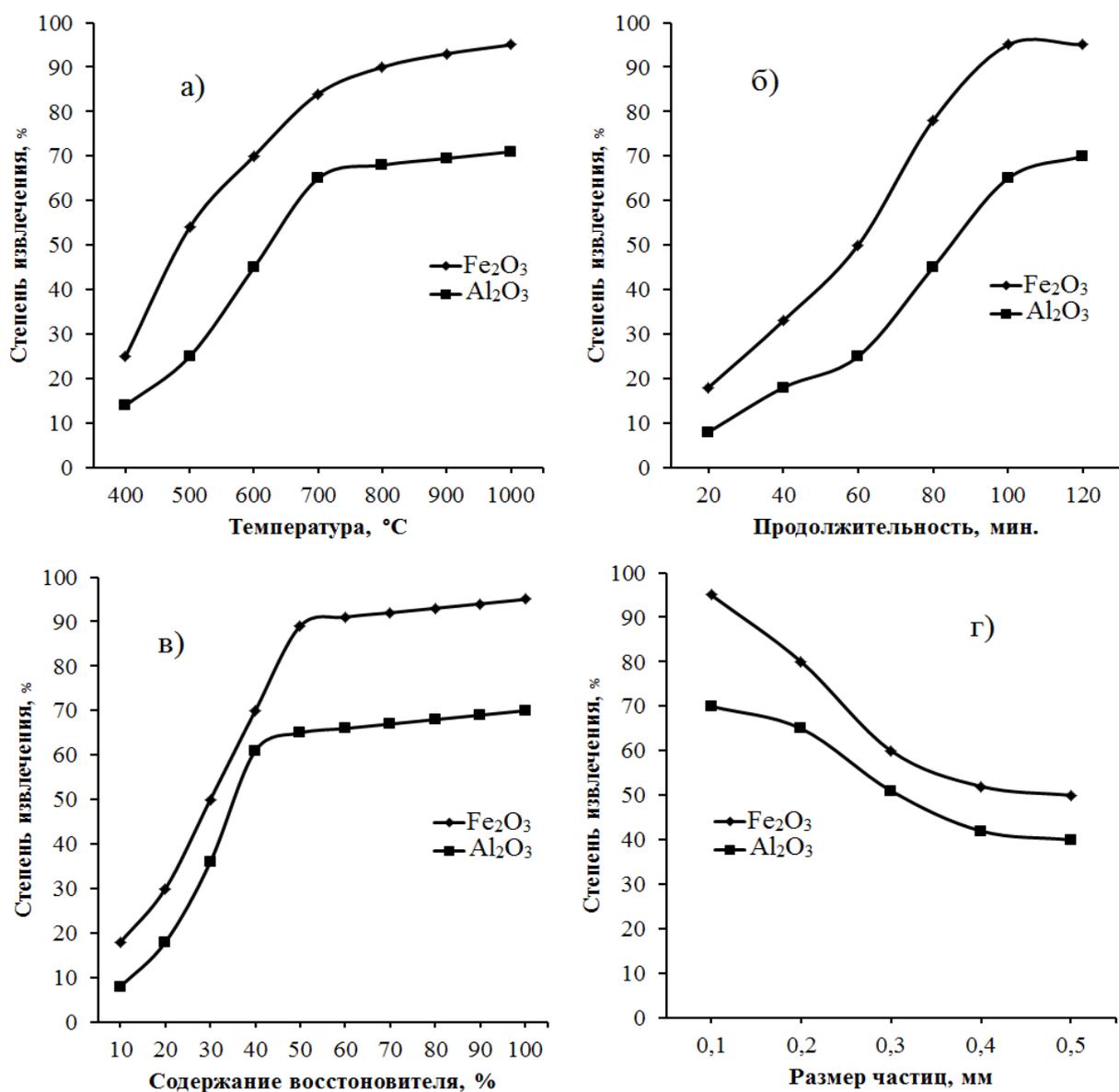


Рисунок 1.3 – Влияние температуры (а), времени хлорирования (б), количества восстановителя (в) и размеров частиц (г) на извлечение Al_2O_3 и Fe_2O_3 при хлорировании аргиллитовой руды месторождения Зидды.

Как отмечено в работах [61, 97, 98], Д.Д. Расулов и коллеги исследовали переработку аргиллитового сырья и Чашма–Санг хлорированием (рисунок 1.4).

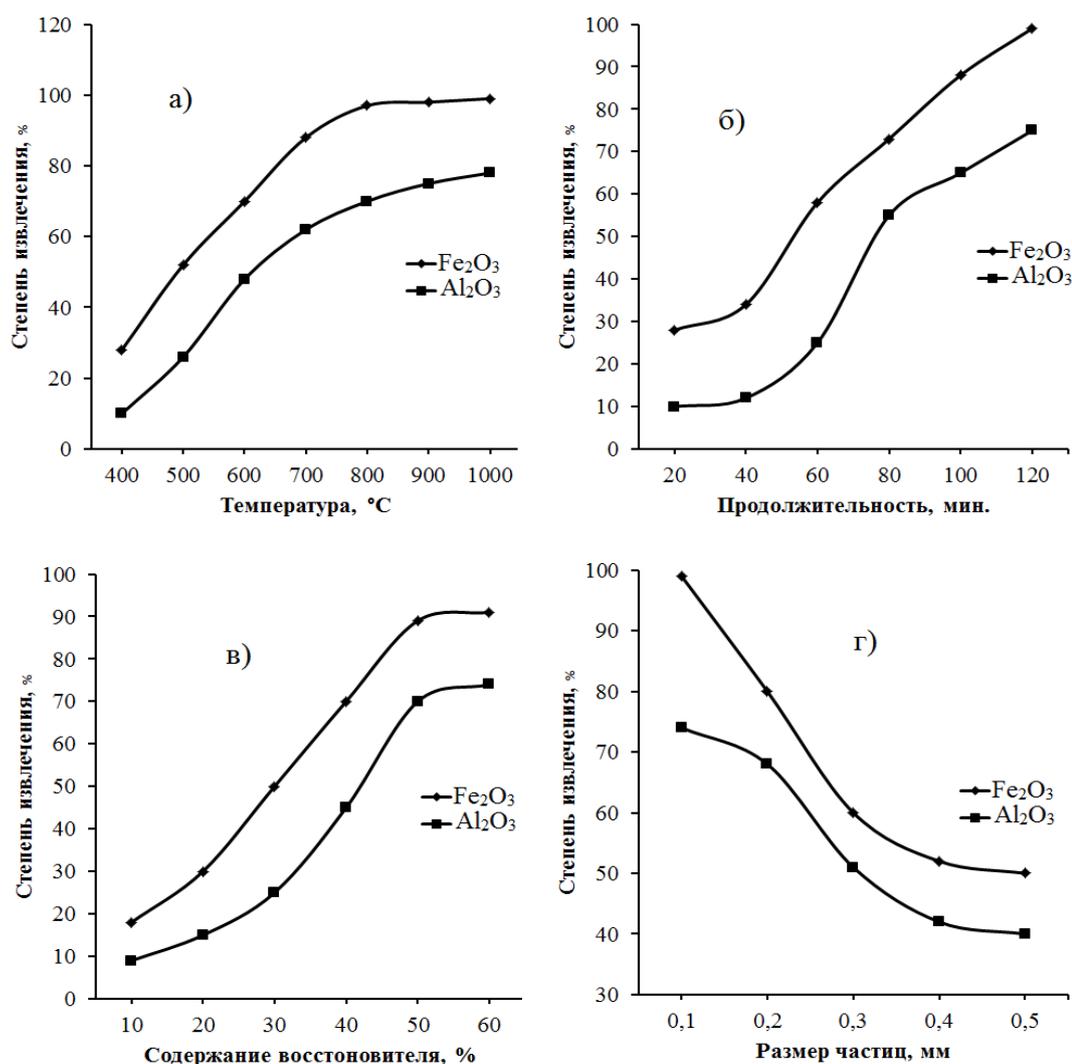


Рисунок 1.4 - Влияние температуры (а), времени хлорирования (б), количества восстановителя (в) и размеров частиц (г) на извлечение Al_2O_3 и Fe_2O_3 при хлорировании аргиллитовой руды месторождения Чашма-Санг.

Из рисунка 1.4 видно, что также исследовано влияние температуры, времени хлорирования, влияние восстановителя и размера частиц аргиллита. Температуру процесса варьировали в диапазоне от 400 до 1000°C, восстановитель добавляли в широких пределах до 50%. На основании рисунка 1.4 сделан вывод, что максимальные извлечения при хлорировании аргиллитов Чашма-Санг составили: Al_2O_3 – 78.4% и Fe_2O_3 – 97.2%. Такие извлечения достигаются при температуре хлорирования 1000°C [97, 98].

1.5. Кислотные методы переработки цеолитов Таджикистана

На территории Таджикистана имеются месторождения цеолитовых руд. Цеолиты являются гидратированными силикатами алюминия и кальция. При дегидратации цеолитов их кристаллы остаются прозрачными, они обладают свойством сорбировать газы, поэтому широко используются, как адсорбенты. Цеолиты при погружении в растворы солей вступают в реакции обмена с основаниями [99, 100].

Цеолиты делятся на три группы: 1 группа шабазитов – в неё входят минерал шабазит, представленный тригональной сингонией, и имеющий химическую формулу $\{(Ca, Na_2)(AlSi_2O_6 \cdot 6H_2O)\}$, а также минерал ломонит, имеющий моноклинную сингонию и химическую формулу $\{(Ca, Na_2)(AlSi_2O_6 \cdot 4H_2O)\}$ [101-104].

Вторая группа цеолитов – в неё входят минерал натролит, имеющий ромбическую сингонию и химическую формулу $\{Na_2[Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O]\}$, минерал томсонит, представленный ромбической сингонией и химической формулой $\{Ca_2Na[Al_5Si_5O_{20} \cdot 6H_2O]\}$, а также минерал сколецит, имеющий сингонию моноклинную и химическую формулу $\{Ca[Al_2Si_3O_{10} \cdot 3H_2O]\}$.

Третья группа цеолитов – включает минерал гейландит, имеющий моноклинную сингонию и химическую формулу $\{CaNa_2[AlSi_3O_8 \cdot 5H_2O]\}$, минерал филипит, имеющий моноклинную сингонию и химическую формулу $\{K_2Ca[Al_2Si_4O_{12} \cdot 4.5H_2O]\}$, а также минерал морденит, имеющий моноклинную сингонию и химическую формулу $\{(Ca, Na_2, K_2)[Al_2Si_9O_{22} \cdot 6H_2O]\}$.

М. А. Баротовым и др. [105-110] отмечается, что они перерабатывали кислотными способами цеолитовые руды, в качестве кислотных методов ими были выбраны серно- и соляной способы.

Как отмечается в работе [107], авторы также исследовали переработку цеолитовых руд, в частности, изучена солянокислотная переработка цеолитовой руды, изучены физические и химические характеристики исходной руды и конечных соединений, образующихся при переработке цеолитовой руды соляной кислотой. Изучены физико-химические параметры, оказывающие влияние на извле-

чение компонентов (температура кислотного разложения, время, концентрация и дозировка кислоты), эти параметры авторами широко варьировались и определены оптимальные, при которых достигался максимальный процент извлечения конечных соединений. Также в [107] приводятся данные по химическому составу цеолитового сырья, обобщённые в виде таблицы 1.2.

Таблица 1.2

Химический состав цеолитового сырья в туфах андезитов (пробы 1-3)

Порода	Проба	Содержание (%)									
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	П.п.п.*
Туфы андезитов	1	58.3	0.75	17.93	4.70	1.62	3.6	1.07	4.66	0.11	3.52
	2	58.42	0.72	18.17	4.71	1.65	9.59	1.08	4.65	0.10	3.49
	3	58.78	0.69	17.89	4.69	1.59	3.65	1.09	4.64	0.12	3.56

Авторами работ [105, 107] после проведения исследований по выявлению параметров солянокислотной переработки цеолитового сырья определены оптимальные параметры, при которых достигался максимальный процент извлечения из цеолитового сырья конечных соединений: предварительная термическая обработка цеолитового сырья при 600-700°C в течение 120 минут, солянокислотная обработка цеолитового сырья при 95°C, соляная кислота с концентрацией 20%.

Как отмечается авторами в работе [109], при солянокислотной переработке цеолитовой руды определено, что областью протекания процесса солянокислотного разложения цеолитовой руды является область диффузионная, так как энергия активации процесса, вычисленная статистическим и графическим методами, составляет 42.4 кДж/моль. Кинетические параметры процесса были изучены при температурах 20 – 100°C.

Также для цеолитов исследована серноокислотная переработка [106]. Проведены исследования по влиянию на серноокислотное разложение цеолитов различных физических и химических параметров, оказывающих влияние на извлече-

ние компонентов (температура сернокислотного разложения, время, концентрация и дозировка H_2SO_4), эти параметры авторами широко варьировались и проведена их оптимизация с целью достижения максимальных выходов конечных соединений из цеолитового сырья. После экспериментов по варьированию основных параметров процесса сернокислотного разложения цеолитового сырья определены следующие параметры, являющиеся оптимальными для проведения этого процесса: разложение цеолитового сырья серной кислотой при $85^\circ C$ в течение 100 минут, серная кислота с концентрацией 60%. При соблюдении указанных технологических процедур из цеолитовой руды извлекаются максимальные содержания оксидов - Al_2O_3 – 96.9%, Fe_2O_3 – 64.9%.

Как отмечается в работах [105, 110], авторами были проведены исследования по кислотному разложению цеолитовой руды и исследованы на коагулирующие характеристики конечные продукты разложения, авторы выявили, что алюможелезосодержащие растворы сульфатов и хлоридов проявляют высокую коагулирующую и сорбционную способность, поэтому эти соединения, полученные после разложения цеолитов, эффективно использовать при очистке вод с высокими показателями мутности.

Как отмечено в работе [105], анализ солянокислотного и сернокислотного разложения цеолитовой руды позволил авторам разработать обобщённую упрощённую технологическую схему и процедуры по кислотной переработке цеолитовой руды (рис. 1.5).

Как видно обобщённой схемы рисунка 1.5, схема состоит из следующих последовательных технологических процедур: измельчение цеолитовой руды и смешивание её в реакторе с кислотой (серной или соляной), где в процессе перемешивания смеси происходит кислотное разложение минералов цеолитовой руды, затем фильтрованием разделяются продуктивный раствор (жидкая фаза) от твёрдой фазы (пульпы), отделение геля-сорбента центрифугированием, в жидкой фазе остаётся коагулянт, а в твёрдой – кремнезём (рис. 1.5.).

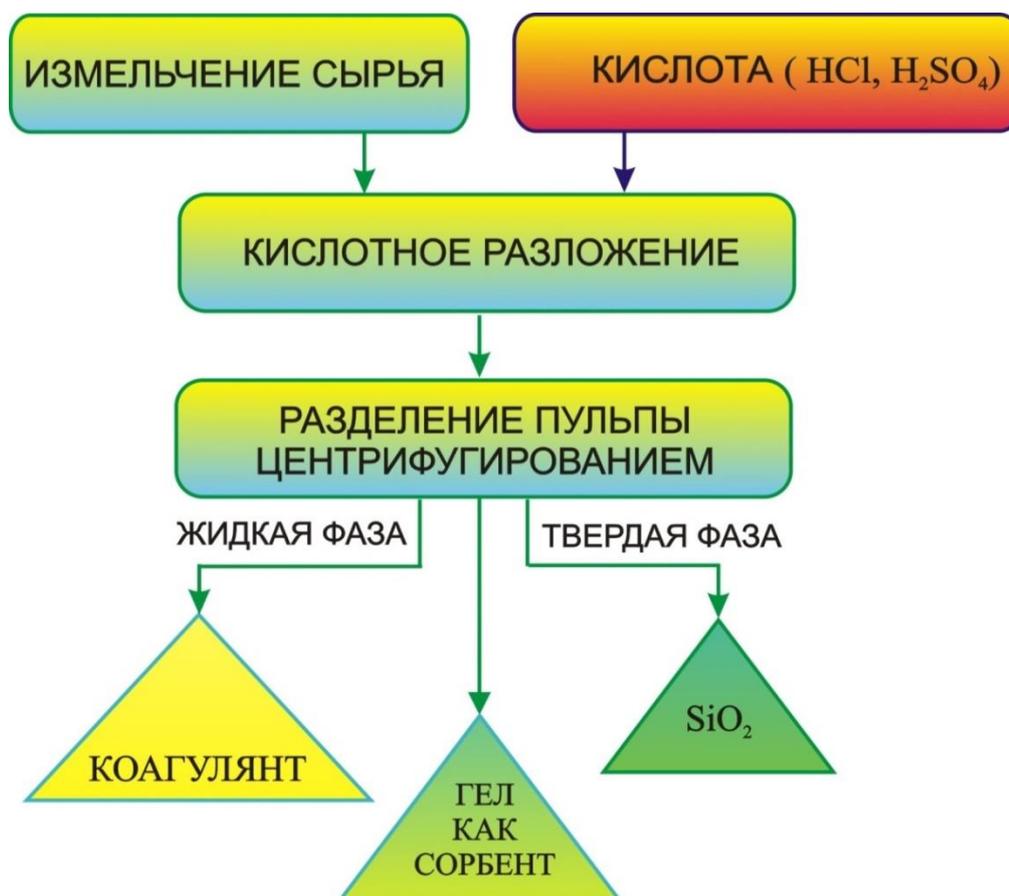


Рисунок 1.5. Обобщённая упрощённая технологическая схема по кислотной переработке цеолитовой руды.

1.6. Кислотная переработка бентонитовых глин Таджикистана

Бентониты, наряду с другим низкокачественным алюмосодержащим сырьём, составляют важнейший тип полезных ископаемых, необходимых для многих отраслей народного хозяйства. Они представляют собой глинистые породы, химический и минералогический состав которых, как отмечается в работах [111-112], является специфическим для бентонитовой руды. В качестве образцов были изучены бентонитовые руды Шаршарского месторождения Таджикистана (табл. 1.3.).

Химико-минералогическая характеристика бентонитового сырья (руды)
Шаршарского месторождения.

Химическая характеристика (в %)											
Si	H ₂ O	Ti	SO ₂	Al	P	Fe	K	Mg	Na	Ca	П.п.п.
28.33	5.78	2.425	0.18	7.85	0.020	2.92	1.87	1.05	0.15	0.02	12.45
Минералогическая характеристика (в %)											
SiO ₂	P ₂ O ₅	TiO ₂	H ₂ O	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	FeO	CaO	MgO	
60.8	0.06	0.71	5.78	13.9	2.26	4.12	0.81	0.29	0.88	2.33	

В работах [113-119] К. Ф. Эмомов и коллеги исследовали возможности разложения бентонитовых глин Республики Таджикистана с использованием некоторых минеральных кислот – HCl и H_2SO_4 . Авторы выявили оптимальные условия, при которых из бентонитовых глин извлекаются максимальные содержания компонентов, определено содержание компонентов, в частности, возможности получения смешанного коагулянта – в составе которого находится смесь соединений железа и алюминия.

Как отмечается в работах [113, 115], изучены кинетические характеристики получения смешанного коагулянта, представляющего собой смесь алюмо- и железосодержащих соединений, с целью выявления процентного выделения Al_2O_3 и Fe_2O_3 также проведено определение кинетических характеристик с целью выявления области протекания химических реакций разложения бентонитового сырья, как показано авторами, химические реакции протекают в области смешанной, находящейся между кинетической и диффузионной областями [115].

Для полученных алюможелезосодержащих растворов изучены их коагулянтные характеристики [113, 118], проведён сравнительный анализ коагулянт-

ных характеристик в сравнении с сернокислым алюминием, на основании результатов анализа сделано заключение, что коагулянт, полученный на основе бентонитового сырья, обладает лучшими коагулянтными свойствами, чем коагулянт сернокислый алюминий.

Для исследования физических и химических свойств исходного бентонитового сырья, промежуточных продуктов разложения и конечных соединений, которые были получены при серно- и солянокислотной переработке исходного бентонитового сырья применялись аналитические способы с использованием современного оборудования и приборов – это химический способ, силикатный, рентгенофазовый, дифференциальный термический способ и другие.



Рисунок 1.6. Обобщённая упрощённая технология кислотного разложения бентонитовой глины.

Как отмечено в работе [113], анализ солянокислотного и сернокислотного разложения бентонитовой глины позволил авторам разработать обобщённую

упрощённую технологическую схему и процедуры по разложению указанной бентонитовой глины и получить сорбенты для умягчения воды и очистки хлопкового масла и смешанный коагулянт (алюможелезный) (рис. 1.6).

1.7. Кислотное разложение алунитов

Алунит (или квасцовый камень) – это алюминиевые квасцы сложной структуры с гидроксильными и сульфатными группами. Алунит имеет сложную химическую формулу ($K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$). Ввиду того, что в алуните имеется несколько сульфатных групп, то эффективнее алунитовые руды перерабатывать с использованием кислотных способов, особенно эффективным для их переработки признан сернокислотный способ.

Алунитовые руды, наряду с бокситами, являются важными для алюминиевой промышленности. Крупнейшие месторождения алунитов находятся в Азербайджане на вершине горы Шару-Кар («Кислый камень»), имеют следующий средний химический состав: 20-21% Al_2O_3 ; 41-42% SiO_2 ; 4-5% Fe_2O_3 ; 4.5-5% Na_2O+K_2O .

Комплексная переработка алунитов даёт возможность получать глинозём, калийные удобрения, квасцы для очистки вод и др.

В Таджикистане имеется месторождение алунитовых руд – Токмак, которые имеют химический состав: Al_2O_3 – 19.3%, SiO_2 – 63.1%, Fe_2O_3 – 3.5%, K_2O – 3.2%, Na_2O – 1.1% и ряд оксидов в незначительных количествах (TiO_2 , MgO , CaO).

В работах [120-128] изучена комплексная переработка алунитовых руд. Авторы [120, 124] перерабатывали алуниты Токмакского месторождения, используя вначале дегидратирующий обжиг с последующим сернокислотным разложением. По результатам исследования алунитового сырья авторы предложили для данной переработки следующие технологические параметры: предварительный термический обжиг при 580-650°C в течение 20-30 минут, размеры частиц алунита 0,16 мм и менее; далее полученный спёк подвергался кислотной обработке при 100°C в течение 40-60 минут, серная кислота бралась 12-15-процентная, кислота дози-

валась из расчёта 120% стехиометрии для кислотного разложения каждого из компонентов спёка.

В работах [120, 121] проведено обобщение имеющихся материалов по переработке алунигов, физико-химическими методами исследованы и идентифицированы составы исходного алунигового сырья, промежуточных соединений и конечных продуктов, выявлены механизмы взаимодействия минералов и возможные химические реакции, протекающие при разложении алунигов. В частности, при дегидратирующем обжиге алуниговой руды происходит образование оксида алюминия в форме $\gamma - Al_2O_3$, а также натриевых и калиевых квасцов. При этом некоторые минералы не разлагаются, остаются в исходных формах – это кварц, ярозит и иллит.

Для алунигового сырья изучены его дегидратирующий обжиг и сернокислотное разложение полученных спёков, кроме того, проведено изучение кинетических характеристик. Показано, что дегидратирующий (сиккативный) обжиг подчиняется уравнению Колмогорова-Ерофеева, и вычисленная энергия активации этого процесса равна 39.0 кДж/моль, то есть гетерогенной областью протекания дегидратирующего обжига является область кинетическая.

По мнению авторов работ [120, 121], для алунигового спёка, подвергнутого переработке серной кислотой, энергия активации данного процесса равна 4.5 кДж/моль, этот процесс соответствует классическому кинетическому уравнению Ротиняна А. Л. и Дроздова Б. В., и, согласно полученному значению энергии активации, гетерогенной областью протекания этого процесса является область диффузионная.

Переработка алунигового сырья с получением из сернокислых алюминиевых растворов Al_2O_3 – глинозёма также заключалась в дальнейшей обработке карбонатом кальция алюминиевых растворов, и, как показано в работах [120, 126], оптимальными параметрами переработки алуниговой руды являются следующие: обработка продуктивного алюминиевого раствора карбонатом кальция в течение 40-60 минут при 50-100°C, дозирование карбоната кальция 100 % сте-

хиометрического количества, отношение жидкой и твёрдой фаз (Ж:Т) = 6:1 – 0:1.

При разложении алунитового сырья с использованием физико-химических методов анализа проводилось также определение минералогических форм исходной алунитовой руды, промежуточных и конечных соединений, полученных при химических реакциях. Так, при переработке алуниатов происходит образование сульфатных солей – сульфатов Na, K, Fe, Al. Затем переработкой этих сульфатных солей получают сульфат кальция, гидроксид железа и гидроксид алюминия. Так, алюминий образуется в форме рентгеноаморфной – в виде $Al(OH)_3$, калий находится в составе минерала араканита K_2SO_4 , натрий находится в составе минерала тенардита Na_2SO_4 , кальций находится в составе минерального гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, а железо находится в составе минерала гидрогетита $HFeO_2 \cdot nH_2O$ [120, 126].

В [120, 124] С. М. Гулахмадов и коллеги разработали для переработки алунитовой руды обобщённую упрощённую технологию (рис. 1.7.).

Сущность данной технологии состоит в следующем: алунитовую руду измельчают до размеров менее 0,16 мм, далее измельчённая руда посредством ленточного транспортёра поступает в электропечь на дегидратирующий обжиг.

Температура обжига 650-850°C, время обжига 20-40 минут. Получают алунитовый спёк, который посредством шнекового транспортёра поступает в реактор с раствором кислоты для разложения. В реактор добавляют с помощью насоса раствор H_2SO_4 10-12%, в реакторе поддерживают температуру 100°C в течение 40-60 минут, дозирование кислоты составляет 105% стехиометрического расчёта для сульфатирования каждого из компонентов спека.

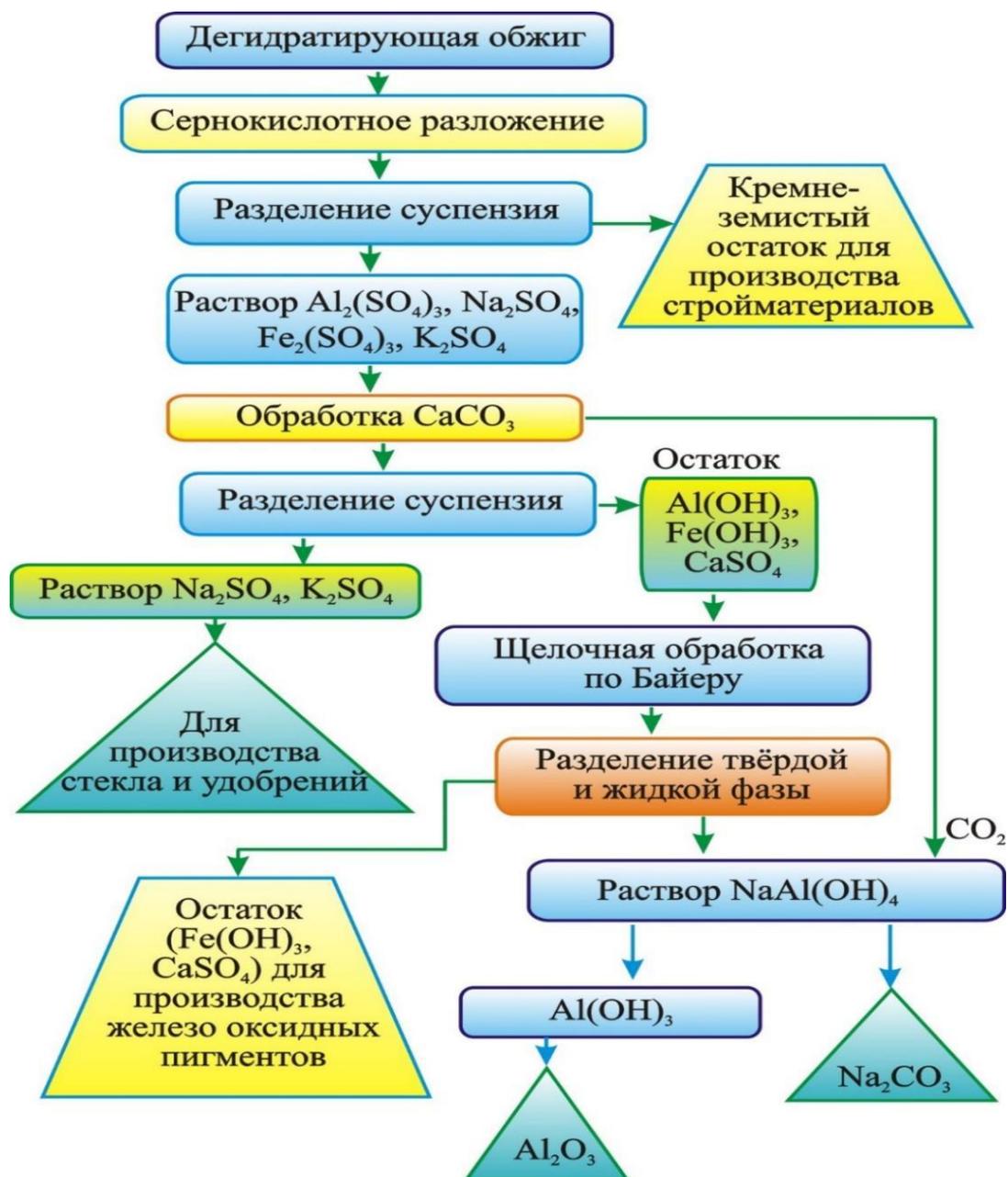


Рисунок 1.7. Обобщённая упрощённая схема технологии по комплексному разложению алунитовой руды.

После завершения процесса сернокислотного разложения алунитового спёка получают пульпу, далее полученная пульпа разделяется на твёрдую фазу и жидкую фазу (представляющую собой продуктивный раствор) фильтрацией. В составе продуктивного раствора находятся растворённые сульфатные соли – это сульфаты натрия и калия, железа и алюминия. В составе твёрдой фазы остаются кремнезём (SiO_2) и минерал иллит. При введении далее в смесь сульфатных растворов карбоната калия получали глинозём [120, 128].

1.8. Заключение по литобзору и задачи настоящей работы

На основании литературного обзора по теме диссертации сделан вывод, что бентонитовых глины, цеолитовые, сиаллитовые руды, каолиновое сырьё, нефелин-сиенитовое сырьё достаточно подробно исследованы, а также имеется много научных работ, посвящённых переработке указанного сырья различными кислотными способами и их хлорированием.

Как показано в работах [85-95], Каюмов А. М. и коллеги изучили переработку аргиллитовой руды и зелёной глины Чашма—Санг соляно- и азотнокислотными способами. Авторы для указанных видов сырья определили оптимальные параметры и условия протекания процессов, исследовали кинетические характеристики процессов, определили их энергии активации, на основании которых определили области протекания данных разложений [85, 87, 88, 89].

Как показано в работах [86, 90, 91], Мирзоевым Д. Х. и коллегами также найдены оптимальные параметры разложения и изучены кинетические характеристики переработки аргиллитового сырья и зелёной глины Чашма-Санг разложением их соляной кислотой.

Мирзоев Д. Х. и коллеги [129] на основании полученных результатов по исследованию кислотного разложения аргиллитового сырья и зелёной глины Чашма-Санга разработали обобщённые технологические схемы и технологические процедуры по разложению указанных видов сырья. Исследованы коагуляционные способности смешанных алюможелезосодержащих коагулянтов, полученных при солянокислотной переработке аргиллитовой руды и зелёной глины [129].

Таким образом, сделан вывод о том, что аргиллитовое сырьё, каолиновая и зелёная глина Чашма-Санг, как и другое сырьё многочисленных алюмосиликатных месторождений на территории страны, являются перспективными для переработки.

В диссертационном исследовании была поставлена задача исследовать физико-химические характеристики руд, представленных в месторождении Чашма-

Санг, в частности, аргиллитовые руды и каолиновые глины, исследовать процессы разложения указанного сырья, определить оптимальные условия разложения этого сырья в зависимости от изменения технологических параметров - температуры, длительности разложения (τ) некоторыми кислотами, концентрации этих кислот для разложения. Одновременно в задачи исследования входило изучение кинетики этих процессов с определением кинетических критериев при разложении указанных видов сырья некоторыми кислотами.

В данном исследовании также рассматривается спекание каолинового и аргиллитового сырья с последующим водным и затем кислотным разложением спеков, полученных в процессе спекания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД –
АРГИЛЛИТОВ И КАОЛИНОВЫХ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗИДДЫ И
ЧАШМА-САНГ ТАДЖИКИСТАНА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

2.1. Химико-минералогические характеристики
нефелин-сиенитового сырья

По своему происхождению нефелин-сиенитовое сырьё (минерал нефелин-сиенит) относится к полностью кристаллическим плутоническим магматическим интрузивным горным породам, состав которой преимущественно представлен минералом нефелином (примерно 50% от общего количества) и полевым шпатом щелочным (от 45 до 80%), поэтому нефелин-сиенитовые породы являются преимущественно щелочными породами. Помимо нефелин-сиенита и полевого шпата, одними из чаще встречающимися пороодообразующими минералами нефелин-сиенитового сырья являются амфибол, пироксен и биотит, также являющиеся щелочными минералами и их содержание в нефелин-сиенитовом сырьё имеет широкие границы – от 5 до 35%. Кроме указанных минералов, нефелин-сиенитовое сырьё в своём составе может содержать значительные количества акцессорных минералов – это редкие минералы лопарит и ринколит; минералы с содержаниями хлора, фтора, CO_2 , P_2O_5 – это флюорит, виллиомит, апатит, кальцит, канкринит; титаносиликатные минералы – энigmatит, лампрофиллит, астрофиллит, титанит; цирконосиликатные минералы - циркон, эвдиалит и др. Цвет нефелин-сиенитов зависит от окраски и количества цветных минералов, а также самого нефелина, окраска которого варьирует от серой до красноватой или зеленоватой. Нефелин-сиениты представлены широким спектром самостоятельных горных пород, которых известно более десятка. Наиболее часто встречающиеся – это фойяиты, относящиеся к лейкократовым нефелин-сиенитам, имеющие светло-серую окраску и выражены в крупных или средних зёрнах; рихчорриты, являющиеся разновидностью щелочных полевых шпатов, имеющих пойкилитовую структуру и зеленова-

то-серую или желтовато-серую окраску; луювриты, имеют резко выраженную трахитоидную структуру и зеленовато-чёрную окраску; миаскиты, в их составе в основном присутствуют железистые биотиты.

В составе нефелин-сиенита в основном содержится SiO_2 – 50-60%, Al_2O_3 – 19-24%, $Na_2O + K_2O$ - 12-17%. Химические и минералогические характеристики нефелин-сиенитового сырья Турпи отражены в таблице 2.1.

На основе данных таблицы 2.1 сделано заключение, что в нефелиновых сиенитах Турпи более 22% составляет оксид алюминий и по минералогическому составу основным минералом является минерал нефелин.

Таблица 2.1

Химико-минералогическая характеристика нефелин-сиенитового сырья месторождения Турпи

Порода	Компоненты (%)						
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	П.п.п.
Нефелин-сиенит	22.3	6.4	53.0	6.5	6.6	2.5	2,7
Минералы	Формула					Содержание (%)	
Нефелин	$(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$					25.5	
Альбит	$Na[AlSi_3O_8]$					25.8	
Ортоклаз, микроклин	$K[AlSi_3O_8]$					35.1	
Биотит	$K_2O \cdot MgO \cdot (Al,Fe)_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O$					6.9	
Анортит	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$					4.6	
Кальцит	$CaCO_3$					2.0	
	Итого:					99.9	

В зависимости от содержания и соотношения в нефелин-сиените щелочей и алюминия, в его составе определяются акцессорные и цветные минералы. В зависимости от содержания в нефелин-сиенитах алюминия и щелочи их принято разделять на несколько типов: нефелин-сиениты агпаитовые, в которых содержание

алюминия меньше, чем содержание щёлочи, к этому типу минералов отнесены щелочные пироксены, щелочные амфиболы, цирконо- и титаносиликаты сложных составов; миаскитовые нефелин-сиениты (содержание щелочей ниже, чем содержание алюминия) – это различные слюдястые минералы и простые акцессорные минералы (циркон, ильменит, титанит). Нефелин-сиениты имеют плотность в пределах 2600-2800 кг/м³.

2.2. Аргиллиты месторождений Чашма-Санг и Зидды [130, 131]

Аргиллиты, как известно, это глинистая горная порода, образовавшаяся в результате уплотнения, дегидратации и цементизации глин при диагенезе и эпигенезе. Аргиллитовые породы используются достаточно широко во многих отраслях народно-промышленного комплекса страны. Это литейные производства, производство огнеупорных материалов, строительной керамики, в производстве резины и бумаги, используется в качестве очищающих составов при чистке газо- и нефтепроводов от жировых скоплений.

Аргиллитовые породы местных месторождений - Чашма—Санг и Зидды имеют физические и химические характеристики, близкие к аналогичным характеристикам к аргиллитовой породе одного из известнейших аргиллитовых месторождений мира – "Острова Королевы Шарлотты".

Аргиллитовая порода месторождения Чашма—Санг представлена следующим химическим составом:

Al_2O_3 – 31.6%; Fe_2O_3 – 8.74%; SiO_2 – 42.8%; Na_2O – 0.1%; K_2O – 2.95%; CaO – 1.0%; MgO – 1,0%; п.п.п. – 10.0% (рисунок 2.1).

Аргиллитовая порода месторождения Зидды представлена следующим химическим составом:

Al_2O_3 – 19.5%; Fe_2O_3 – 4.99%; SiO_2 – 60.0%; Na_2O – 0.1%; K_2O – 1.2%; CaO – 1.0%; MgO – 1.0%; п.п.п. – 10.0%.

Что касается минералогического состава, то аргиллитовая порода представлена такими минералами, как гематитом, каолинитом, гётитом, иллитом, кварцем, в составе породы также имеются в незначительных количествах и некоторые

другие минералы. Минералогический состав аргиллитовой породы подтверждён рентгенофазовым анализом, где на штрих-диаграмме присутствуют пики указанных минералов (рис. 2.1). Штрих-диаграммы для аргиллитовой породы, полученные нами, совпадают с литературными источниками [58, 82, 130, 131].

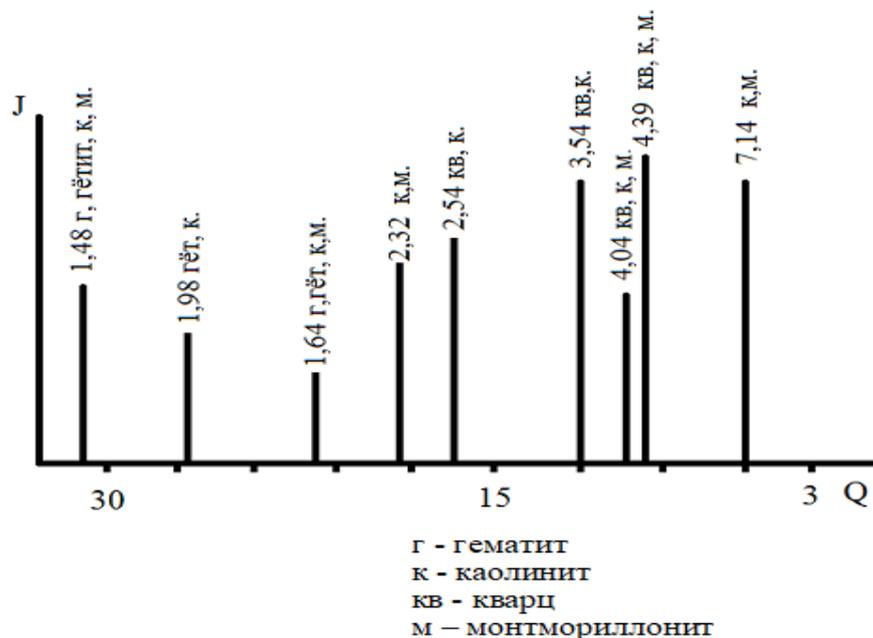


Рисунок 2.1. Штрих-диаграмма исходного аргиллитового сырья Чашма-Санг Таджикистана.

2.3. Каолиновые и зелёные глины месторождения Чашма-Санг [130]

Алюминийсодержащее сырьё – каолиновая и зелёная глина имеют значительные содержания кремния в своём составе, в связи с чем указанные виды сырья в последние десятилетия стали широко применяться в различных отраслях народнохозяйственного комплекса Таджикистана, их спектр достаточно различен и востребован - это сорбенты, огнеупорные материалы, исходные материалы для получения железо- и алюмосодержащих соединений и многое другое.

Изученные нами химико-минералогические составы каолиновой глины и зелёной глины, которые представлены в месторождениях Чашма-Санг и Зидды, практически совпадают с литературными источниками (табл. 2.2 и 2.3) [130].

Таблица 2.2

Химические характеристики аргиллитовых пород Зидды и Чашма-Санг, каолина и зелёной глины Чашма-Санг

Месторождения	Порода	Компоненты (%)															
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Ti	Pb	Ba	Cu	Cr	Ni	V	Zn	П.п.п.
Зидды	Аргиллит	19.75	4.99	60	0.1	1.2	1	1	0.6	-	0.3	0.01	0.03	0.001	0.01	0.3	10
Чашма-Санг	Аргиллит	31.6	8.74	42.86	0.1	2.95	1	1	0.6	0.001	0.3	0.01	0.03	0.003	0.01	0.6	10.5
Чашма-Санг	Каолиновая глина	24.8	10.98	49.9	0.3	2.65	1	1.1	1.8	-	-	0.01	-	-	0.01	0.01	6.3
Чашма-Санг	Зелёная глина	20.38	11.97	51.3	1	2.45	0.5	1	1.8	-	0.3	0.03	0.003	-	0.01	0.03	8.4

Таблица 2.3

Минералогические характеристики аргиллитовых пород Зидды и Чашма-Санг, каолина и зелёной глины Чашма-Санг

Зидды	Аргиллит	Каолинит	Гематит	-	Кварц	Монтмориллонит	Иллит	-	-
Чашма-Санг	Аргиллит	Каолинит	Гематит	-	Кварц	Монтмориллонит	-	-	-
Чашма-Санг	Каолиновая глина	Каолинит	Гематит	Гётит	Кварц	Монтмориллонит	Иллит	Гидраргиллит	Гидрослюда
Чашма-Санг	Зелёная глина	Каолинит	Гематит	Гётит	Кварц	Монтмориллонит	Иллит	Гидраргиллит	Гидрослюда
		Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 2H ₂ O	Fe ₂ O ₃	FeO(OH)	SiO ₂	M(OH)Si ₃ Al ₄ O ₂₀ · nH ₂ O (M=Na, K, Ca)	KAl ₂ (OH) ₂ [AlSi ₃ O ₁₀]· nH ₂ O	Al(OH) ₃	(Na)Al ₂ (AlSi ₃)· O ₁₀ [(OH) ₂ · H ₂ O]

Как видно из таблицы 2.3, для всех рассматриваемых месторождений зелёная глина имеет близкий минералогический состав, отличаясь только по минералам иллиту и гётиту. Название эта глина получила в связи со своей окраской, так как зелёный оттенок ей придают некоторые химические элементы (медь, марганец, кобальт, фосфор, молибден в различных сочетаниях и содержаниях), а также железоксидные пигменты – α – и γ – $FeO(OH)$, которые содержатся в составе глины в микроколичествах.

Входящие в состав зелёной глины минералы определялись снятием её штрих-диаграммы (рис. 2.2). Согласно рисунку 2.2, на штрих-диаграмме присутствуют пики, характерные для минералов гётита, кварца, иллита, каолинита, монтмориллонита и других слоистых глинистых минералов, а также с включением карбонатных или песчаных частиц.

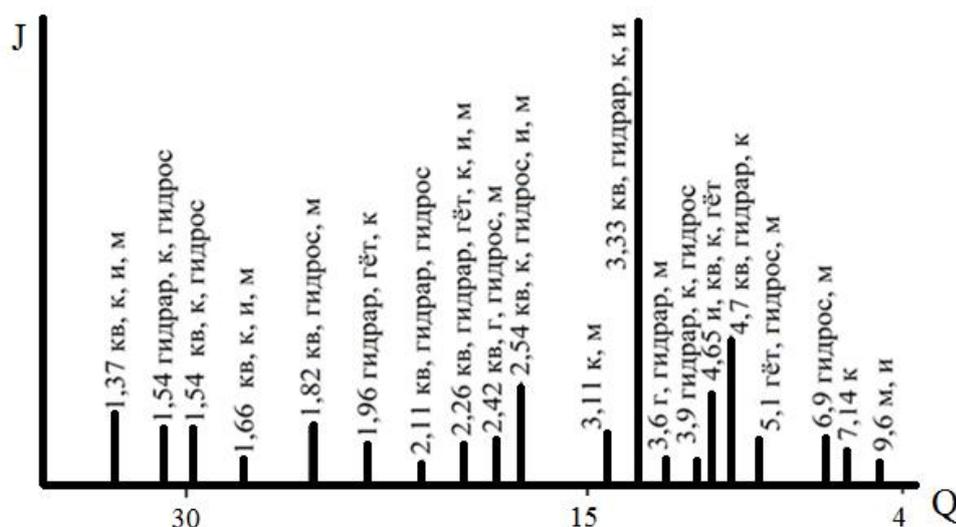


Рисунок 2.2 – Штрих-диаграмма исходной зелёной глины: кв – кварц; к – каолинит; и – иллит; м – монтмориллонит; гёт – гётит; г – гематит; гидрос – гидрослюда; гидрар – гидраргиллит.

Химический состав зелёной глины (в процентах):

Al_2O_3 – 20.4; Fe_2O_3 – 12.0; SiO_2 – 51.3; Na_2O – 0.99; K_2O – 2.44; CaO – 0.5; MgO – 1.0.

В химическом составе зелёной глины также содержатся некоторые химические элементы, содержание которых менее одной десятой процента.

Химический состав каолинового сырья Чашма-Санг, %:

Al_2O_3 – 24.78; Fe_2O_3 – 11.0; SiO_2 – 50.0; Na_2O – 0.29; K_2O – 2.66; CaO – 1.0;
 MgO – 1.09.

В химическом составе каолиновой глины также содержатся некоторые химические элементы, содержание которых менее одной десятой процента.

Дифференциально-термический анализ, проведённый нами на дериватографе Q-1000 системы Паурлик-Эрдей со скоростью нагрева $5^\circ/\text{мин}$, показал, что наши полученные данные соответствуют данным, приведённым в литературных источниках. Конкретно, на термограмме каолиновой глины месторождения Чашма-Санг видно проявление эндотермического эффекта, который проявляется в температурном диапазоне $400\text{-}700^\circ\text{C}$. Проявленные эндоэффекты в температурном диапазоне $550\text{-}600^\circ\text{C}$ свидетельствуют о том, что в минерале каолините происходят изменения его структуры (рисунок 2.3).

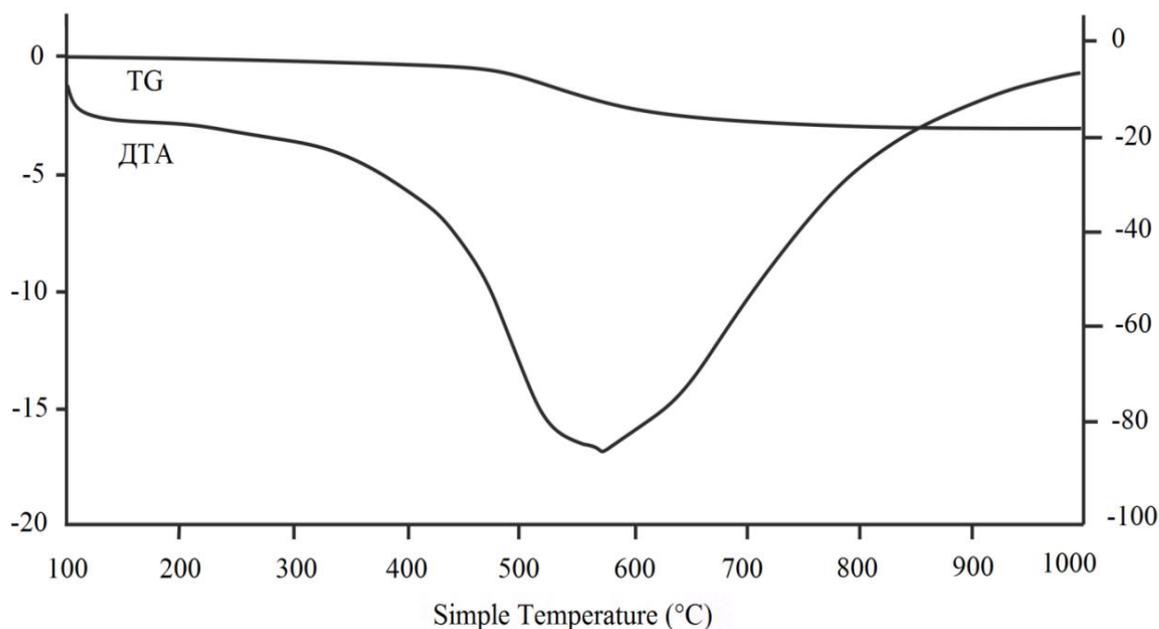


Рисунок 2.3. Термограмма каолиновой глины Чашма-Санг.

Термограммы, которые были сняты для зелёной глины, имеют существенные отличия от литературных данных по этому сырью. Как видно из термограмм зелёной глины, здесь имеют место несколько эндоэффектов, свидетельствующих

о полиморфных изменениях в составе минералов, кроме того, между минералами зелёной глины происходят химические взаимодействия (рис. 2.4).

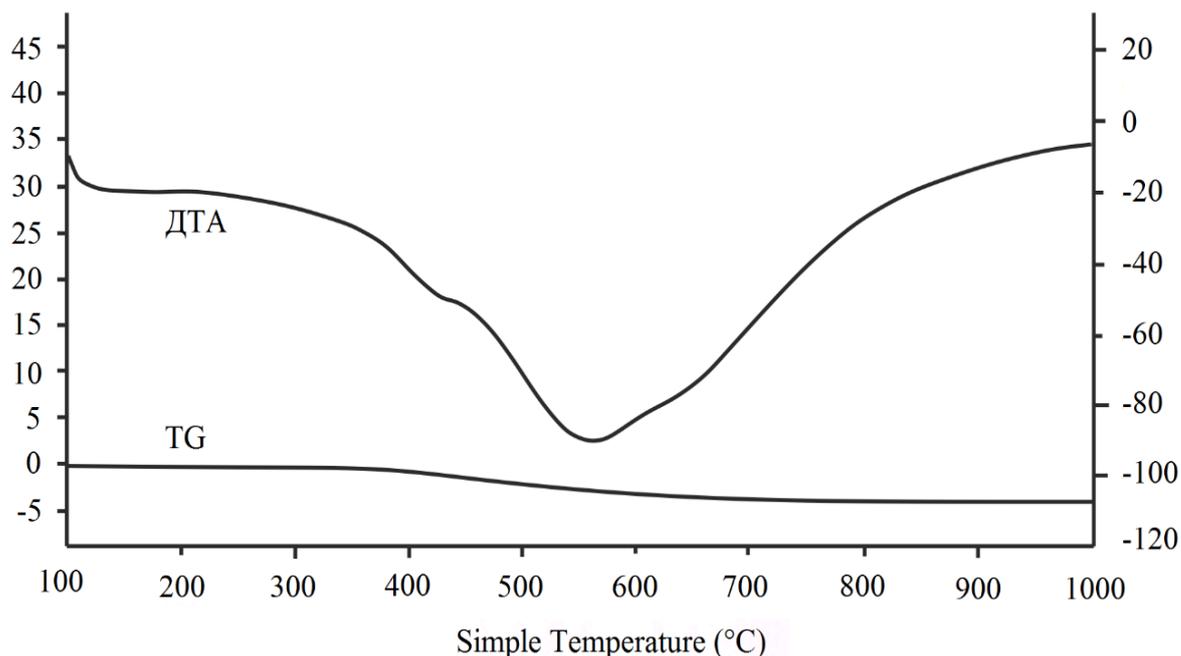


Рисунок 2.4. Термограмма зелёной глины Чашма-Санг.

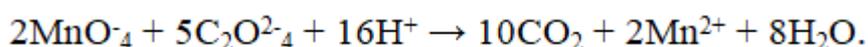
2.4. Химический анализ

Методами химического анализа, используемыми в диссертационном исследовании были следующие – титриметрический метод (комплексометрия), оптический метод пламенной фотометрии, метод Фольгарда (роданометрический), перманганатометрическое титрование.

Для исследования каждая навеска минеральной руды массой 0.1-0.3 граммов высушивалась в эксикаторе до абсолютно сухого состояния, предварительно выдерживали в эксикаторе, далее растворяли.

Использование перманганатометрического метода – в ряде случаев для определения кальцийсодержащих соединений и непосредственно самого кальция в минералах. Содержания кальция определяли путём определения его солей – оксалатов с одновременным присутствием металлического алюминия. Заранее проводили связывание алюминия при помощи комплексона.

По данным перманганатометрии определено протекание следующей химической реакции:



Образцы сырья предварительно растворяли в дистиллированной воде с получением водных растворов, нейтрализовали аммиаком до значений pH, составивших pH=4, далее приливали к водным образцам трилон Б (хелатон III).

Комплексонометрический метод. Применялся при определении содержаний алюминия в пробах. Сущность метода заключается в том, что алюминий может образовывать комплексные соединения с трилоном Б (двузамещённая натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА)).

Использование метода пламенной фотометрии в случае определения натрия и калия в пробах минерального сырья. Были получены интенсивные полосы, которые с помощью светофильтров выделялись из пламени и регистрировались с помощью светоприёмника. В нашем случае в основном были зарегистрированы спектральные полосы, которые проявляются характерными для каждого из щелочных металлов. Содержания натрия или калия в образцах определяли построением градуировочной кривой линии, построенной согласно с координатами интенсивности излучения для каждого стандартного образца.

Роданометрический метод (метод Фольгарда) применялся при определении хлор-ионов. Данный метод основывается на способности азотнокислого серебра связывать ионы хлора с последующим титрованием роданитом в присутствии ионов железа (III), точку эквивалентности в данном методе наблюдают по образованию интенсивного красного окрашивания, которое вызывается роданидом железа.

2.5. Термодинамическая оценка разложения алюмосиликатных руд минеральными кислотами

2.5.1. Термодинамический анализ процессов при солянокислотном разложении каолиновых глин [131]

Основными способами, более часто употребляемыми для разложения алюмосиликатного сырья, признано считать кислотные способы, и среди кислотных способов более рациональными и эффективными являются соляно- и серно-

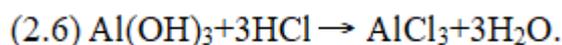
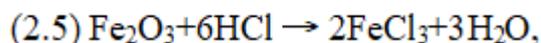
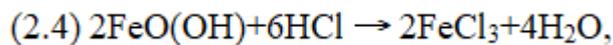
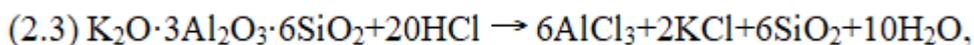
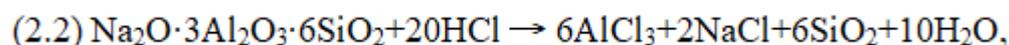
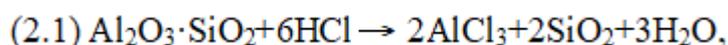
кислотный способ, данный выбор обосновывается более низкой стоимостью и большей доступностью сравнительно с другими минеральными кислотами.

Для понимания и разработки технологических процедур при серно- и солянокислотном разложении сырья в данном разделе мы приводим термодинамические оценки солянокислотной переработки исходного сырья - каолиновой глины [131].

В значительном количестве научных работ, в том числе [132, 133], утверждается, что каолиновое сырьё месторождения Чашма-Санг имеет следующий минералогический состав: гидрослюда ($3\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$), каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), гидраргиллит ($\text{Al}(\text{OH})_3$), иллит ($\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$), монтмориллонит ($(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), кварц (SiO_2), гематит (Fe_2O_3), гётит ($\text{FeO}(\text{OH})$).

Согласно указанным выше работам по изменению термодинамических характеристик минералов, в таблице 2.4., обобщаются справочные данные, касающиеся изменению энтальпии и энтропии указанных минералов каолинового сырья, а также составляющих их соединений.

Нами определены химреакции, которые возможны при разложении минералов, входящих в состав каолиновой глины, при их солянокислотном разложении:



Состояние химических реакций в целом зависит от их основных термодинамических характеристик – энтальпии (ΔH_{298}^0), энтропии (ΔS_{298}^0), энергии Гиббса (ΔG_{298}^0). Для термодинамического обоснования протекания химических реакций (2.1)-(2.6) использовали следующие термодинамические уравнения:

$$\Delta H_P^0 = \sum \Delta_f H_{\text{конечный продукт}}^0 - \sum \Delta_f H_{\text{исходное вещество}}^0,$$

$$\Delta S_P^0 = \sum \Delta S_{\text{конечный продукт}}^0 - \sum \Delta S_{\text{исходное вещество}}^0,$$

$$\Delta G_p^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0.$$

В таблице 2.4 обобщены вычисленные значения термодинамических характеристик - энтальпии (ΔH_{298}^0) и энтропии (ΔS_{298}^0) для всех компонентов каолиновой глины при её солянокислотном разложении. На основании полученных данных вычисления энтальпии (ΔH_{298}^0) и энтропии (ΔS_{298}^0) для предполагаемых химических реакций (2.1)-(2.6) и таблицы 2.4 сделано заключение, что вероятно, условия протекания указанных химических реакций (2.1)-(2.6) являются стандартными условиями.

Таблица 2.4

Значения термодинамических характеристик - энтальпии (ΔH_{298}^0) и энтропии (ΔS_{298}^0) для всех компонентов каолиновой глины при её солянокислотном разложении

Соединения	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·град
<i>HCl</i>	-165.6	56.6
<i>Fe₂O₃</i>	-822.0	87.4
<i>SiO₂,крист.</i>	-910.9	41.8
<i>AlCl₃</i>	-1031.4	-131.4
<i>H₂O_{жидк.}</i>	-285.8	70.1
<i>FeCl₃</i>	-574.6	-139.3
<i>Al(OH)₃</i>	-1675.7	50.9
<i>NaCl</i>	-97.6	27.6
<i>KCl</i>	-419.4	157.4
<i>Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O_{кр}</i>	-4097.4	203.4
<i>FeO(OH)_{кр}</i>	-558.1	60.4
<i>NaAl₂[AlSi₃O₁₀](OH)_{2 кр}</i>	-5932.5	284.5
<i>KAl₂[AlSi₃O₁₀](OH)_{2 кр}</i>	-5982.7	306.4

Для всех химических реакций (2.1)-(2.6) был произведён расчёт термодинамических характеристик (таблицы 2.5. и 2.6.).

Таблица 2.5

Значения термодинамических характеристик для химреакций (2.1)-(2.6) при разложении минералов каолиновой глины с помощью соляной кислоты

Реакции	ΔH^0_{298} , кДж/моль	ΔS^0_{298} , Дж/моль·град	ΔG^0_{298} , кДж/моль
(2.1)	-223	-371.6	-112.07
(2.2)	-102	-1340.5	297.36
(2.3)	-645	-1124.6	-310.07
(2.4)	-183	-458.9	-45.84
(2.5)	-191	-494.9	-43.57
(2.6)	-2668	-160.8	-2620.27

Таблица 2.6

Энергии Гиббса (ΔG^0_{318} , кДж/моль) реакций, протекающих при разложении минералов каолиновой глины с помощью соляной кислоты при $T=318-438$ К

Реакции	ΔG^0_{318}	ΔG^0_{338}	ΔG^0_{358}	ΔG^0_{378}	ΔG^0_{398}	ΔG^0_{418}	ΔG^0_{438}
(2.1)	-104.63	-97.2	-89.77	-82.34	-74.9	-64.47	-60.04
(2.2)	324.16	350.9	377.78	404.59	431.4	458.21	485.02
(2.3)	-287.37	-264.88	-242.39	-219.9	-197.4	-174.9	-152.4
(2.4)	-36.65	-27.47	-18.29	-9.12	0.058	9.23	18.41
(2.5)	-33.67	-23.77	-13.87	-3.98	5.91	15.81	25.71
(2.6)	-2719.3	-2722.5	-2725.74	-2728.96	-2732.17	-2735.39	-2738.6

Проведено определение зависимости энергии Гиббса/температуры при разложении минералов каолинового сырья при взаимодействии с HCl, опыты проведены в широком интервале температур - 318, 338, 358, 378, 398, 418, 438 К (табл. 2.6, рис. 2.5) и показано что при увеличении температуры солянокислотного разложения минералов каолинового сырья процесс разложения значительно ускоряется, то есть можно утверждать, что увеличение температуры оказывает положи-

тельное воздействие на процесса разложения минералов и сам процесс значительно ускоряется.

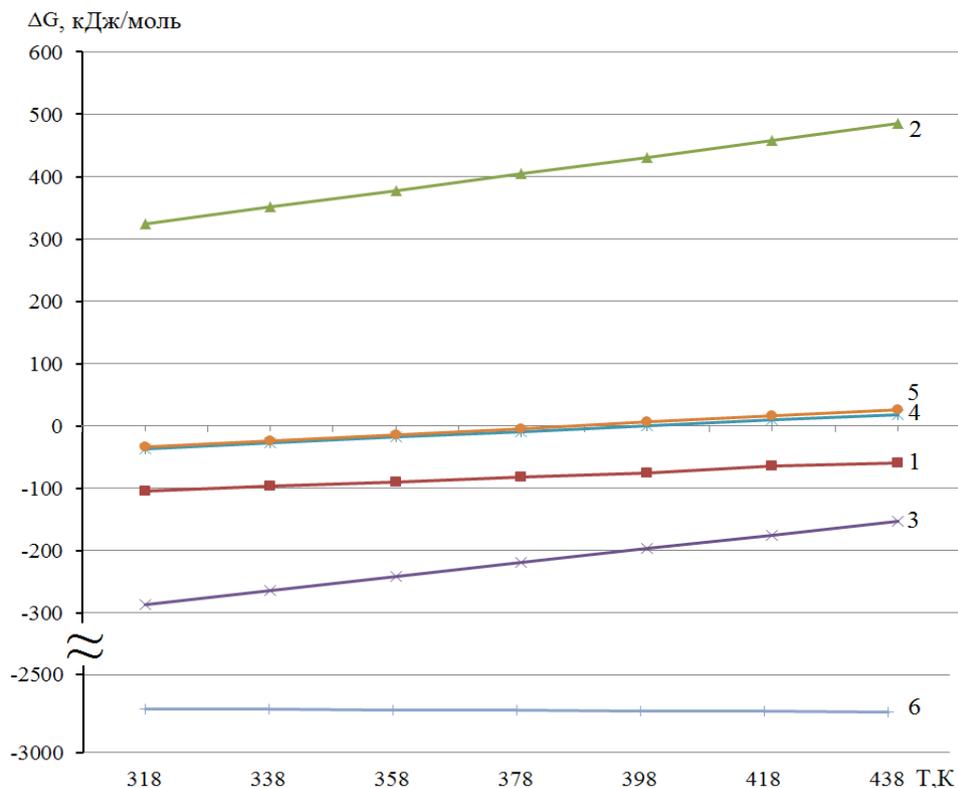


Рисунок 2.5. Изменения энергии Гиббса/температуры для химреакций, протекающих при разложении минералов каолиновой глины с помощью соляной кислоты.

Соответственно, разложение каолинового сырья при взаимодействии с HCl необходимо проводить в температурном интервале 318-438 К, в этом случае достигаются максимальные извлечения ценных соединений.

2.5.2. Термодинамический анализ процессов при сернокислотном разложении каолиновых глин месторождения Чашма–Санг

В переработке алюмосодержащего сырья в основном используются две минеральных кислоты - серная и азотная, они более доступны, эффективны, с их использованием возможно извлечение в продуктивные растворы различных ценных востребованных соединений уже на начальных стадиях технологических процедур.

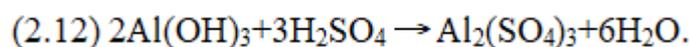
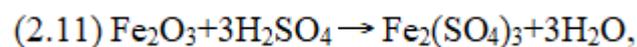
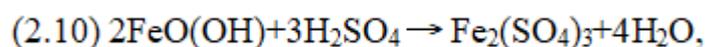
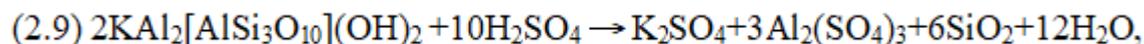
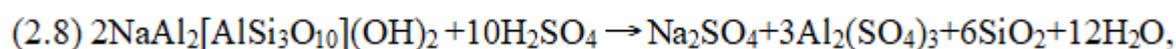
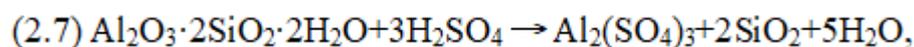
На основании изучения литературных источников [45-48] сделано заключение, что серная кислота является перспективной при кислотном разложении указанного вида сырья.

Для понимания и разработки технологических процедур при сернокислотном разложении каолиновых глин в данном разделе мы приводим термодинамические оценки сернокислотного разложения каолиновой глины.

Каолиновое сырьё месторождения Чашма-Санг имеет следующий минералогический состав: гидрослюда ($3\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$), каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), гидраргиллит ($\text{Al}(\text{OH})_3$), иллит ($\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$), монтмориллонит ($(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), кварц (SiO_2), гематит (Fe_2O_3), гётит ($\text{FeO}(\text{OH})$).

С целью исследования термодинамических характеристик и проведения термодинамического анализа сернокислотного разложения каолинового сырья и каждого из минералов его состава, в литературных справочных источниках имеются термодинамические характеристики, которые обобщаются нами в таблице 2.7.

Нами определены химреакции, которые возможны при разложении минералов, входящих в состав каолиновой глины, при их сернокислотном разложении:



Необходимо указать, что кроме указанных химических реакций (2.7) – (2.12) имеется возможность также протекания других реакций при сернокислотной переработке каолиновой глины и разложения минералов её состава с получением не только указанных конечных соединений, но и других соединений.

В таблице 2.8 обобщены вычисленные значения термодинамических характеристик - энтальпии (ΔH_{298}^0) и энтропии (ΔS_{298}^0) для всех компонентов каолиновой глины при её сернокислотном разложении. Расчёты величин термодинамических параметров для каждой химреакции (2.7)-(2.12) проводились, учитывая аналогичные величины справочных источников [87].

Таблица 2.7

Значения термодинамических характеристик - энтальпии (ΔH_{298}^0) и энтропии (ΔS_{298}^0) для всех компонентов каолиновой глины при её сернокислотном разложении

Соединения	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·град
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ кр	-2825.7	-563.9
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кр	-4097.4	203.4
K_2SO_4 кр	-1415.5	219.8
$\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ кр	-5932.5	284.5
Na_2SO_4 кр	-1391.8	135.8
$\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ кр	-5982.7	306.4
H_2O ж	-286.0	70.1
$\text{FeO}(\text{OH})$ кр	-558.1	60.4
SiO_2 кр	-910.9	41.8
Fe_2O_3 кр	-822.0	87.4
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ кр	-3792	548.5
$\text{Al}(\text{OH})_3$ кр	-1276.1	70.1
H_2SO_4 ж	-814.2	157.0

Значения термодинамических характеристик для химреакций (2.7)-(2.12) при разложении минералов каолиновой глины с помощью серной кислоты

Реакция	ΔH^0_{298} , кДж/моль	ΔS^0_{298} , Дж/моль·град	ΔG^0_{298} , кДж/моль
(2.7)	-503	385.7	-617.94
(2.8)	-1656	737.0	-1875.94
(2.9)	-1580	774.6	-1810.41
(2.10)	-410	-875.4	-149.20
(2.11)	-419	-912.1	-146.70
(2.12)	-931	147.6	-974.71

Рисунок 2.6 и таблица 2.9 характеризуют зависимость энергии Гиббса температуры при сернокислотном разложении каолинового сырья, данные исследования были проведены с варьированием температуры в диапазоне 318-338-358-378-398-418-438 К.

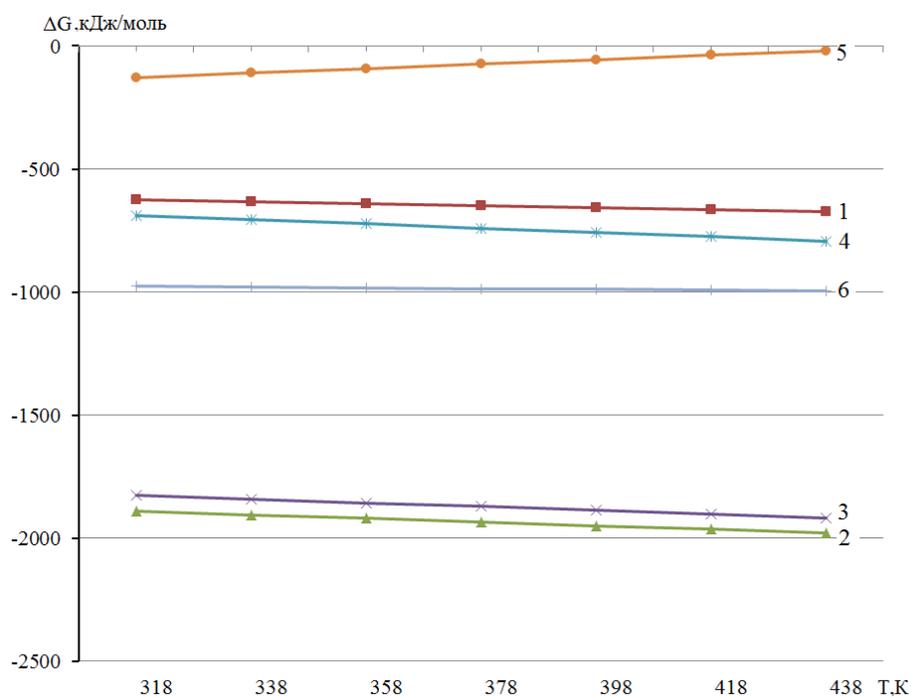


Рисунок 2.6. Зависимость энергии Гиббса/температуры при сернокислотном разложении минералов, содержащихся в каолиновом сырье.

Таблица 2.9

Энергии Гиббса (ΔG_{318}^0 , кДж/моль) реакций, протекающих при разложении минералов каолинового сырья при взаимодействии с серной кислотой при различных температурах

Реакции	ΔG_{318}^0	ΔG_{338}^0	ΔG_{358}^0	ΔG_{378}^0	ΔG_{398}^0	ΔG_{418}^0	ΔG_{438}^0
(2.7)	-625.65	-633.37	-641.08	-648.79	-656.51	-664.22	-671.94
(2.8)	-1890.7	-1905.4	-1920.16	-1934.9	-1949.64	-1964.38	-1979.1
(2.9)	-1825.9	-1841.4	-1856.87	-1872.37	-1887.86	-1903.35	-1918.4
(2.10)	-688.42	-705.93	-723.43	-740.94	-758.45	-775.96	-793.46
(2.11)	-128.45	-110.21	-91.97	-73.73	-55.48	-37.24	-19
(2.12)	-977.66	-980.61	-983.56	-986.51	-989.46	-992.42	-995.37

Из рисунка 2.6. и таблицы 2.9 можно заключить, что ΔG_{318}^0 при разложении минералов каолинового сырья при взаимодействии с серной кислотой с ростом температуры процесса разложения от 318 до 438 К остаётся неизменной для минералов гидраргиллита и гётита (практически прямые линии 6 и 4 на рисунке 2.6.), линии 1 и 5 характеризуют разложение каолинита и гематита и видно, что при их разложении не происходит значительных изменений, а линии 2 и 3 свидетельствуют о энергии Гиббса при разложении гидрослюды и иллита. Таким образом, при исследовании зависимости - энергия Гиббса/температура был сделан вывод, что реакции (2.8.) и (2.9.), приведённые для разложения минералов алюминийсодержащего сырья, термодинамически являются более предпочтительными.

2.6. Расчёт материального баланса разложения аргиллитов и зелёных глин

Для технологических процедур и процессов одними из основных факторов при учёте химических превращений и механических потерь, которые происходят на каждой стадии технологического передела, нужно указать количество и объёмы исходного сырья, количество объёмы вспомогательных соединений (восстановители, реагенты и другие).

Соответственно, согласно расчётам материального баланса разложения алюмосиликатного сырья определяется оборудование для основных и вспомогательных процессов, а также необходимые количества сырья и реагентов, их соотношения и др. показатели технологического процесса.

2.6.1. Расчёт материального баланса сернокислотного разложения на 1 килограмм аргиллита Зидды

Для аргиллита Зидды были выполнены расчёты материального баланса (таблица 2.10.). Была взята навеска аргиллита, которая подвергалась сернокислотному разложению (масса навески 1 килограмм, H_2SO_4 концентрацией 40%).

В опыте H_2SO_4 с концентрацией 40% расходовалось 675.48 граммов, что эквивалентно 375.29 граммов при пересчёте на 100% H_2SO_4 .

Таблица 2.10

Материальный баланс разложения аргиллита с помощью H_2SO_4 (в навеске 1 килограмм)

Приход	%	Грамм	Расход	%	Грамм
$H_2SO_4 - 40\%$	40.3	675.5	$H_2SO_4 - 40\%$, избыток	5.3	88.2
Al_2O_3	10.5	171.8	Al_2SO_4	30.9	518.3
Кристаллизационная вода	8.3	139.4	H_2O	11.3	190
Fe_2O_3	3.0	49.9	Fe_2SO_4	4.3	72.4
SiO_2	35.8	600	SiO_2 , включая непрореагировавшие элементы	42.4	710
Na_2O	0.06	1	Na_2SO_4	0.1	2.3
TiO_2	0.4	6	$Ti(SO_4)_2$	1.1	18
K_2O	0.7	12	K_2SO_4	1.3	22.2
MgO	0.6	10	$MgSO_4$	1.8	30
CaO	0.6	10	$CaSO_4$	1.4	24.3
Итого:	100	1675.5	Итого:	100	1675.5

При разложении аргиллитовой руды в продуктивный раствор извлекалось 90.0% глинозёма, образование сульфата алюминия Al_2SO_4 в продуктивном растворе составляло 518.27 г. С серной кислотой оказалось не прореагировавшим 10.0% Al_2O_3 . Образование сульфата железа (Fe_2SO_4) в продуктивном растворе 72.35 г, извлечение Fe_2O_3 составило 57.0%, с серной кислотой оказалось не прореагировавшим 43% Fe_2O_3 . Кроме указанных соединений в продуктивный раствор также отмечен переход кремнезёма SiO_2 и отдельных элементов - K , Ba , Ti , Mg , Na . В расходной части материального баланса избыток H_2SO_4 составил 88.23 грамм (табл. 2.10).

2.6.2. Расчёт материального баланса сернокислотного разложения на 1 килограмм каолиновой глины Чашма–Санг

Для каолинового сырья Чашма-Санг были выполнены расчёты материального баланса. Была взята навеска каолинового сырья, которая подвергалась сернокислотному разложению (масса навески 1 килограмм, H_2SO_4 с концентрацией 40%). В опыте H_2SO_4 с концентрацией 40% расходовалось 967,4 граммов, что эквивалентно 297,13 граммов при пересчёте на 100% H_2SO_4 .

При разложении каолиновой глины в продуктивный раствор извлекалось 92.0% Al_2O_3 , в продуктивном растворе также образовался сульфат алюминия Al_2SO_4 – 646.0 г. При этом не прореагировало с серной кислотой примерно 8.0% Al_2O_3 . Также в продуктивный раствор было извлечено 45.0% Fe_2O_3 , а количество сульфата железа (Fe_2SO_4), которое образовалось при взаимодействии каолиновой глины с серной кислотой, составило 123.52 г, при этом осталось не прореагировавшим 55% Fe_2O_3 . Кроме указанных соединений в продуктивный раствор также отмечен переход кремнезёма SiO_2 и отдельных элементов - K , Ba , Ti , Mg , Na . В расходной части материального баланса избыток H_2SO_4 составил 159.56 грамм (табл. 2.11).

Материальный баланс разложения каолинового сырья с помощью H_2SO_4
(в навеске 1 килограмм)

Приход	Грамм	%	Расход	Грамм	%
Al_2O_3	228	11.32	Al_2SO_4	646	32.08
Fe_2O_3	109.8	5.45	Fe_2SO_4	123.52	6.13
Na_2O	3	0.14	Na_2SO_4	6.87	0.34
K_2O	26.5	1.31	K_2SO_4	49.05	2.44
CaO	10	0.49	$CaSO_4$	24.28	1.2
MgO	11	0.54	$MgSO_4$	33	1.64
TiO_2	18	0.89	$Ti(SO_4)_2$	54	2.68
SiO_2	499	24.82	SiO_2 , включая непрореаги – ровавшие элементы	645.31	32.04
Кристаллиза- ционная вода	139.35	6.91	H_2O	272.41	13.53
H_2SO_4 – 40%, г	969.4	48.13	H_2SO_4 – 40%, избыток	159.56	7.92
Итого:	2014	100	Итого:	2014	100

2.6.3. Расчёт материального баланса соляноокислотного разложения на 1 килограмм зелёной глины Чашма–Санг

Для зелёной глины Чашма–Санг были выполнены расчёты материального баланса. Была взята навеска зелёной глины, которая подвергалась соляноокислотному разложению (масса навески 1 килограмм, HCl концентрацией 20%). В опыте HCl с концентрацией 20% расходовалось 646.0 граммов HCl с концентрацией 20%.

При соляноокислотном разложении зелёной глины извлечение Al_2O_3 в продуктивные растворы составляло 85.0%, кроме того, в продуктивных растворах происходило образование 323.12 граммов $AlCl_3$ - хлорида алюминия. Параллельно в продуктивные растворы происходило извлечение Fe_2O_3 , количество ко-

того оказалось равным около 57.0%. В продуктивных растворах происходило образование 186.0 граммов $FeCl_3$ – хлорида железа, с соляной кислотой оказалось непрореагировавшим около 52.0% Fe_2O_3 . В продуктивный раствор кроме глинозёма и кремнезёма отмечен переход других оксидов и хлоридов - K , Ca , Ba , Ti , Mg , Na , количество SiO_2 , включая непрореагировавшие элементы, оказалось равным 655,14 граммов или в процентном отношении 39,8%. Избыток HCl в расходной части материального баланса оказался равным 167,3 граммов или в процентном отношении 10,16% (табл. 2.12).

Таблица 2.12

Материальный баланс разложения зелёной глины с помощью HCl
(в навеске 1 килограмм)

Приход	%	Граммов	Расход	%	Граммов
$HCl - 20\%$	39.3	646.0	$HCl - 20\%$, избыток	10.2	167.3
Al_2O_3	11.1	183.4	$AlCl_3$	19.6	323.1
Кристаллизационная вода	2.7	116.4	H_2O	11.0	180.3
Fe_2O_3	7.3	119.7	$FeCl_3$	11.3	186.0
SiO_2	31.2	513.0	SiO_2 , включая непрореагировавшие элементы	39.8	655.1
Na_2O	0.6	10.0	$NaCl$	1.2	18.9
TiO_2	1.1	18.0	$TiCl_4$	2.6	42.8
K_2O	1.5	24.5	KCl	2.4	38.8
MgO	0.6	10.0	$MgCl_2$	1.4	23.8
CaO	0.3	5.0	$CaCl_2$	0.6	9.91
Итого:	100	1646	Итого:	100	1646

2.6.4. Расчёт материального баланса разложения нефелинового сиенита смесью кислот ($HNO_3 + H_3PO_4$)

Для нефелин-сиенитового сырья месторождения Турпи были выполнены расчёты материального баланса. Была взята навеска нефелин-сиенита, которая подвергалась разложению смесью кислот ($HNO_3 + H_3PO_4$) (масса навески 1 килограмм, смесь кислот готовили из HNO_3 – 40% и H_3PO_4 – 30%. В опыте HNO_3 – 40% и H_3PO_4 – 30% расходовалось 1059,6 граммов.

Расчёт материального баланса разложения нефелинового сиенита смесью кислот ($HNO_3 + H_3PO_4$) в навеске 1 килограмм приводится в таблице 2.13.

Таблица 2.13

Материальный баланс разложения нефелин-сиенитового сырья Турпи смесью кислот ($HNO_3 + H_3PO_4$) (в навеске 1 килограмм)

Приход	%	Граммов	Расход	%	Граммов
HNO_3 , 40% H_3PO_4 , 30%	51.5	1059.6	$HNO_3 + H_3PO_4$, избыток	10.4	214.7
Al_2O_3	10.8	223	$Al(NO_3)_3 \cdot Al_2(HPO_4)_3$	19.4	398.8
Кристалли- зационная вода	1.3	27	H_2O	3.8	77.9
Fe_2O_3	3.1	64	$Fe(NO_3)_3 + Fe_2(HPO_4)_3$	7.2	147.6
SiO_2	25.7	530	SiO_2 , в том числе непрореагировавшие элементы	43.7	899.5
Na_2O	3.2	65	$NaNO_3 + Na_3PO_4$	6.3	130.5
CaO	1.2	25	$Ca(NO_3)_2 + CaHPO_4$	3.9	80.8
K_2O	3.2	66	$KNO_3 + K_3PO_4$	5.3	109.8
Итого:	100	2059.6	Итого:	100	2059.6

При разложении нефелин-сиенитового сырья смесью кислот ($HNO_3 + H_3PO_4$) в продуктивный раствор извлекалось 47.51 Al_2O_3 . Соответственно, в про-

дуктивном растворе также образовались нитраты алюминия ($Al(NO_3)_3$) и фосфаты алюминия ($Al_2(HPO_4)_3$), общее содержание которых составило 398.8 грамм. При этом оксид алюминия в количестве около 52,49% оказался непрореагировавшим со смесью кислот. Соответствующие расчёты проведены по извлечению оксида железа, в опытах оказалось, что смесью кислот из нефелин-сиенитового сырья оксида железа извлекается около 83.5%. Кроме того, происходит образование в продуктивных растворах нитратных и фосфатных соединений железа - нитрата железа ($Fe(NO_3)_3$) и фосфата железа ($Fe_2(HPO_4)_3$), их общее содержание оказалось равным 147.6 граммов. Непрореагировавшим со смесью кислот оказалось около 52.49% Fe_2O_3 . В продуктивный раствор кроме глинозёма и кремнезёма отмечен переход других оксидов, нитратов и фосфатов K , Ca , Na , количество SiO_2 , включая непрореагировавшие элементы, оказалось равным 899,5 граммов или в процентном отношении 43,67%. В расходной части материального баланса определён избыток смеси кислот ($HNO_3 + H_3PO_4$), равный 214,7 граммов или в процентном отношении 10,42% (табл. 2.12.).

2.7. Заключение по второй главе диссертации

Таким образом, вторая глава диссертационного исследования посвящена изучению физико-химических характеристик алюмосиликатного сырья, которое имеется в месторождениях Таджикистана. С целью исследования физико-химических характеристик указанного сырья были применены современные методы химанализа, РФА, ДТА, комплексонометрия, пламенная фотометрия, роданометрический метод, перманганатометрическое титрование. На основании результатов проведённых исследований изучено разложение алюмосиликатного сырья, его минералов, а также фазовые составы различными кислотными методами и смесью минеральных кислот.

В частности, для таких видов сырья, как нефелин-сиениты, аргиллиты, каолиновые и зелёные глины исследованы химические и минералогические составы, а также проведён сравнительный анализ между аргиллитовым сырьём и каолиновым сырьём месторождений Зидды и Чашма—Санг.

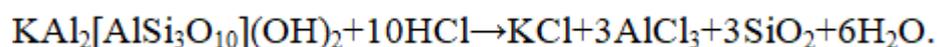
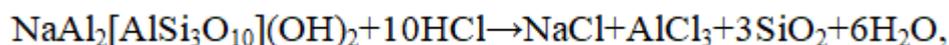
Во второй главе также приводятся химические составы алюмосиликатного сырья, которые были получены по данным химанализа и выявлен вид алюмосодержащего сырья, в котором находится более всего глинозёма (31.6%) – это аргиллитовая руда Чашма–Санг, в соответствии с полученными данными эта руда рекомендована для промышленной переработки, как самая продуктивная.

В этой главе охарактеризованы реагенты, которые были использованы для активации процессов разложения алюмосодержащего сырья.

Приведены результаты, полученные при расчётах материальных балансов процессов разложения алюмосодержащего сырья - аргиллита, каолиновой глины, зелёной глины, нефелин-сиенитового сырья. Расчёты материальных балансов являются необходимым условием для любого технологического процесса, они позволяют заранее на стадии планирования технологического процесса проводить теоретические расчёты количеств исходного сырья, получаемых промежуточных и конечных соединений, образующихся в процессе переработки, позволяют оценить возможность протекания химических реакций при разложении сырья.

Представлены данные по термодинамической оценке разложения каолинового сырья с применением соляно- и серноокислотных способов, которые позволили на этапах планирования технологических процедур и процессов позволили с теоретической точки зрения произвести оценку возможности протекания различных химических реакций соляно- и серноокислотного разложения в целом, а также разложения минералов, входящих в состав каолинового сырья.

Проведена также оценка зависимости - энергия Гиббса/температура для всех минералов состава каолинового сырья при его разложении серной кислотой, показано, что при этом происходят следующие химические реакции:



Термодинамическая оценка является важным фактором для оценки протекающих процессов при разложении алюмосиликатного сырья.

ГЛАВА 3. КИСЛОТНЫЕ И СПЕКАТЕЛЬНЫЕ СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ АРГИЛЛИТОВ И КАОЛИНОВЫХ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЙ

ЧАШМА-САНГ И ЗИДЫ

3.1. Солянокислотное разложение каолиновых глин месторождения

Чашма-Санг Республики Таджикистан

Данный раздел посвящён разложению каолиновой глины месторождения Чашма-Санг с использованием соляной кислоты – HCl. Рассматриваемое каолиновое сырьё характеризуется химическим составом, который приведён на стр. 46 (табл. 2.2) данной работы.

Как видно из химического состава руды, в указанных глинах в достаточных количествах имеются алюминий и железо, что указывает на возможность переработки каолиновой глины с использованием некоторых минеральных кислот, например, соляной кислоты, с получением различных ценных материалов и соединений, как алюможелезосодержащие коагулянты и другие продукты.

Каолиновое сырьё месторождения Чашма–Санг исследовали различными физико-химическими методами анализа, включая спектральный анализ. Методом спектрального анализа в составе каолиновых глин определяли содержание различных химических элементов, которые находятся в микроколичествах (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Содержание химических элементов в каолиновой глине Чашма–Санг по данным спектрального анализа

Химические элементы (в %)																		
Sb	Bi	Mn	Cd	Ni	Sn	Co	Ga	Ti	Au	V	B	Cr	Li	Mo	P	Cu	Zn	Pb
$1.2 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$7.0 \cdot 10^{-3}$	$9.0 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$	0.5	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$9.0 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$

Каолиновые глины – это минеральное сырьё поликомпонентного состава, в его составе насчитывается большое число различных минералов. Для каолиновой глины в рамках исследования проведён рентгеноструктурный анализ, который

выявил, что в составе каолинового сырья присутствуют минералы: монтмориллонит, гидраргиллит, гётит, каолинит, гидрослюда, кварц, иллит, гематит. Каолиновое сырьё с целью разложения минералов подвергали термической обработке (обжигу) при температуре 500-550°C, и полученный остаток после термообработки подвергли рентгеноструктурному анализу, результаты рентгеноструктурного анализа обобщаются в виде рисунка 3.1.

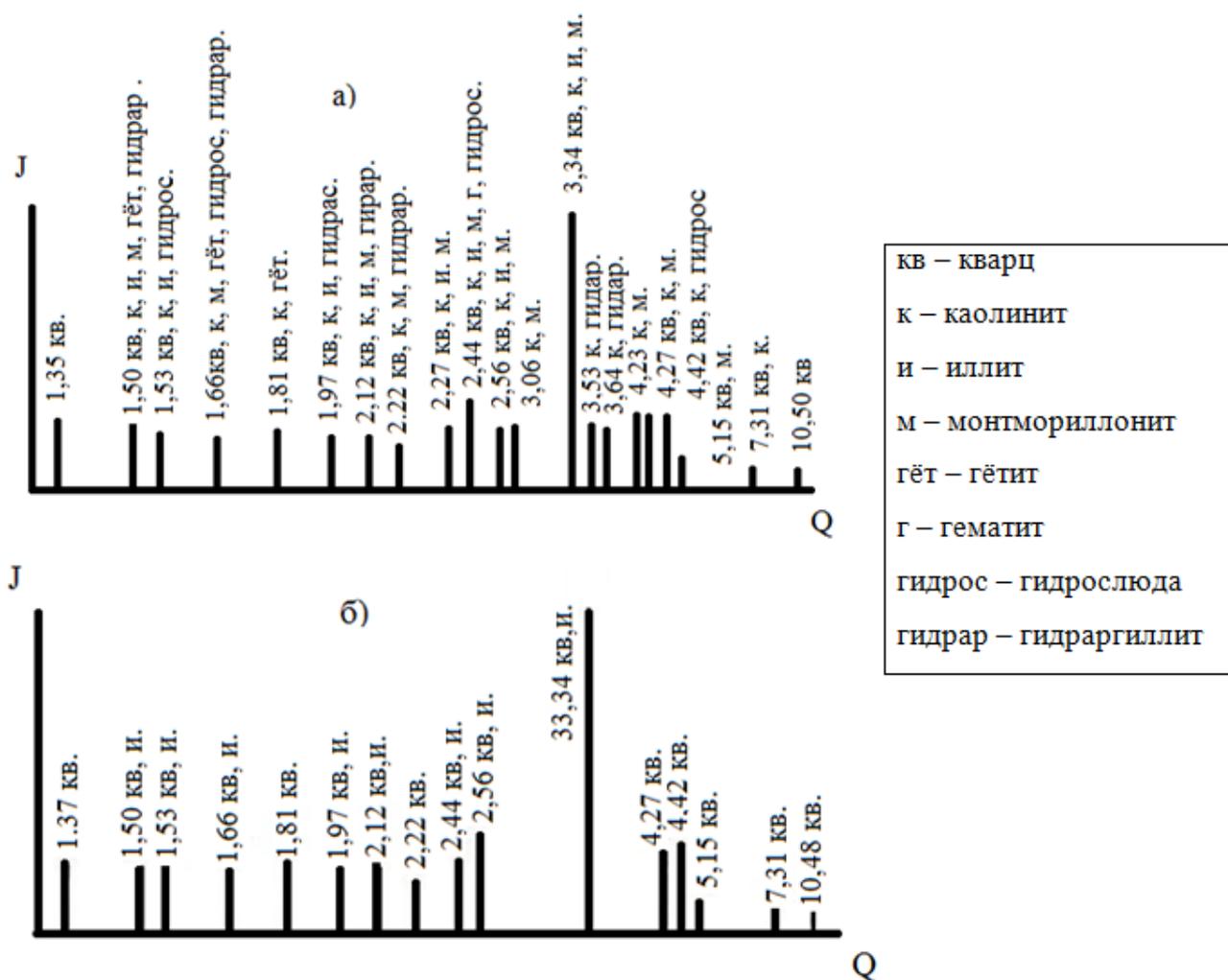


Рисунок 3.1. Штрих-диаграммы исходного каолинового сырья месторождения Чашма-Санг (а) и остатка после его термообработки при 500°C и солянокислотного разложения (HCl=20%) (б).

Предварительно каолиновое сырьё дробили до размеров частиц 0.1 мм и менее в шаровой мельнице. Далее была использована термическая обработка каолиновой глины, которая способствует извлечению больших количеств глинозёма

и кремнезёма из состава каолиновой глины. Для термической обработки использовали параметры - обжиг при 500 – 550°C в течение 60 минут. Следующим этапом являлось солянокислотное разложение термически обработанной каолиновой глины, и были получены следующие извлечения оксидов - Al_2O_3 – 22.0%, Fe_2O_3 – 40.0%. При сравнении извлечения оксидов из исходной каолиновой глины (Al_2O_3 – 5.1%, Fe_2O_3 – 10 – 12%) и предварительно термически обработанной глины было показано, что эффективней использовать её предварительный обжиг, при котором извлечения достигаются более высокими [130, 134, 135].

Каолиновую глину после предварительной термической обработки разлагали HCl с концентрацией, равной 20 процентов при 95-98°C в течение 60 минут. Элементный анализ и другие виды анализов проводили по общепринятым методикам, которые описаны на стр. 49, глава 2.

Для каолинового сырья исследована температурная зависимость извлечения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 (а), зависимость извлечение/время разложения (б) и зависимость извлечение/концентрация HCl (в).

По состоянию кривых линий зависимостей рисунка 3.2а сделан вывод, что с ростом температуры в диапазоне от 20 до 98°C наблюдается положительная динамика извлечения оксидов, которое достигает для Al_2O_3 22.0% и для Fe_2O_3 – 40.0 процентов. Зависимость извлечение/время разложения Al_2O_3 и Fe_2O_3 для каолинового сырья исследовалась в диапазоне времени разложения, равном 10-60 минут (рисунок 3.2б). По состоянию кривых линий зависимостей рисунка 3.2б сделано заключение, что с увеличением времени солянокислотного разложения до 60 минут при 96-98°C также наблюдается положительная динамика извлечения оксидов, которое достигает для Al_2O_3 22.0% и для Fe_2O_3 – 40.0 процентов. В опытах продолжили увеличивать время солянокислотного разложения сырья выше 60 минут, но данные опыты показали не эффективность увеличения времени обработки, извлечения компонентов при этом не происходило, поэтому рекомендована 60-минутная обработка каолиновой глины, при которой из этого вида сырья достигаются самые большие извлечения оксидов.

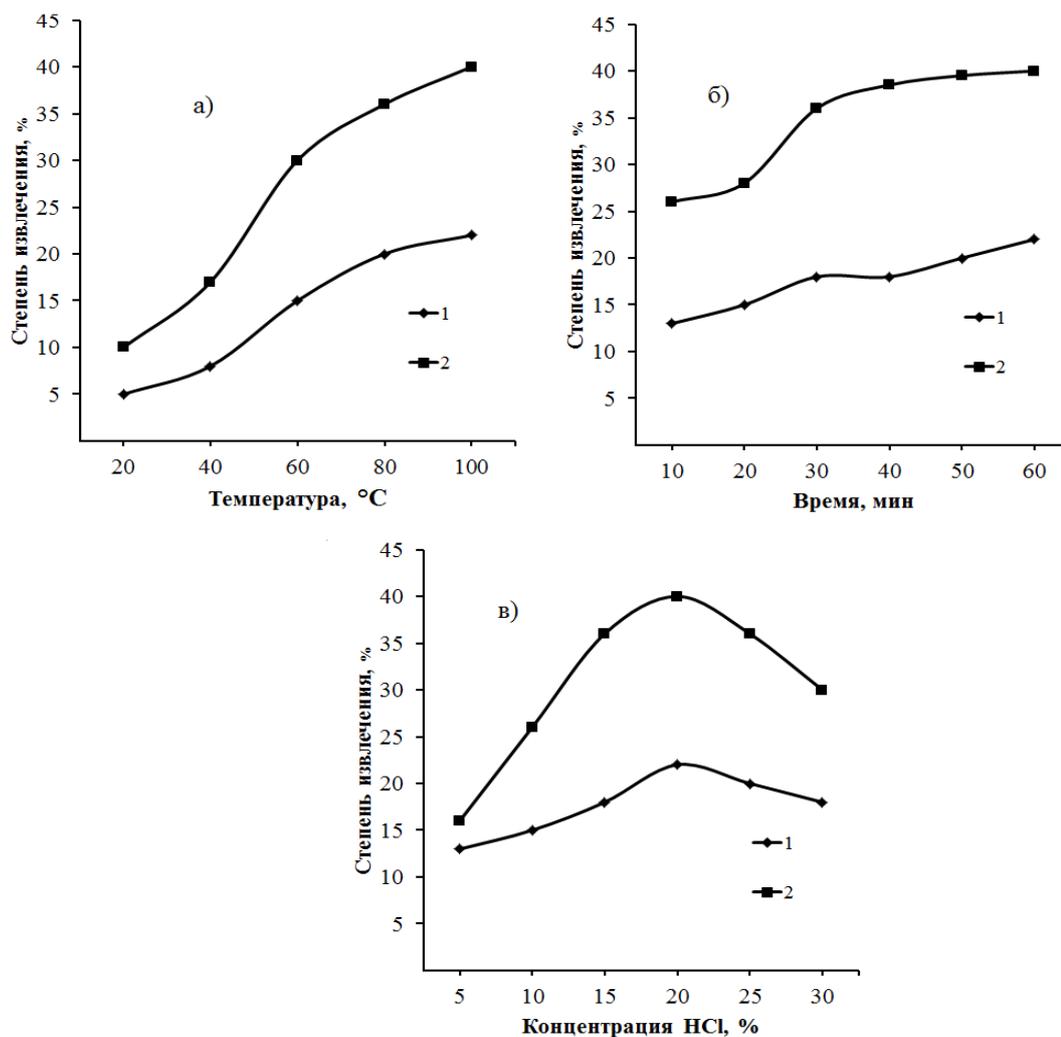


Рисунок 3.2. Зависимости извлечения Al_2O_3 (1) и Fe_2O_3 (2): извлечение/температура (а), извлечение/время разложения (б) и разложение/концентрация HCl (в) при разложении каолинового сырья с помощью HCl.

В следующих опытах по солянокислотной переработке каолиновой глины была исследована зависимость извлечение/концентрация HCl по оксидам Al_2O_3 и Fe_2O_3 . По состоянию кривых линий зависимостей рисунка 3.2в сделано заключение, что концентрация HCl варьировалась в диапазоне 5.0-35.0%, а постоянными величинами разложения являлись температура и время разложения. Показано, оптимальной концентрацией кислоты (в диапазоне концентрации 5-20 процентов) является HCl = 20%, при которой наблюдается положительная динамика извлечения оксидов, которое достигает для Al_2O_3 22.0% и для Fe_2O_3 – 40.0 процентов.

Увеличение концентрации HCl свыше 20 до 35 процентов, наоборот, снижает извлечение оксидов, так, при $HCl = 35$ процентов, извлечение оксидов снижается, достигая только для Al_2O_3 17.0% и для Fe_2O_3 – 30 процентов. Данный факт снижения извлечения оксидов зависит от нескольких факторов, в частности, снижается соотношение между жидкой фазой (продуктивный раствор) и твёрдой фазой (пульпа), что приводит к снижению скорости диффузного переноса частиц сырья и увеличивается вязкость пульпы.

Соответственно, экспериментально были определены по солянокислотному разложению каолинового сырья Чашма–Санг следующие оптимальные параметры: температура разложения $95^{\circ}C$, время разложения 60 минут, HCl концентрацией 20%, соблюдение данных параметров позволяет извлекать максимальные содержания оксидов из каолиновой глины - Al_2O_3 – 22.0% и Fe_2O_3 – 40.0%.

3.1.1. Кинетика солянокислотного разложения каолиновых глин месторождения Чашма-Санг

В данном разделе проведено исследование механизмов протекания химических реакций при разложении каолинового сырья, а также кинетика разложения каолинового сырья месторождения Чашма-Санг соляной кислотой.

По изменению кинетических кривых линий при разложении каолинового сырья с помощью HCl (рисунок 3.3а) при извлечении в продуктивный раствор Fe_2O_3 сделано заключение, что при параметрах - температура = $98^{\circ}C$ и время = 60 минут разложение каолинового сырья с извлечением Fe_2O_3 происходит достаточно эффективно, составляя при 60 минут 39.0-40.0%, а при $80^{\circ}C$ из состава сырья извлекается только 35% Fe_2O_3 [132, 133].

Для разложения каолинового сырья с извлечением оксида железа были рассчитаны константы скорости разложения с использованием кинетического уравнения 1-го порядка.

Изучена зависимость $-\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ /время разложения и построен на основании этой зависимости график (рис. 3.3б), который является прямолинейным, наклон всех линий зависимости равен 42-45 градусов.

Для процесса солянокислотного разложения каолинового сырья с извлечением оксида железа определена константа скорости данного разложения в зависимости от температуры, и определено, данное разложение соответствует закону Аррениуса, этот факт подтверждается преломлением линий на графике между 40 и 60°C при зависимости $\lg K_{cp}$ от $1/T \cdot 10^3$ (рис. 3.3в).

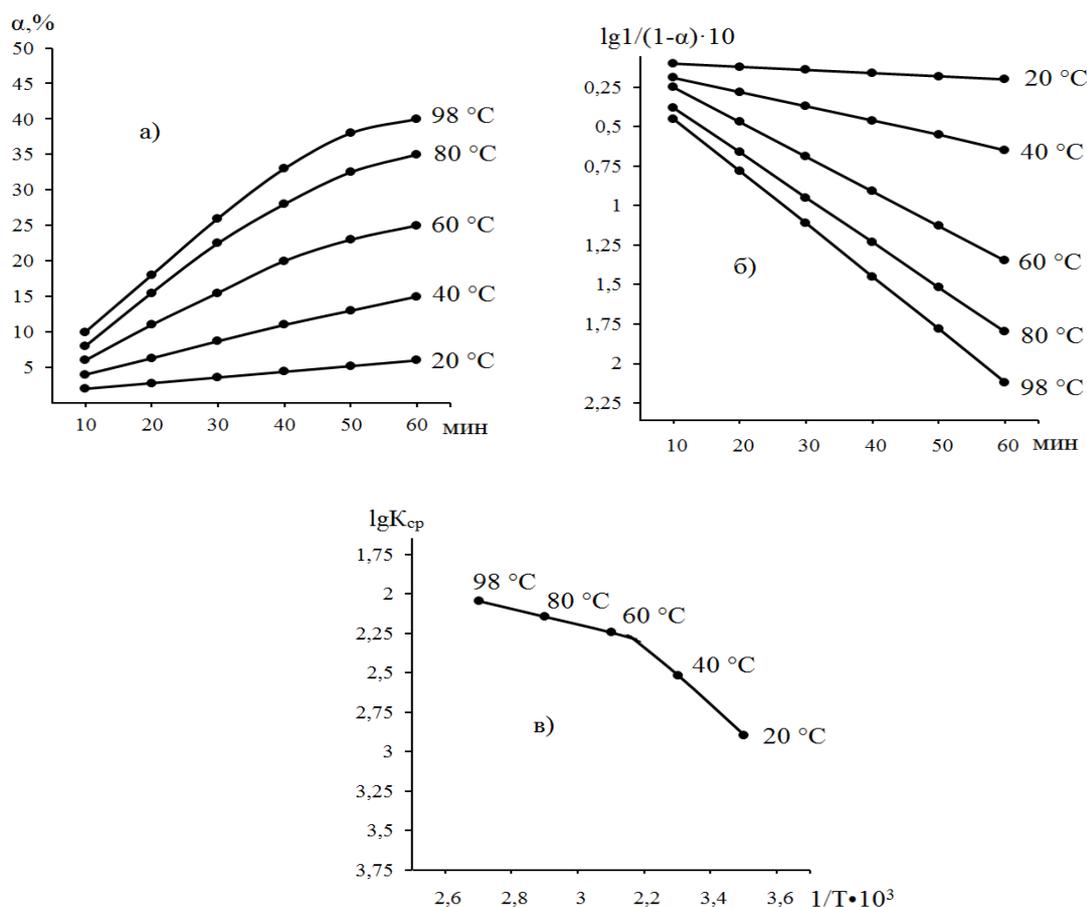


Рисунок 3.3. Извлечение Fe_2O_3 в зависимости от: времени разложения (а), зависимости $-\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени (б) и зависимости $\lg K_{cp}$ от $1/T \cdot 10^3$ (в) при разложении каолинового сырья месторождения Чашма-Санг соляной кислотой ($C_{HCl} = 20\%$).

Для солянокислотного разложения каолинового сырья с извлечением оксида железа определили его энергию активации согласно уравнения Аррениуса. Данный показатель в температурном интервале 20-40°C оказался равен 33.56 кДж/

моль, то есть процесс в указанном температурном интервале происходит в промежуточной области между кинетической и диффузионной. Также энергия активации процесса определялась в температурном интервале 60-98°C и оказалась равной 17.14 кДж/моль, то есть процесс в указанном температурном интервале происходит в области диффузионной.

Аналогичные исследования были проведены и для определения кинетических параметров извлечения оксида алюминия.

По изменению кинетических кривых линий при разложении каолинового сырья с помощью HCl (рис. 3.4а) при извлечении в продуктивный раствор Al_2O_3 сделано заключение, что при параметрах - температура = 98°C и время = 60 минут разложение каолинового сырья с извлечением Al_2O_3 происходит достаточно эффективно, составляя при 60 минут 20-23%, а при 80°C из состава сырья извлекается только 19% Al_2O_3 [132, 133].

Для разложения каолинового сырья с извлечением оксида алюминия были рассчитаны константы скорости разложения с использованием кинетического уравнения 1-го порядка. Изучена зависимость - $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ /время разложения и построен на основании этой зависимости график (рисунок 3.4б), который является прямолинейным, наклон всех линий зависимости равен 42-45 градусов.

Для процесса солянокислотного разложения каолинового сырья с извлечением оксида алюминия определена константа скорости данного разложения в зависимости от температуры, и определено, данное разложение соответствует закону Аррениуса, этот факт подтверждается прямолинейной зависимостью $\lg K_{cp}$ от $1/T \cdot 10^3$ (рис. 3.4в).

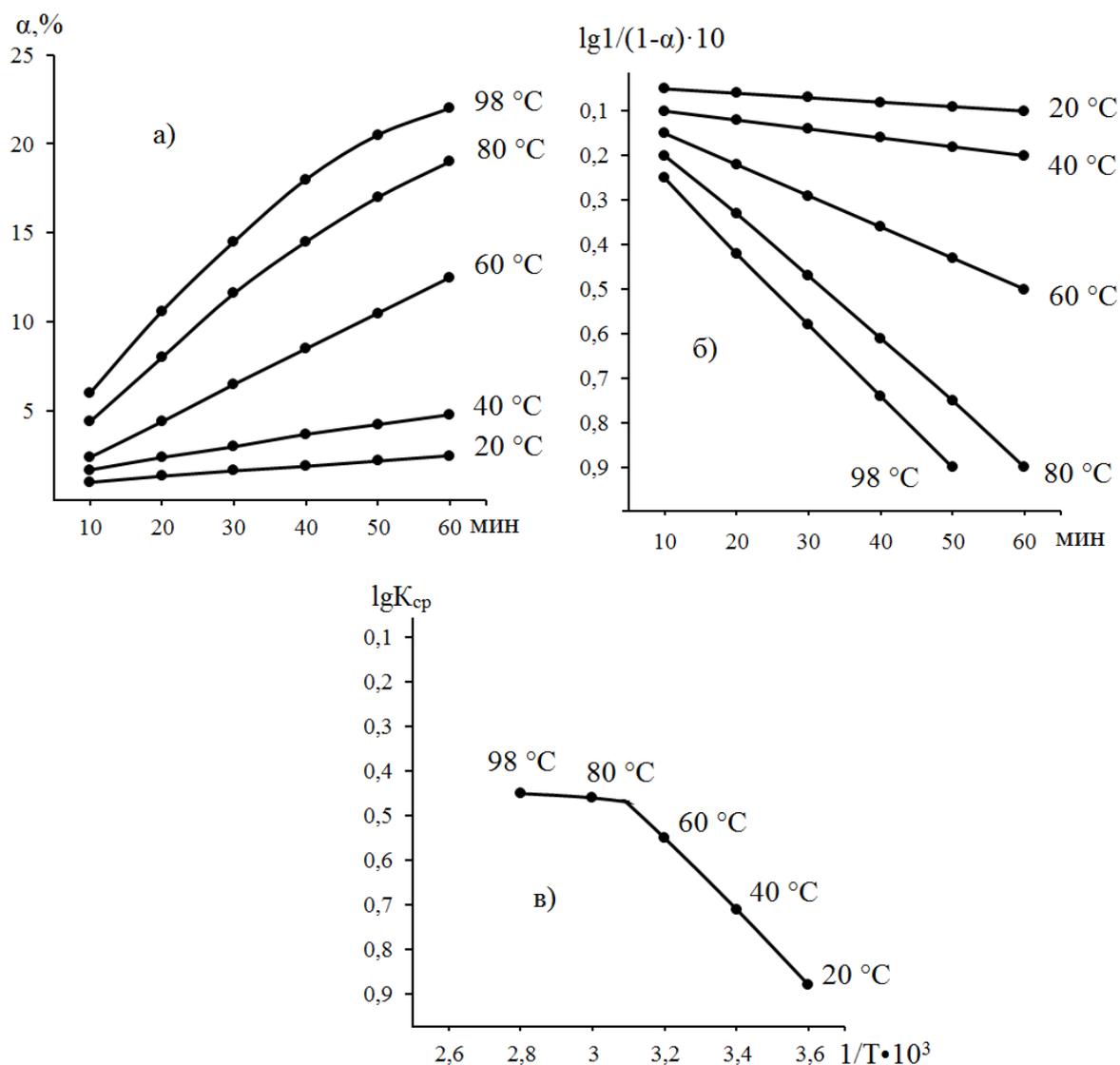


Рисунок 3.4. Извлечение Al_2O_3 в зависимости от: времени разложения (а), зависимости $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени (б) и зависимости $\lg K_{cp}$ от $1/T \cdot 10^3$ (в) при разложении каолинового сырья месторождения Чашма-Санг соляной кислотой ($C_{HCl} = 20\%$).

Для солянокислотного разложения каолинового сырья с извлечением оксида алюминия определили его энергию активации согласно уравнения Аррениуса. Данный показатель в температурном интервале 20-60 °C оказался равен 33.84 кДж/моль, в температурном интервале 80-98 °C - 30.36 кДж/моль, то есть процесс в указанном температурном интервале происходит в промежуточной области ближе к диффузионной.

3.1.2. Разложение нефелин-сиенитов месторождения Турпи смесью минеральных кислот

В данном разделе проведено исследование кислотного разложения нефелин-сиенитового сырья месторождения Турпи с участием смеси серной и азотной кислот. Для данного кислотного разложения указанного сырья проведено определение оптимальных параметров: температуры и времени кислотного разложения, концентраций в смеси серной и азотной кислот.

В данном разделе также проведено исследование механизмов кислотного разложения нефелин-сиенитового сырья с использованием смеси кислот - ($H_2SO_4 + HNO_3$).

Как видно таблицы 3.2, в составе нефелин-сиенита содержание SiO_2 составляет 53.0%, Al_2O_3 – 22.3%, содержания остальных оксидов незначительны. Что касается минералогического состава нефелин-сиенита, то содержание минералов распределилось следующим образом: больше всего ортоклаза (микроклина) – 35.1%, нефелина – 25.5%, альбита – 25.8%, биотита, анортита и кальцита – незначительные количества, менее 10%.

Проведены опыты по выявлению зависимостей извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 из нефелин-сиенитового сырья при его разложении смесью минеральных кислот ($H_2SO_4 + HNO_3$) (рис. 3.5), были изучены зависимости извлечения от температуры (рисунок 3.5а), времени кислотного разложения нефелин-сиенита (рисунок 3.5б) и концентрации минеральных кислот в смеси (рис. 3.5в).

Зависимости извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 из нефелин-сиенита от температуры исследовались в диапазоне температур 20-98°C. Как видно из рисунка 3.5а, при достижении температуры разложения 98°C достигаются максимальные извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 , в частности, достигающие для оксида железа 86.5% (линия 1), для оксида алюминия – 46.0% (линия 2).

Результаты химического и минералогического исследования нефелин-сиенитового сырья месторождения Турпи

Порода	Компоненты (%)						
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	П. п. п.
Нефелин-сиенит	22.3	6.4	53.0	6.5	6.6	2.5	2,7
Минералы	Химическая формула					Содержание, %	
Нефелин	$(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$					25.5	
Альбит	$Na[AlSi_3O_8]$					25.8	
Ортоклаз, микроклин	$K[AlSi_3O_8]$					35.1	
Биотит	$K_2O \cdot MgO \cdot (Al,Fe)_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O$					6.9	
Анортит	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$					4.6	
Кальцит	$CaCO_3$					2.0	
	Итого:					99.9	

На рисунке 3.5б приведены зависимости извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 из нефелин-сиенита от времени кислотного разложения. Время разложения варьировали в опытах в диапазоне 10-60 минут. Как видно на рисунке 3.5б, при темп-ре 98°C в течение 60 минут происходит максимальное разложение нефелин-сиенитового сырья и извлечение оксидов при этом составляет: по Al_2O_3 – 43 – 46% (характеризует линия 2), по Fe_2O_3 – 84 – 86% (характеризует линия 1). При увеличении времени переработки нефелин-сиенитового сырья более 60 минут не были получены положительные результаты, то есть не происходит увеличение извлечения компонентов из состава нефелин-сиенита.

Рисунок 3.5в отражает зависимости извлечения оксидов из нефелин-сиенитового сырья от концентрации кислот в кислотной смеси ($H_2SO_4 + HNO_3$). В смеси минеральных кислот концентрации кислот изменялись в широких пределах – для H_2SO_4 – 20 – 70, для HNO_3 – 10 – 60. Постоянными величинами

кислотного разложения нефелин-сиенитового сырья являлись температура, поддерживаемая в пределах 98°C и время кислотного разложения, равное 60 минут.

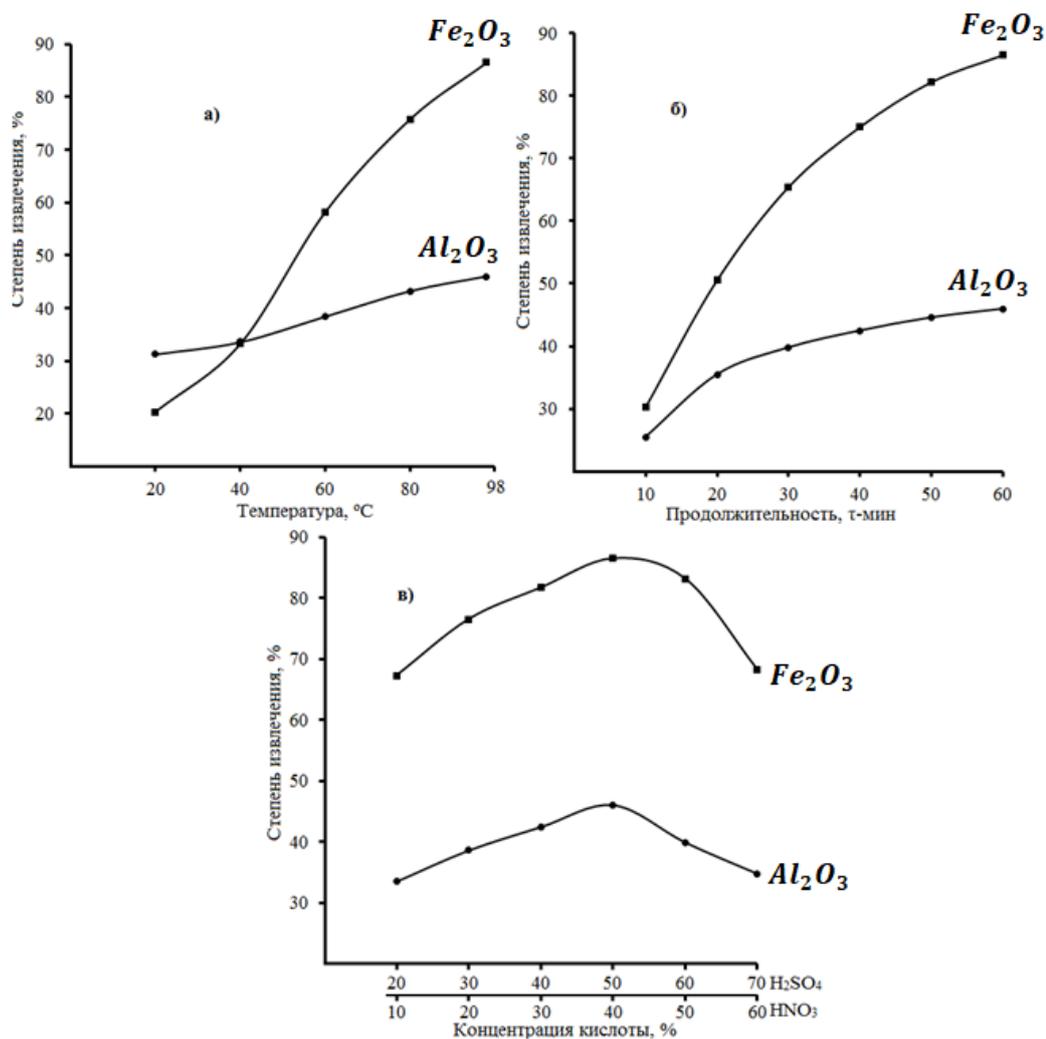


Рисунок 3.5. Извлечение компонентов в зависимости от: температуры кислотного разложения (а), времени разложения (б) и концентрации ($H_2SO_4 + HNO_3$) (в) при разложении нефелин-сиенитового сырья месторождения Турпи.

Обнаружено, что увеличение концентрации серной кислоты в диапазоне от 20 до 50% и HNO_3 от 10 – 40% для смеси минеральных кислот ($H_2SO_4 + HNO_3$) положительно влияет на извлечение оксидов из нефелин-сиенитового сырья, при этих условиях максимальные извлечения составили: Al_2O_3 – 43 – 46% (линия 2), Fe_2O_3 – 84 – 86% (линия 1). Повышение концентрации кислот в смеси: H_2SO_4 свыше 50% и HNO_3 свыше 40% показывает снижение извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Данный факт снижения извлечения оксидов за-

висит от нескольких факторов, в частности, снижается соотношение между жидкой фазой (продуктивный раствор) и твёрдой фазой (пульпа), что приводит к снижению скорости диффузного переноса частиц сырья и увеличивается вязкость пульпы.

Для сравнения также проводилась серия экспериментов по влиянию размеров частиц нефелин-сиенитового сырья на извлечение из него оксидов. Для этого предварительно нефелин-сиенитовое сырьё дробилось и далее разделялось на фракции с помощью просеивания через сита для грохочения. В опытах было показано, что оптимальными фракциями нефелин-сиенитового сырья являются фракции $< 0,1$ мм.

Соответственно, после обобщения результатов данных опытов с нефелин-сиенитом Турпи для промышленной технологии с участием смеси серной и азотной кислот ($H_2SO_4 + HNO_3$) были рекомендованы следующие параметры кислотного разложения, являющиеся оптимальными: обжиг нефелин-сиенитового сырья при $500^\circ C$; кислотное разложение смесью ($H_2SO_4 + HNO_3$) при $90-98^\circ C$ в течение 60 минут; кислоты необходимо использовать в концентрациях ($H_2SO_4 - 50\%$, $HNO_3 - 40\%$), размер частиц нефелин-сиенита < 0.1 мм. При соблюдении этих параметров извлечения ценных соединений достигаются максимальными: $Al_2O_3 - 46\%$, $Fe_2O_3 - 86\%$.

После проведения данной серии опытов была проведена разработка обобщённой технологии для кислотной переработки нефелин-сиенитового сырья Турпи с участием смеси серной и азотной кислоты ($H_2SO_4 + HNO_3$) (рис. 3.6).

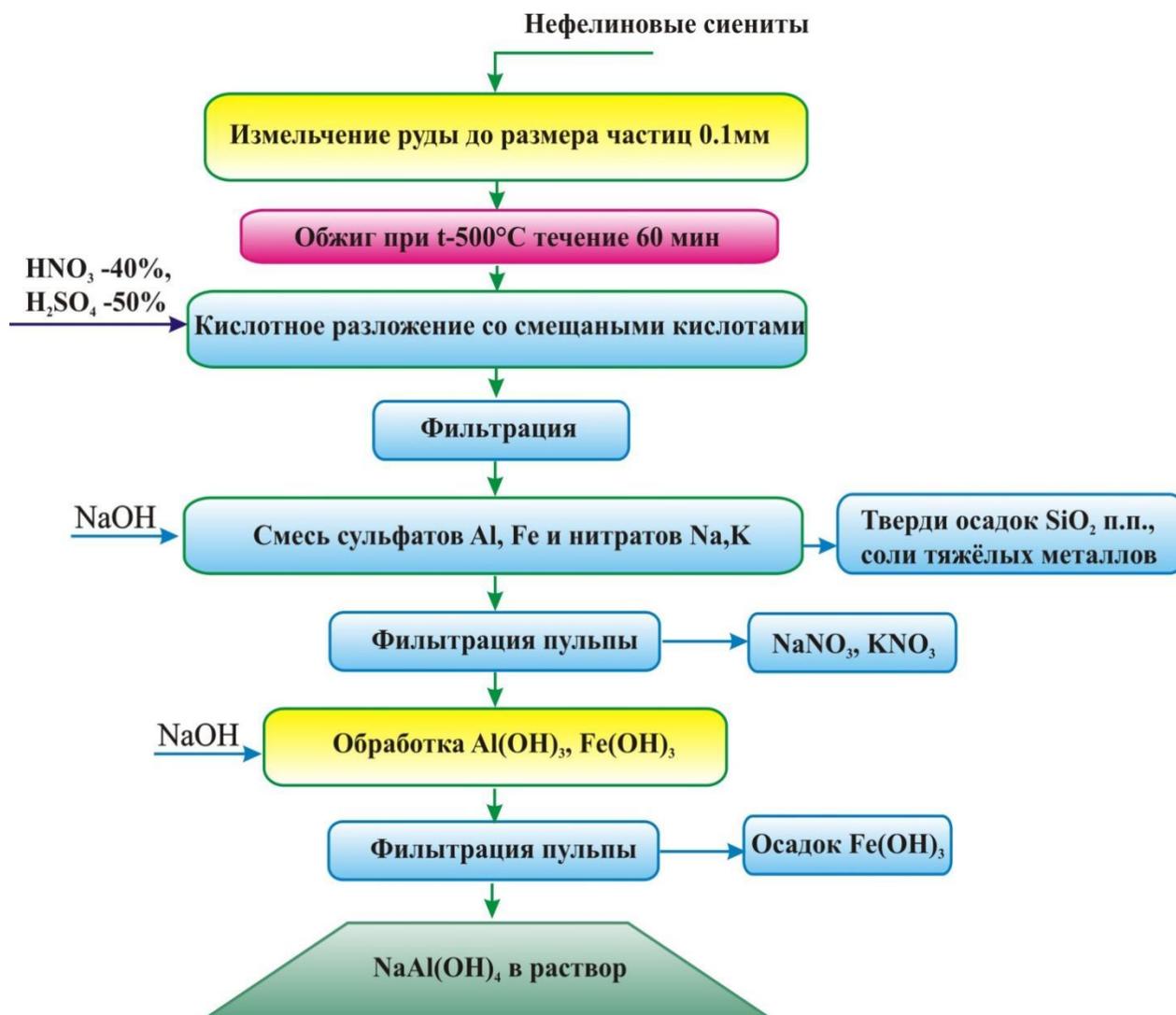


Рисунок 3.6 –Обобщённая упрощённая технология для переработки нефелин-сиенитового сырья месторождения Турпи смесью минеральных кислот ($H_2SO_4 + HNO_3$).

3.1.3. Сравнительная оценка разложения аргиллитов Чашма-Санг минеральными кислотами

Так как алюминийсодержащее сырьё перерабатывается чаще всего кислотными способами, научный интерес представляла сравнительная оценка кислотного разложения аргиллитового сырья Чашма–Санг с использованием некоторых минеральных кислот. Для сравнительного анализа были выбраны четыре кислоты - фосфорная (H_3PO_4) кислота, серная (H_2SO_4), азотная (HNO_3) и соляная (HCl). На основании сравнительного анализа кислотного разложения была осуществле-

на разработку обобщённой технологии кислотного разложения аргиллитового сырья при включении в процесс разложения четырёх кислот - HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и H_3PO_4 [136].

Кроме того, по итогам исследования проведён сравнительный анализ разложения аргиллита с использованием минеральных кислот - HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и H_3PO_4 .

Для сравнительной оценки были использованы следующие оптимальные условия разложения аргиллитового сырья:

– солянокислотное разложение: температура кислотного разложения 80-90°C, время разложения 60 минут, использование 20-процентной HCl . Эти параметры являются оптимальными, так как при них достигается максимальное извлечение из сырья оксидов – оксид алюминия – 96.0%, оксид железа – 63.0%;

– азотнокислотное разложение: температура кислотного разложения 98°C, время разложения 60 минут, использование 45-процентной HNO_3 . Эти параметры являются оптимальными, так как при них достигается максимальное извлечение из сырья оксидов – оксид алюминия – 97.2%, оксид железа – 66.5%;

– сернокислотное разложение: температура кислотного разложения 98°C, время разложения 60 минут, использование 40-60-процентной H_2SO_4 . Эти параметры являются оптимальными, так как при них достигается максимальное извлечение из сырья оксидов – оксид алюминия – 95.0%, оксид железа – 63.0%;

– фосфорнокислотное разложение: температура кислотного разложения 98°C, время разложения 60 минут, использование 30-процентной H_3PO_4 . Эти параметры являются оптимальными, так как при них достигается максимальное извлечение из сырья оксидов – оксид алюминия – 92.0%, оксид железа – 48.0%.

По результатам сравнительного анализа кислотного разложения аргиллитового сырья Чашма–Санг с использованием следующих кислот - HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и H_3PO_4 построена сравнительная диаграмма извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 (рис. 3.7.).

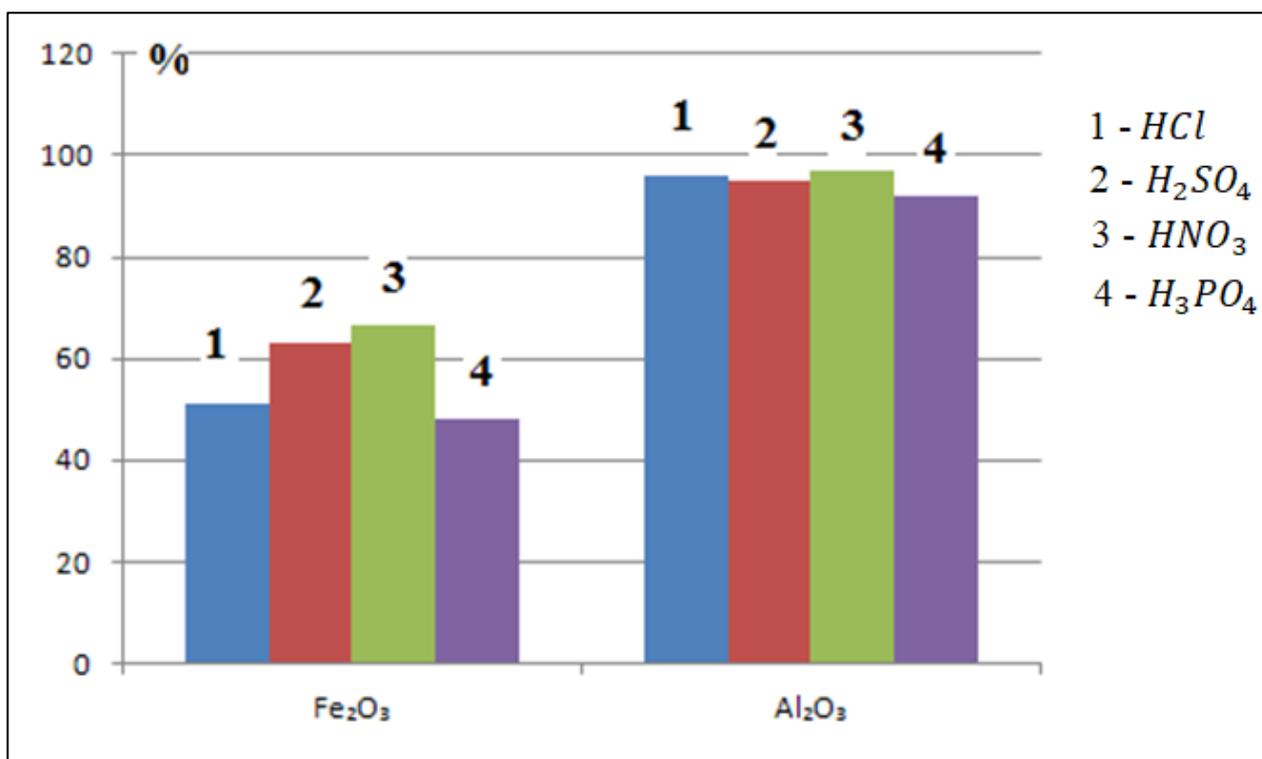


Рисунок 3.7. Извлечение Al_2O_3 и Fe_2O_3 из аргиллитового сырья с помощью некоторых кислот.

На основании построенной диаграммы рисунка 3.7 сделан вывод, что для кислотного разложения аргиллитового сырья Чашма–Санг самой перспективной кислотой представляется азотная кислота HNO_3 , по сравнению с другими используемыми для сравнительного анализа кислотами. Максимальное извлечение Al_2O_3 было достигнуто при использовании азотной кислоты и было равно 97.0%.

Соответственно, на основе проведённых опытов по кислотному разложению аргиллитового сырья Чашма–Санг некоторыми кислотами (соляной, азотной, серной, фосфорной) разработана общая упрощённая технология для кислотной переработки указанного вида сырья (рис. 3.8).



Рисунок 3.8. Общая упрощённая технология для кислотной переработки аргиллитового сырья Чашма–Санг.

3.2. Влияние технологических параметров на извлечение полезных соединений из алюмосиликатного сырья

3.2.1. Влияние продолжительности процесса и концентрации минеральных кислот на извлечение глинозёма из каолиновой глины Чашма-Санг в сравнении с другими видами алюмосиликатного сырья [130, 137]

Были проведены опыты по исследованию кислотного разложения алюмосиликатного сырья месторождений Зидды и Чашма-Санг (аргиллитовое сырьё, каолины и зелёная глина) и определён ряд зависимостей: разложение/время разложения, разложение/концентрация кислоты. В опытах были использованы - HCl , HNO_3 и H_2SO_4 [130,137].

Предварительно для всех видов сырья определялся их химический состав, результаты которого обобщаются в виде таблицы 3.3.

Химическая характеристика аргиллитовой руды Зидды и Чашма-Санг, каолина и зелёной глины Чашма-Санг

Состав (в %)	Месторождение			
	Чашма-Санг			Зидды
	каолин	зелёная глина	аргиллит	аргиллит
Zn	0.01	0.03	0.6	0.3
Ti	1.8	1.8	0.6	0.6
V	0.01	0.01	0.01	0.01
Pb	-	-	0.001	-
Ni	-	-	0.003	0.001
Ba	-	0.3	0.3	0.3
Cr	-	0.003	0.03	0.03
Cu	0.01	0.03	0.01	0.01
П.п.п.	6.3	8.4	10.5	10.0
Al ₂ O ₃	24.8	20.4	31.6	19.8
MgO	1.1	1	1	1
Fe ₂ O ₃	10.98	12.0	8.7	5.0
CaO	1	0.5	1	1
SiO ₂	49.9	51.3	42.9	60
K ₂ O	2.65	2.5	3.0	1.2
Na ₂ O	0.3	1	0.1	0.1

На рисунках 3.9-3.11 обобщаются результаты по кислотной переработке различных видов алюмосиликатного сырья кислотами в следующей зависимости: разложение/время разложения.

На основе рисунков 3.8-3.11 сделано заключение, что оптимальным временем кислотного разложения указанных видов сырья является 60-минутная кислотная переработка, где извлечение компонентов становится максимальным, далее не зависит от времени.

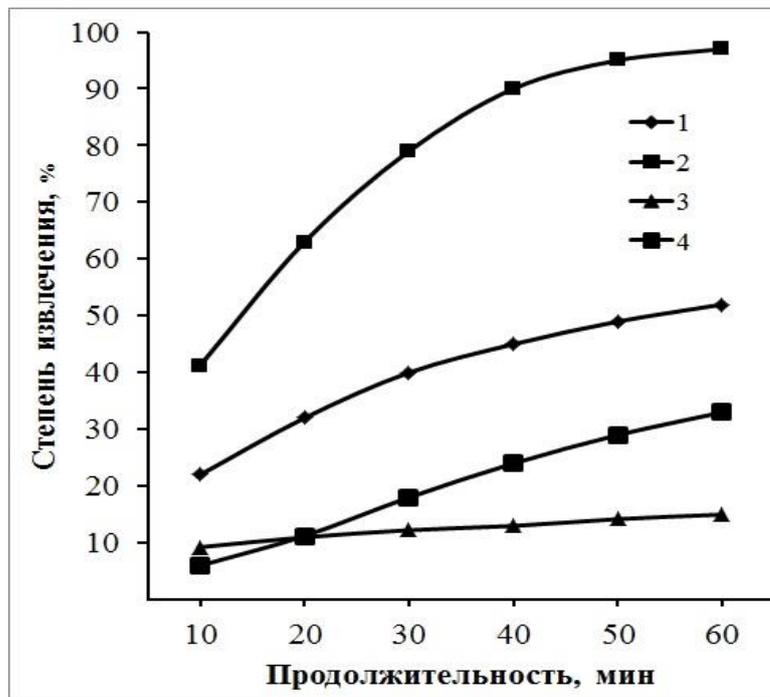


Рисунок 3.9. Азотнокислотное разложение алюмосиликатного сырья и зависимость: разложение/время разложения.

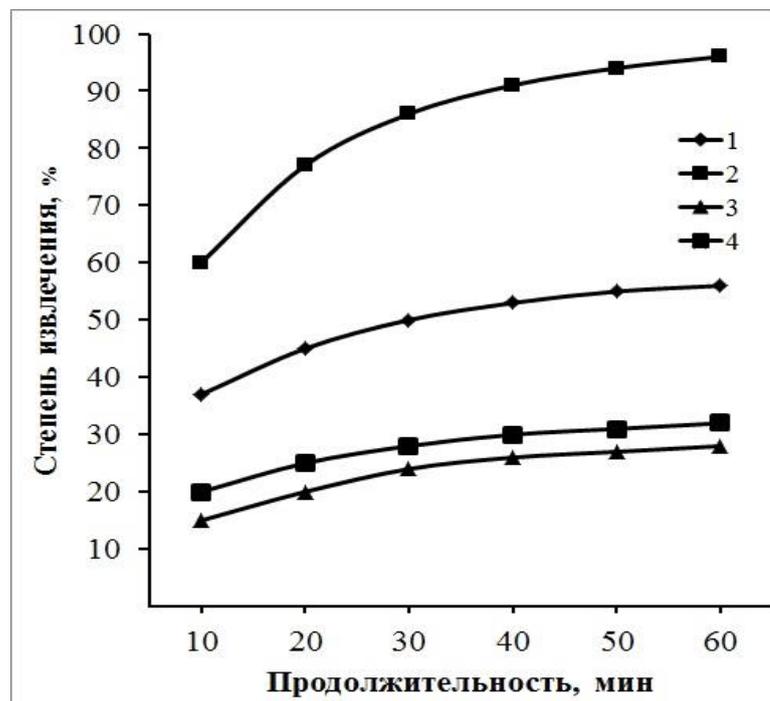


Рисунок 3.10. Сернокислотное разложение алюмосиликатного сырья и зависимость: разложение/время разложения.

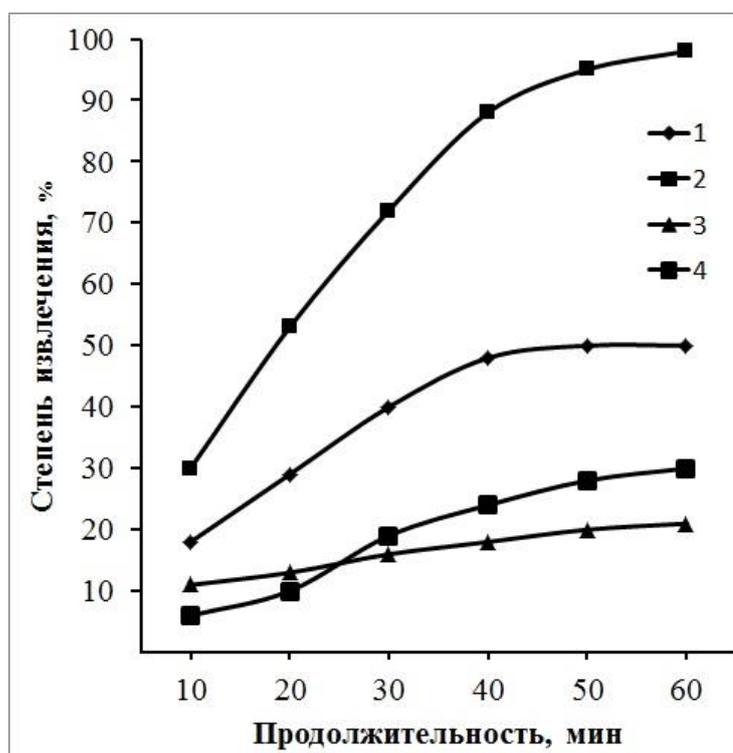


Рисунок 3.11. Солянокислотное разложение алюмосиликатного сырья и зависимость: разложение/время разложения.

Нахождение оптимальных условий разложения в зависимости от продолжительности процесса является важным фактором, так как даёт возможность экономить потребление энергетических и рабочих ресурсов для технологического цикла.

Была осуществлена серия экспериментов по кислотной переработке различных видов алюмосиликатного сырья кислотами в следующей зависимости: разложение/концентрация кислот (рис. 3.12-3.14). На основе рисунков 3.12-3.14 сделано заключение, что оптимальными концентрациями азотной и серной кислот являются 15-20 мас%, однако степень извлечения незначительна. На рисунке 3.14 представлено разложение алюмосиликатной руды от концентрации HCl. Степень извлечения глинозёма в этом случае намного больше. Оптимальной концентрацией является 20 мас%.

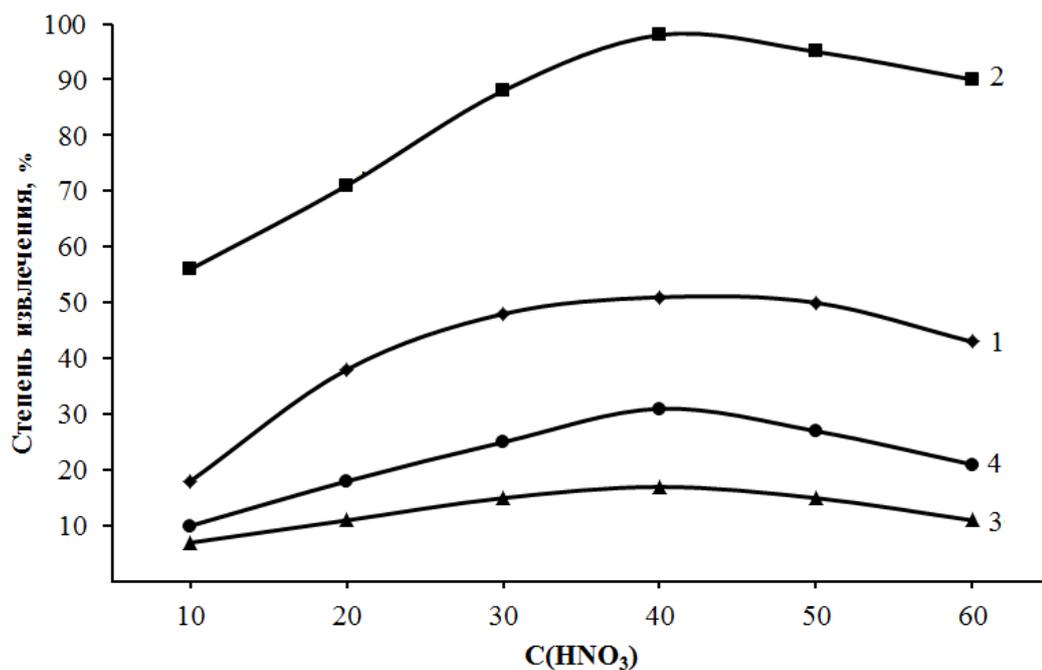


Рисунок 3.12. Азотнокислотное разложение алюмосиликатного сырья и зависимость: разложение/концентрация кислоты.

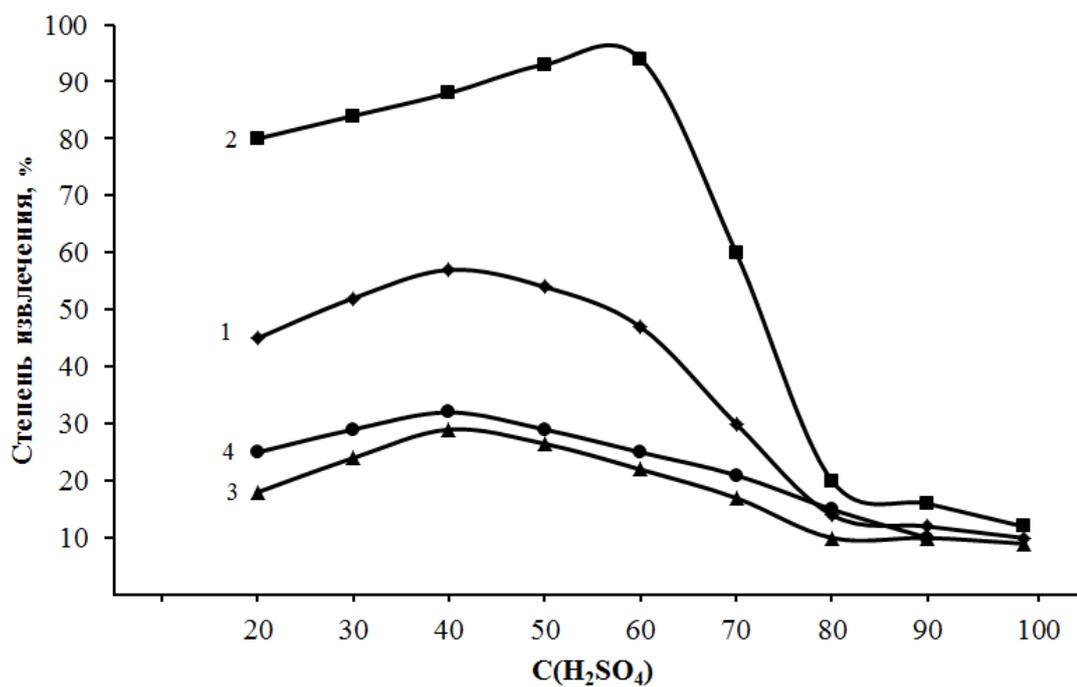


Рисунок 3.13. Сернокислотное разложение алюмосиликатного сырья и зависимость: разложение/концентрация кислоты.

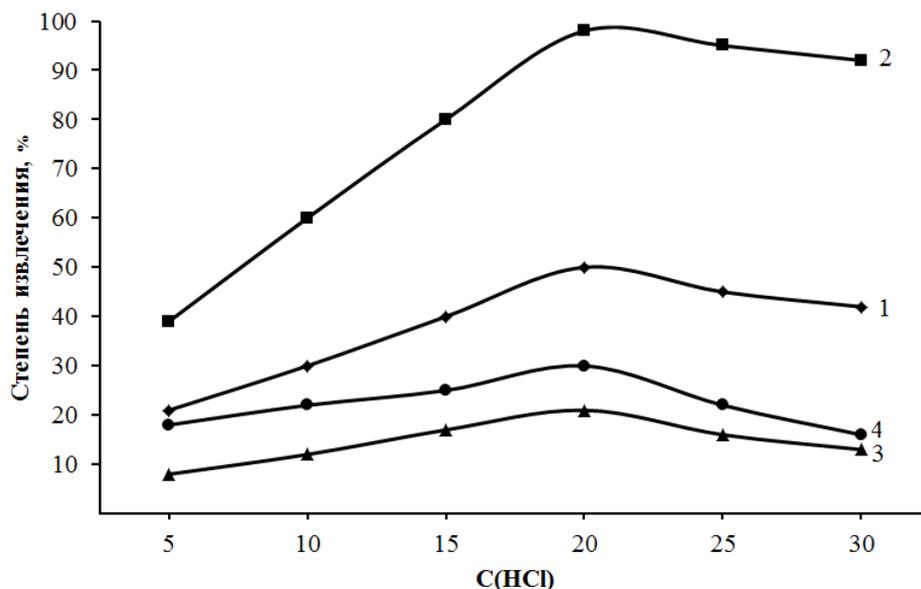


Рисунок 3.14. Солянокислотное разложение алюмосиликатного сырья и зависимость: разложение/концентрация кислоты.

3.2.2. Влияние температурных режимов на извлечение глинозёма из алюмосиликатного сырья Таджикистана [130]

Были проведены опыты по исследованию кислотного разложения алюмосиликатного сырья месторождений Зидды и Чашма-Санг (аргиллитовое сырьё, каолины и зелёная глина) с использованием различных кислот и определена зависимость: разложение/температура. В опытах были использованы - HCl , HNO_3 и H_2SO_4 и следующие виды сырья: аргиллиты Зидды (содержание глинозёма Al_2O_3 равное 19.8%), аргиллиты Чашма-Санг (содержание глинозёма Al_2O_3 равное 31.6%), каолин Чашма-Санг (содержание Al_2O_3 равное 24.8%), зелёная глина Чашма-Санг (содержание Al_2O_3 равное 20.4%) [130].

Предварительно для алюмосиликатного сырья исследован его минералогические характеристики. Так, в аргиллитовом сырье и каолине рудообразующими минералами являются: каолинит, гематит, кварц, иллит, монтмориллонит и др.

На рисунках 3.15.-3.17. обобщаются результаты по кислотной переработке различных видов алюмосиликатного сырья кислотами в следующей зависимости: разложение/температура разложения. На основе рисунков 3.15.-3.17. сделано заключение, что с целью получения глинозёма более перспективным сырьём явля-

ется аргиллитовое сырьё Чашма-Санг, если его разлагать с помощью азотной кислоты.

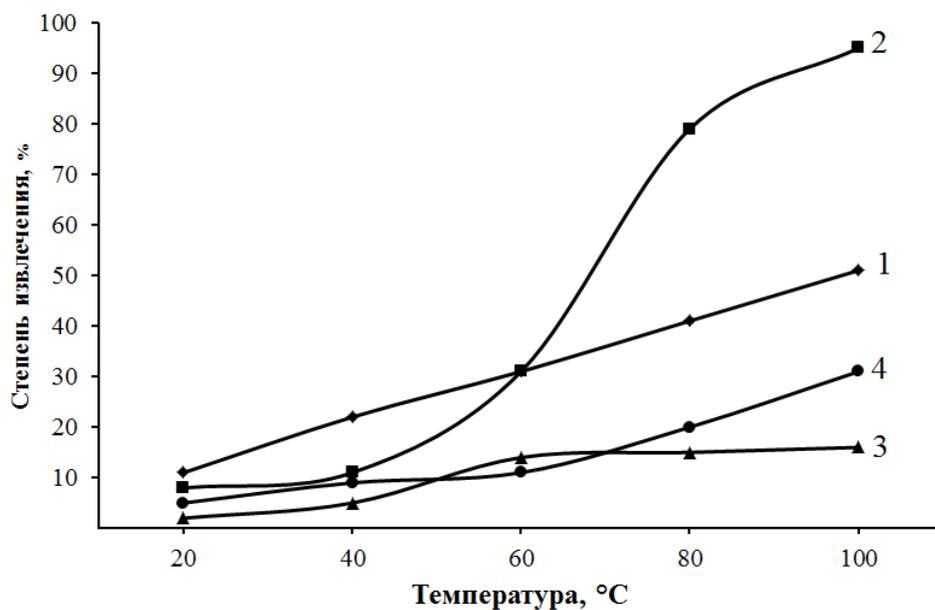


Рисунок 3.15. Азотнокислотное разложение алюмосиликатного сырья с получением глинозёма и зависимость: разложение/температура разложения.

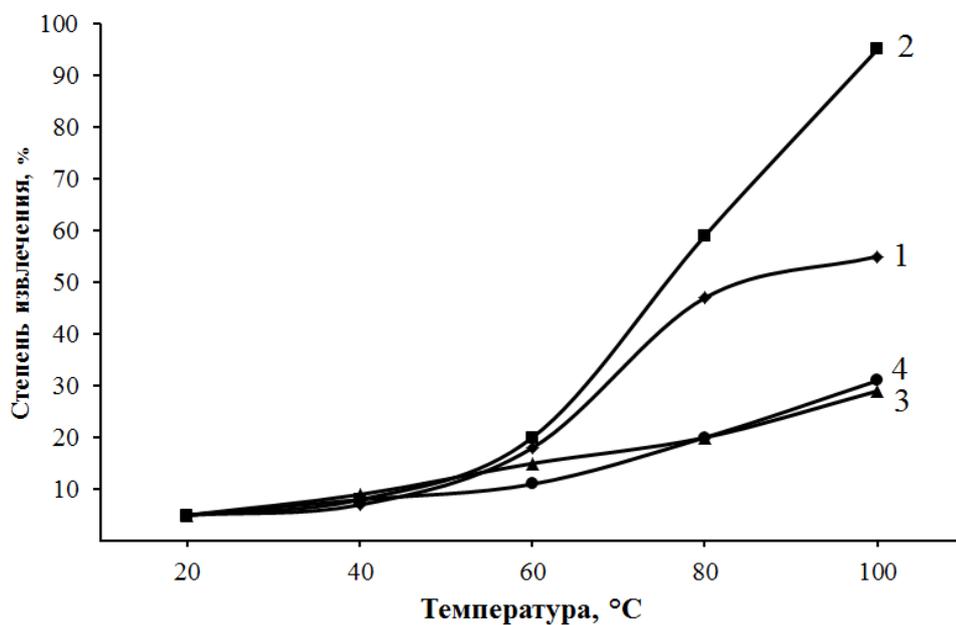


Рисунок 3.16. Сернокислотное разложение алюмосиликатного сырья с получением глинозёма и зависимость: разложение/температура разложения.

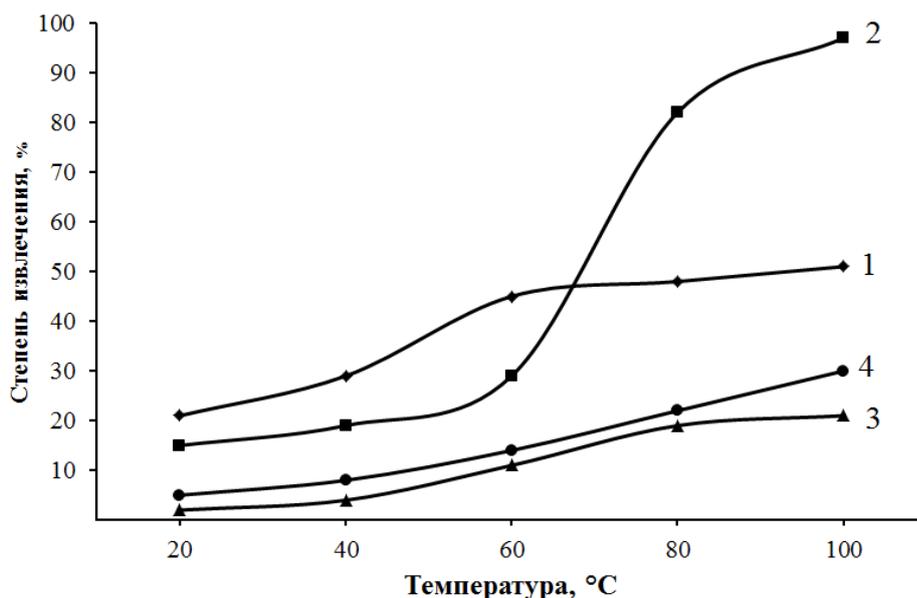


Рисунок 3.17. Солянокислотное разложение алюмосиликатного сырья с получением глинозёма и зависимость: разложение/температура разложения.

Азотная кислота является перспективным реагентом для разложения алюмосиликатного сырья, потому что позволяет получить параллельно с глинозёмом широкий спектр полезных соединений в виде нитратов – нитраты калия KNO_3 , нитраты алюминия $Al(NO_3)_3$ и нитраты железа $Fe(NO_3)_3$, которые находят применение во многих отраслях народного хозяйства.

Соответственно, для различных видов алюмосиликатного сырья Таджикистана установлены их химико-минералогические характеристики и для этих видов сырья выявлены оптимальные параметры кислотного разложения - температура, время кислотного разложения и концентрации кислот с целью максимальных извлечений Al_2O_3 – глинозёма.

3.3. Спекание алюмосиликатных руд с хлоридом кальция и гидроксидом натрия

3.3.1. Спекание каолиновой глины Чашма-Санг с $CaCl_2$ [138, 139]

Серия экспериментов также была посвящена спекательным способам разложения каолинов с участием некоторых активаторов-реагентов, в частности, хлорида кальция - $CaCl_2$ и следующей водной и солянокислотной обработкой с

целью получения конечных продуктов – хлорных солей алюминия и железа - хлоридов алюминия ($AlCl_3$) и хлоридов железа ($FeCl_3$).

Для определения химических компонентов исходной каолиновой глины использовали пламенно-фотометрический и объёмный методы анализа, показавшие следующий состав (%): Al_2O_3 - 24.8; Fe_2O_3 – 11.0; MgO – 1.1; CaO – 1.0; K_2O - 2.8; SiO_2 – 50.0; п. п. п. – 6.3.

Также для исходных каолинов проведён спектральный анализ с использованием метода атомно-эмиссионного спектрального анализа на приборе «ДФС-8» (таблица 3.4).

Таблица 3.4

Содержание химэлементов в исходном каолине по результатам спектрального анализа

Химические элементы (в %)								
V	Mn	Cr	Ni	Mo	Co	Cu	Ti	Pb
$1.2 \cdot 10^{-3}$	$7.0 \cdot 10^{-3}$	$9.0 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	0.5	$1.2 \cdot 10^{-2}$
Химические элементы (в %)								
Ga	Sb	B	Bi	Li	Cd	Zn	Sn	P
$3.0 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$9.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$

Спекательный способ разложения каолина с участием активатора-реагента хлорида кальция - $CaCl_2$ был осуществлён с подбором параметров процесса, с целью выявления оптимальных параметров, которыми оказались: температура спекания в диапазоне 780-800°C в течение 60 минут, соотношение активатора-реагента $CaCl_2$ к каолину 1:1, размер частиц каолина 0.1 мм и менее.

Полученный спёк затем обрабатывали водой и соляной кислотой в одинаковых условиях всех опытов – в течение 60 минут при 98°C, обработка проводилась 18-20% HCl , при водной обработке извлечение оксида алюминия в продуктивные растворы составляло Al_2O_3 – 8 – 10%, а извлечение оксида железа не отмечалось. Дальнейшая солянокислотная обработка полученных спёков показала

извлечение Al_2O_3 , равное 89 – 90%, и извлечение Fe_2O_3 , равное 40 – 43% [138, 139].

Водную обработку и разложение соляной кислотой спека с извлечением из него глинозёма и кремнезёма исследовали с целью выявления оптимальных параметров данного разложения, и были определены параметры процесса, являющиеся оптимальными, это температура разложения, время и концентрация HCl (рис. 3.18).

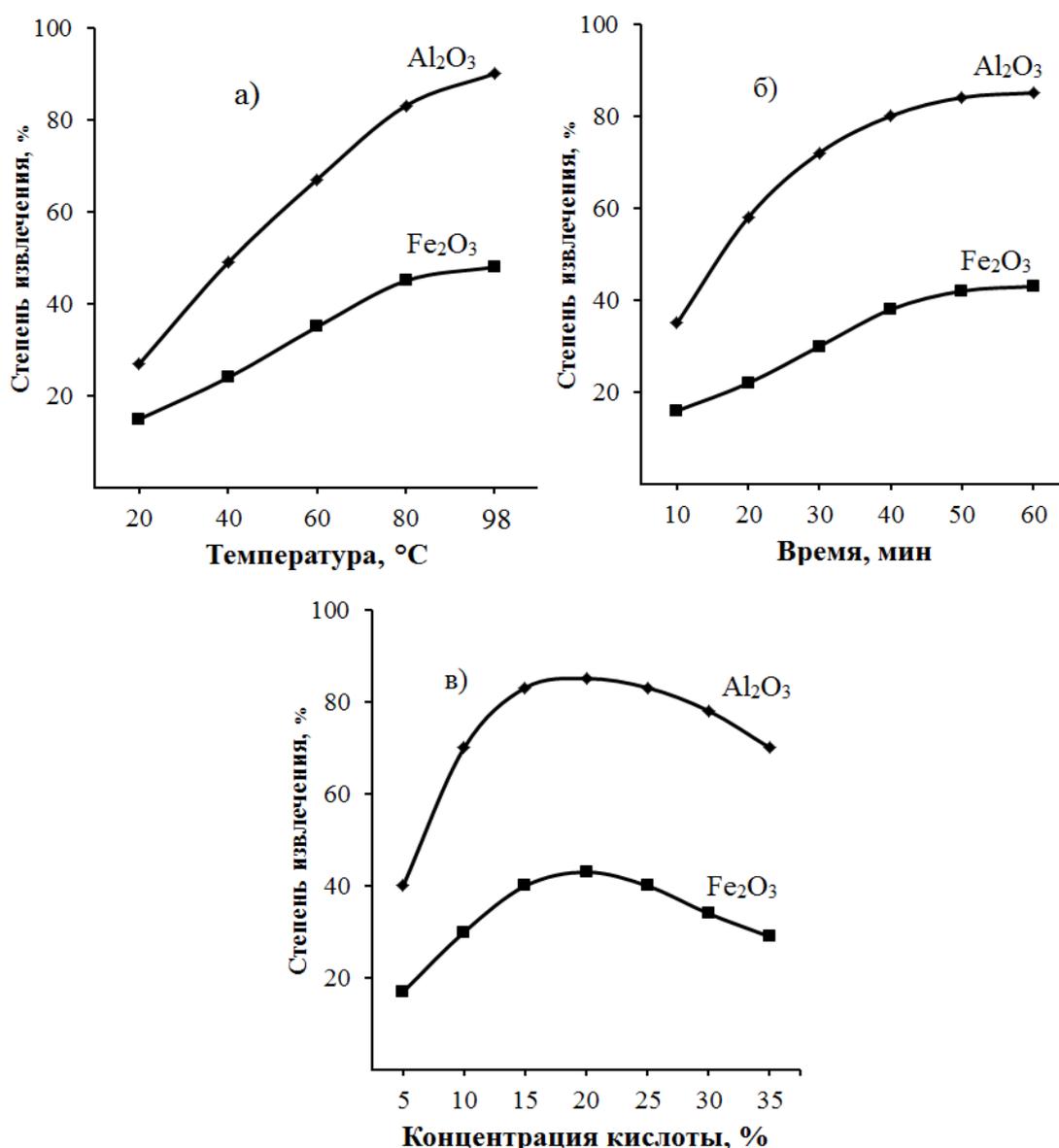


Рисунок 3.18. Извлечение компонентов в зависимости от: температуры спекания (а), времени спекания (б) и концентрации HCl (в) при солянокислотном разложении каолина Турпи.

Рисунок 3.18а характеризует влияние температуры обработки, которую варьировали в диапазоне 20-98°C, другие параметры (время и концентрация HCl) не изменялись, составляя, соответственно, 60 минут и концентрация HCl 18 – 20%. Дозирование HCl осуществляли из 100% её стехиометрии.

Как можно увидеть по расположению зависимости – извлечение/температура на рисунке 3.18а, здесь чётко проявляется прямая зависимость – то есть увеличение температуры спекания от 20 до 98°C соответственно вызывает рост извлечения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

Была также исследована зависимость – извлечение/время разложения спёка соляной кислотой для извлечения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 , данная зависимость исследовалась при варьировании времени в интервале 10-60 минут (рис. 3.18б). Показано значительное увеличение извлечения оксидов при увеличении времени солянокислотной обработки. Температура процесса поддерживалась 98°C, HCl использовалась 20-процентная. Так, в диапазоне времени 10-60 минут извлечения увеличились: для Al_2O_3 – от 35 до 90%, для Fe_2O_3 – от 15 до 43%. Дальнейшее увеличение времени обработки свыше 60 минут не показало положительных результатов, исходя из чего рекомендовано при данной технологии обрабатывать исходное сырьё в течение 60 минут с достижением максимальных извлечений компонентов.

Также исследована зависимость извлечение/концентрация HCl при солянокислотном разложении спёка для извлечения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Концентрацию кислоты варьировали в диапазоне 5-35% HCl (рис. 3.18в). Исследования данного параметра проводились при постоянных параметрах - температура разложения 98°C, время разложения 60 минут. В этой серии экспериментов также определена прямая зависимость, то есть с увеличением концентрации кислоты также увеличивается Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Соответственно, опыты показали, что при изменении концентрации кислоты в пределах 5-20% извлечение оксидов увеличивается следующим образом: по Al_2O_3 – 88-90%, по Fe_2O_3 – 42-43%. Однако при повышении концентрации кислоты свыше 20% не показало положительной динамики извлечения оксидов, более того, их извлечение стало снижаться.

Соответственно, после проведения экспериментов по разложению каолина способом спекания с участием реагента-активатора хлорида кальция ($CaCl_2$) и последующей водной и солянокислотной переработкой спёка для данного процесса рекомендованы оптимальные условия, при соблюдении которых будут достигаться максимальные извлечения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 : кислотное разложение в течение 60 минут при $98^\circ C$, концентрация HCl не более 18-20%, размер частиц каолиновой глины <0.1 мм.

3.3.2. Спекание зелёных глин месторождения Чашма-Санг с $CaCl_2$ [138]

Одним из направлений нашего исследования являлось изучение характеристик спекания зелёной глины с реагентом-активатором $CaCl_2$ - хлоридом кальция. Оптимальным вариантом явилось спекание в две стадии. На первой стадии спекания происходило высокотемпературное (при $800^\circ C$) спекание зелёной глины с $CaCl_2$ в течение 60 минут, был получен спёк, из которого после его водной обработки в продуктивные растворы извлекались незначительные содержания Al_2O_3 - 10-12%, и оксид железа Fe_2O_3 не извлекался в продуктивный раствор. На второй стадии - солянокислотной обработке спёка в продуктивный раствор извлекается от 85 до 87% Al_2O_3 и от 45 до 47% Fe_2O_3 [138].

Рисунок 3.19а характеризует зависимость извлечение/температура на извлечение оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 , и показывает, что максимальные извлечения по Al_2O_3 – 87.0% и по Fe_2O_3 – 47.0% происходят при температуре, равной $98^\circ C$.

Была также исследована зависимость извлечение/время разложения спёка соляной кислотой для извлечения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 , данная зависимость исследовалась при варьировании времени в интервале 10-60 минут (рис. 3.19б). Соответственно, показано, что для максимальное извлечение оксидов из зелёной глины достигается при её 60-минутной обработке 20% HCl .

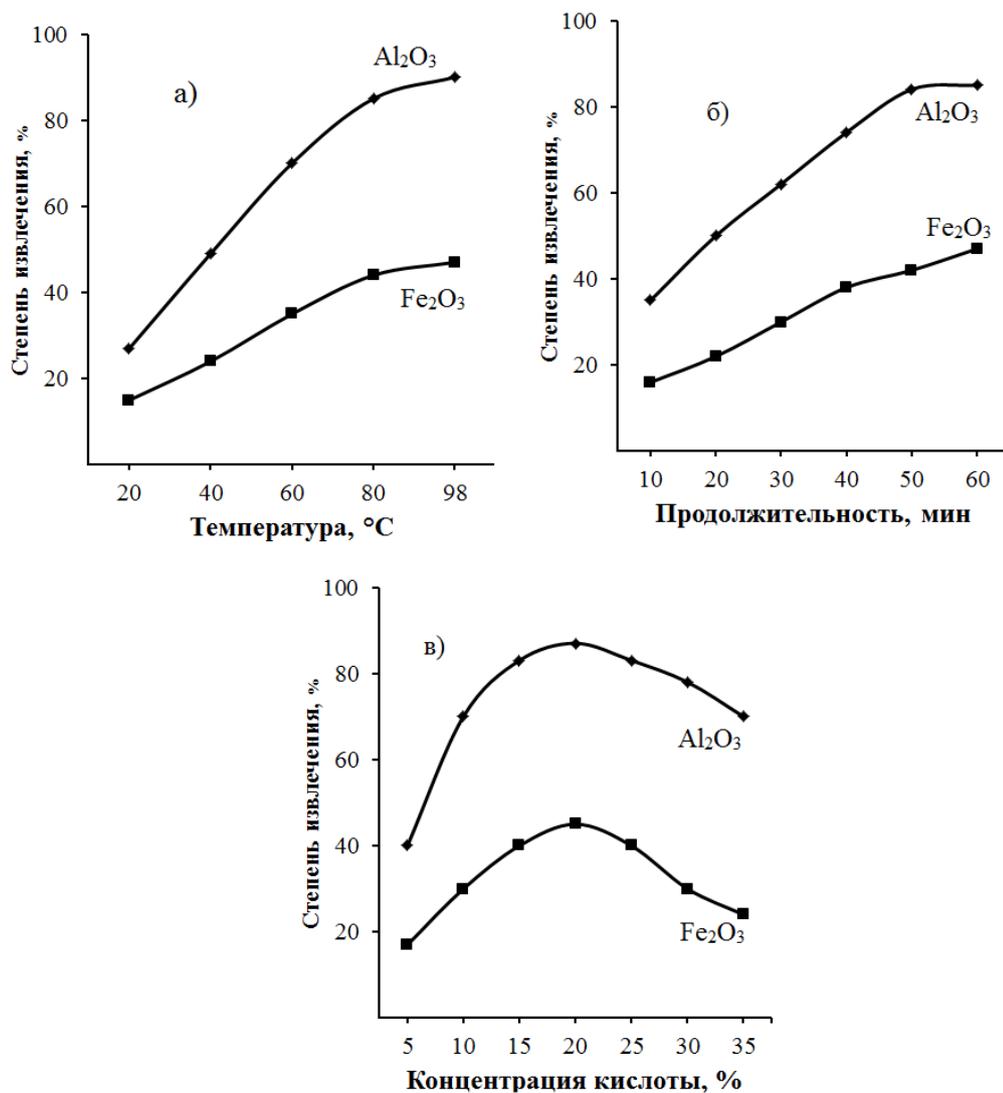


Рисунок 3.19. Извлечение компонентов в зависимости от: температуры спекания (а), времени спекания (б) и концентрации HCl (в) при спекании зелёной глины Чашма-Санг.

Также исследована зависимость извлечение/концентрация HCl при спекании зелёной глины с активатором-реагентом $CaCl_2$. солянокислотном разложении спёка для извлечения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Исследования данного параметра проводились при постоянных параметрах - температура водной обработки $98^{\circ}C$, время водной обработки разложения 60 минут в стадии I составляла 30 – 60 мин, в стадии II - солянокислотная обработка спёка - 60 мин. Из рисунка 3.19в видно, что при кислотной обработке спёка 20-процентной кислотой достигаются максимальные извлечения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

Концентрацию кислоты варьировали в диапазоне 5-35% HCl (рис. 3.19в). Исследования данного параметра проводились при постоянных параметрах - температура разложения $98^{\circ}C$, время разложения 60 минут. В этой серии экспериментов также определена прямая зависимость, то есть с увеличением концентрации кислоты также увеличивается извлечение Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

Соответственно, после проведения экспериментов по разложению зелёной глины способом спекания с участием реагента-активатора хлорида кальция ($CaCl_2$) и последующей водной и солянокислотной переработкой спека для данного процесса рекомендованы оптимальные условия: высокотемпературное спекание при $800^{\circ}C$; время спекания 60 мин; соотношение зелёной глины к реагенту хлориду кальция ($CaCl_2$), равное 1:1; водно - и солянокислотное разложение спека при $98^{\circ}C$; обработка водой 30 мин; обработка соляной кислотой 60 мин; HCl концентрацией 20%; размеры частиц < 0.1 мм. Соблюдение указанных технологических процедур и параметров позволило получать высокие извлечения Al_2O_3 (87.0%) и Fe_2O_3 (47.0%).

3.3.3. Водно-солянокислотное разложение зелёной глины месторождения Чашма-Санг с предварительным спеканием с $NaOH$

После исследования спекания зелёной глины Чашма-Санг с реагентом-активатором были проведены опыты с целью изучения последующего водно-солянокислотного разложения зелёной глины. Показано протекание данного процесса является двухстадийным, в первой стадии было осуществлено непосредственно само высокотемпературное спекание зелёной глины с реагентом-активатором гидроксидом натрия ($NaOH$), и в следующей стадии происходило солянокислотное разложение полученных спеков, с установлением оптимальных параметров данного процесса.

С целью активации процесса разложения зелёной глины в качестве активатора был выбран гидроксид натрия - $NaOH$. Разложение осуществлялось в две стадии. Показано, что для первой стадии – высокотемпературного спекания зелёной глины с реагентом-активатором $NaOH$ достаточной является температура

800°C и время спекания 60 минут, водная обработка полученного спёка позволила извлекать в продуктивные растворы незначительные содержания Al_2O_3 - 10-12%, и оксид железа Fe_2O_3 не извлекался в продуктивный раствор.

На второй стадии - солянокислотной обработке спёка в продуктивный раствор извлекается от 82 до 85% Al_2O_3 и от 55 до 57% Fe_2O_3 .

Рисунок 3.20а характеризует зависимость извлечение/температура на извлечение оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 , и показывает, что максимальные извлечения по Al_2O_3 – 87.0% и по Fe_2O_3 – 47.0% происходят при температуре, равной 98°C.

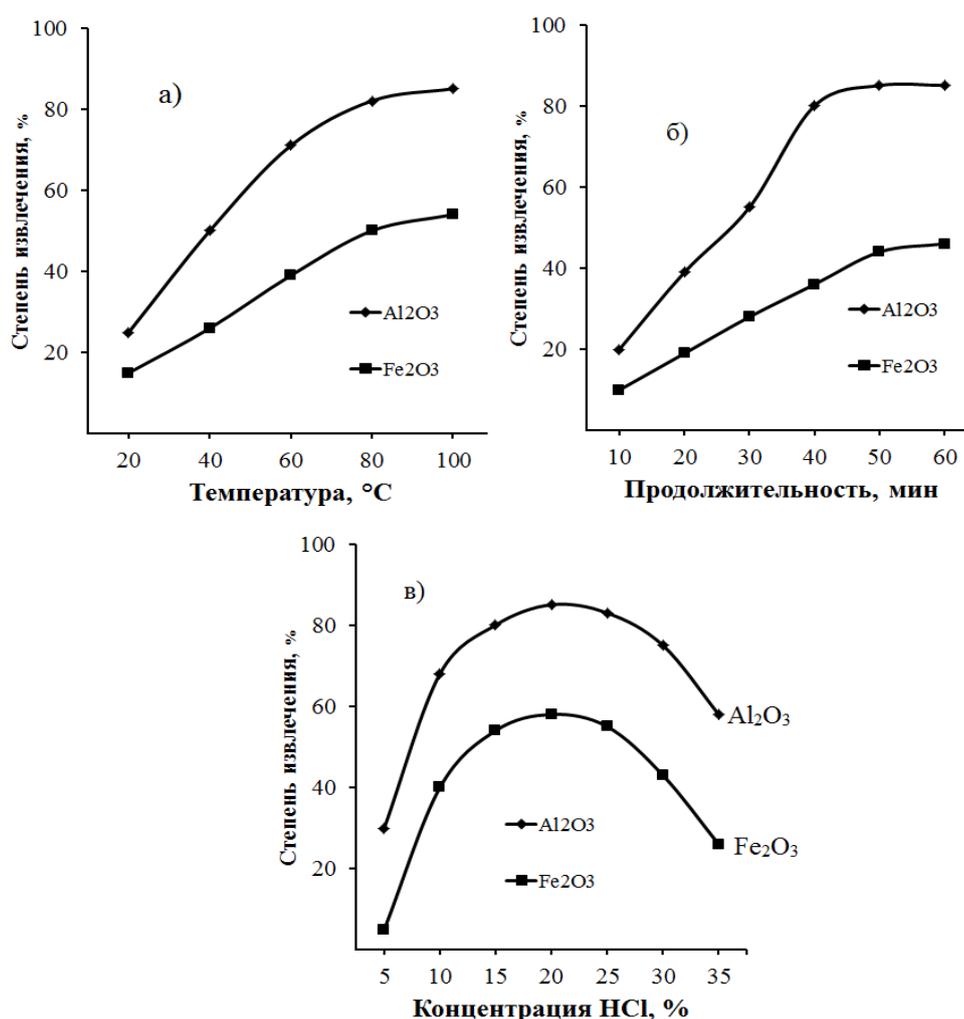


Рисунок 3.20. Извлечение компонентов в зависимости от: температуры спекания (а), времени спекания (б) и концентрации HCl (в) при спекании зелёной глины Чашма-Санг с гидроксидом натрия $NaOH$.

Была также исследована зависимость извлечение/время разложения спёка соляной кислотой для извлечения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 , данная зависимость

исследовалась при варьировании времени в интервале 10-60 минут (рис. 3.20б). Соответственно, показано, что максимальное извлечение оксидов из зелёной глины достигается при её 60-минутной обработке 20% HCl.

Также исследована зависимость извлечение/концентрация HCl при спекании зелёной глины с активатором-реагентом NaOH. солянокислотном разложении спёка для извлечения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Исследования данного параметра проводились при постоянных параметрах - температура водной обработки 98°C, время водной обработки разложения 60 минут в стадии I составляла 30 – 50 мин, в стадии II - солянокислотная обработка спёка - 60 мин (рис. 3.20в). Концентрацию кислоты варьировали в диапазоне 5-35% HCl. Из рисунка 3.20 видно, что при кислотной обработке спёка 20-процентной кислотой достигаются максимальные извлечения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

Соответственно, после проведения экспериментов по разложению зелёной глины способом спекания с участием реагента-активатора NaOH и последующей водной и солянокислотной переработкой спёка для данного процесса рекомендованы оптимальные условия: высокотемпературное спекание при 800°C; время спекания 60 мин; соотношение зелёной глины к реагенту гидроксиду натрия (NaOH), равное 1: 1; водно - и солянокислотное разложение спёка при 98°C; обработка водой 50 мин; обработка соляной кислотой 60 мин; 20-процентная HCl; размеры частиц < 0.1 мм. При соблюдении этих параметров технологического процесса достигаются максимальные извлечения оксидов, составляющие по Al_2O_3 87.0% и по Fe_2O_3 47%.

3.3.4. Кинетические параметры солянокислотного разложения зелёной глины с предварительным спеканием с $CaCl_2$ [140]

Далее были проведены эксперименты по исследованию кинетических характеристик солянокислотного разложения спёков, полученных высокотемпературным спеканием участием реагента-активатора $CaCl_2$. Эксперименты проводились в два этапа – для определения кинетики извлечения оксида алюминия (рис.

3.21) и во втором этапе – для определения кинетики извлечения оксида железа (рис. 3.22).

По изменению кинетических кривых линий при солянокислотном разложении зелёной глины с помощью спекания с участием реагента-активатора $CaCl_2$ (рис. 3.21) при извлечении в продуктивный раствор Al_2O_3 сделано заключение, что при параметрах - температура = $98^\circ C$ и время = 60 минут разложение зелёной глины с извлечением Al_2O_3 происходит достаточно эффективно, составляя при 60 минут 85.0-87.0%, а при $80^\circ C$ из состава сырья извлекается только 80-81% Al_2O_3 [140].

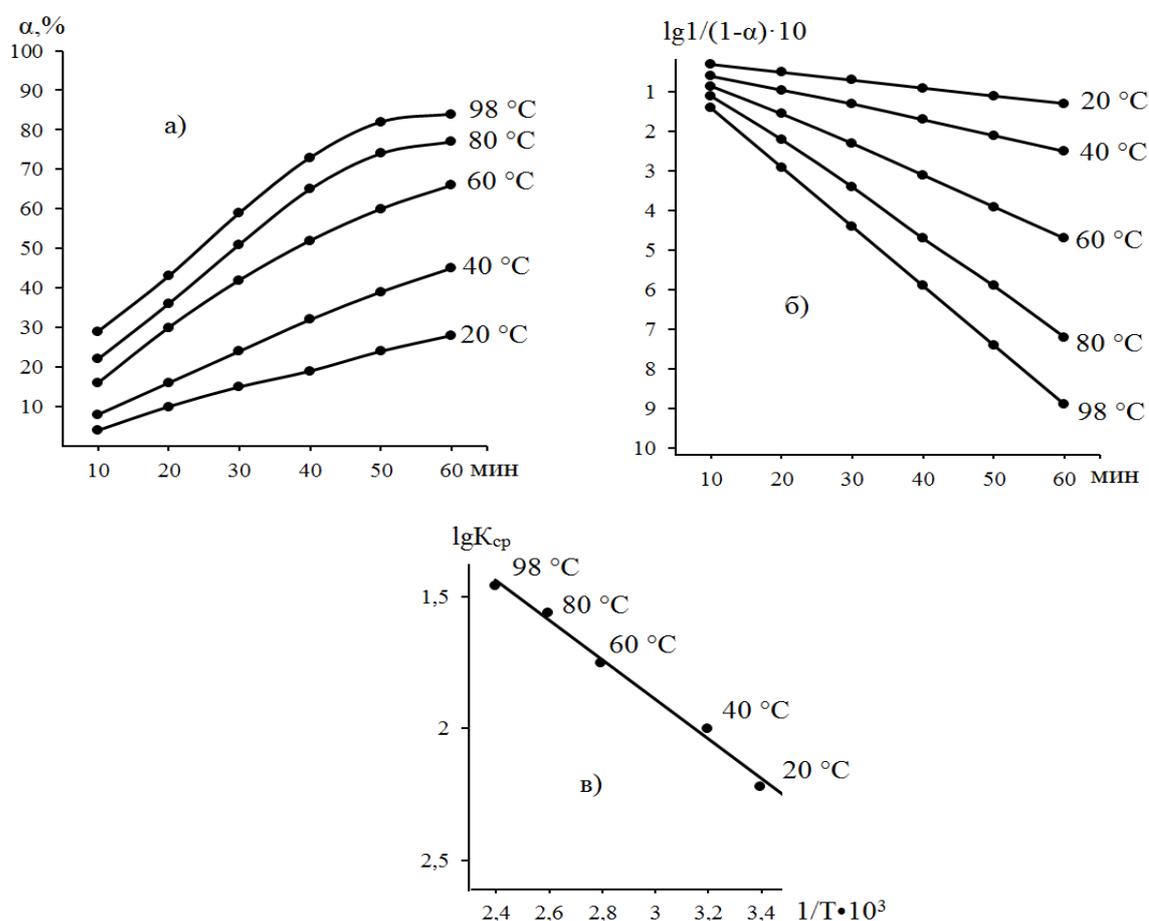


Рисунок 3.21. Извлечение Al_2O_3 в зависимости от: времени разложения (а), зависимости $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени (б) и зависимости $\lg K_{cp}$ от $1/T \cdot 10^3$ (в) при разложении зелёной глины Чашма-Санг соляной кислотой ($C_{HCl} = 20\%$) после предварительного спекания с участием реагента-активатора $CaCl_2$.

Для кислотного разложения зелёной глины с извлечением оксида алюминия были рассчитаны константы скорости разложения с использованием кинетического уравнения 1-го порядка.

По изменению кинетических кривых линий (рис. 3.21а) видно, что реакция от 20 до 50°C является строго прямолинейной, а свыше 60°C кинетические линии становятся параболические и сделан вывод о том, что данное разложение может протекать только при температуре свыше 60°C, при которой возможно полное разложение минералов зелёной глины, так как при температуре < 60°C глинозём-содержащие минералы могут разлагаться не полностью.

Кинетические параметры солянокислотной переработки зелёной глины после предварительного высокотемпературного спекания с активатором-реагентом $CaCl_2$ с извлечением оксида алюминия Al_2O_3 определялись после построения графика кинетических кривых линий по уравнению:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{K}{(1-\alpha)}, \quad (3.1)$$

где: α - степень разложения, %;

t – время разложения, мин;

K – константа скорости разложения, мин.

Также для построения графиков кинетических зависимостей было использовано уравнение:

$$\lg(1 - \alpha) = \frac{Kt}{2.303}. \quad (3.2)$$

Изучена зависимость $-\lg(1-\alpha) \cdot 10/\text{время разложения}$ и построен на основании этой зависимости график (рисунки 3.21б и 3.22б), которые являются прямолинейным, отрицательный наклон всех линий зависимости определялся по уравнению (3.1) и составлял $K/2.303$.

Для разложения зелёной глины спеканием с извлечением оксидов получены графическим методом значения кинетических параметров - энергии активации (E) и предэкспоненциального множителя (K_0), согласно уравнению Аррениуса:

$$K = K_0 \frac{E}{RT}, \quad (3.3)$$

$$K = K_0 - \frac{E}{2.303 \cdot RT}, \quad (3.4)$$

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

T – абсолютная температура, К.

Аналогичные исследования были проведены для выявления кинетических параметров при солянокислотной переработке зелёной глины после предварительного высокотемпературного спекания с реагентом-активатором хлоридом кальция для извлечения Fe_2O_3 (рисунок 3.22).

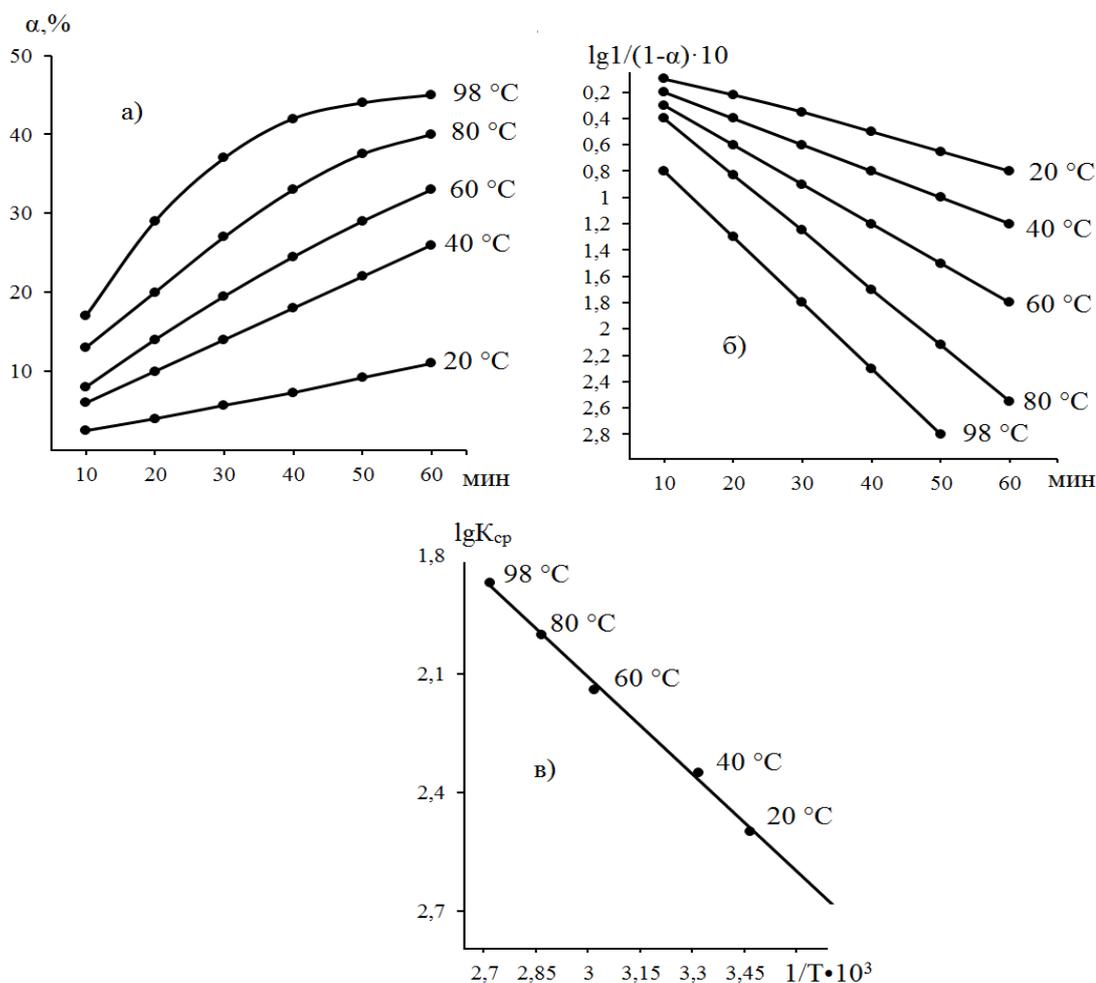


Рисунок 3.22. Извлечение Fe_2O_3 в зависимости от: времени разложения (а), зависимости $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени (б) и зависимости $\lg K_{cp}$ от $1/T \cdot 10^3$ (в) при разложении зелёной глины Чашма-Санг соляной кислотой ($C_{HCl} = 20\%$) после предварительного спекания с участием реагента-активатора $CaCl_2$.

Далее для процесса извлечения алюминия Al_2O_3 и оксидов железа Fe_2O_3 после высокотемпературного спекания с реагентом-активатором хлоридом каль-

ция $CaCl_2$ и последующего солянокислотного разложения спёков определялись энергии активации извлечения оксидов. Данный показатель для извлечения оксида алюминия Al_2O_3 оказался равен 21.0 кДж/моль, то есть процесс происходит в области диффузионной. Также энергия активации процесса извлечения Fe_2O_3 оказалась равной 23.1 кДж/моль, то есть процесс происходит в промежуточной области между кинетической и диффузионной.

3.4. Фосфорнокислотное разложение аргиллитов месторождения

Чашма-Санг [134, 141]

Фосфорная кислота относится к неорганическим кислотам, обладающим средней силой. Фосфорная (ортофосфорная) кислота H_3PO_4 в стандартных условиях выглядит как гигроскопические бесцветные кристаллы. При температурах выше $+213^\circ C$ происходит превращение ортофосфорной кислоты в пиррофосфорную кислоту с формулой $H_4P_2O_7$. H_3PO_4 в воде хорошо растворяется. Соответственно, фосфорная кислота представляет собой 85% водный раствор, который называют ортофосфорной кислотой, это жидкость сиропообразная, без запаха, бесцветная. Хорошо растворяется в органических растворителях, например, в этаноле и других. По сравнению с другими минеральными кислотами использование ортофосфорной кислоты в различных процессах разложения является более выгодным и перспективным, так как при фосфорнокислотном разложении происходит наряду с образованием запланированных соединений также ряд фосфатных солей, например, фосфатов железа $FePO_4$ или фосфатов алюминия $AlPO_4$, эти соединения применяются как флюсы в медицине и керамическом производстве, как добавки к цементу, в производстве стекла и как катализаторы в органическом синтезе [6].

В Таджикистане широко распространены месторождения высококремнистых алюмосодержащих руд [7]. Аргиллиты месторождения Чашма-Санг отличаются тем, что содержат большее количество глинозёма, чем другие руды [1]. Именно это определяет выбор переработки аргиллитов с использованием фосфорной кислоты.

В данном разделе исследовано фосфорнокислотное разложение аргиллитового сырья и конечными продуктами являлись фосфатные соединения - фосфат алюминия и фосфат железа.

Аргиллитовое сырьё представлено следующим химическим составом (в процентах): Al_2O_3 – 31.6; Fe_2O_3 – 8.74; MgO – 1.0; CaO – 1.0; SiO_2 – 42.9; K_2O – 3.0; Na_2O - 0.1, п.п.п. - 10.0.

В таблице 3.5 приведены результаты спектрального анализа исходного аргиллита.

Таблица 3.5

Элементный состав исходного аргиллитового сырья Чашма-Санг по результатам спектрального анализа

	Элементы												
	Ca	Mg	Ti	K	Na	Pb	Ba	Cu	Cr	Ni	V	Zn	Co
Содержание, %	0.71	0.6	0.6	2.3	0.07	0.001	0.3	0.01	0.03	0.003	0.01	0.6	0.002

Из таблицы 3.5 видно, что в составе аргиллита, кроме Al, Fe и Si, имеются также в очень незначительных количествах и другие элементы.

Изучение извлечения оксидов алюминия и железа из аргиллитового сырья Чашма-Санг проводили, предварительно измельчая образцы сырья в лабораторной шаровой мельнице до крупности частиц 0.1 мм, затем проводили предварительный термический обжиг при 600°C в течение 60 мин и далее образцы подвергали фосфорнокислотному разложению.

На рисунке 3.23 приведены результаты рентгенофазового анализа исходного аргиллитового сырья Чашма-Санг (а) и его остатка после высокотемпературного обжига при 550-600°C в течение 60 мин с дальнейшим фосфорнокислотным разложением 30-процентной H_3PO_4 (б). На основании пиков рентгенограммы (рис. 3.23б) сделано заключение, что в результате высокотемпературного обжига

и фосфорнокислотного разложения все минералы, кроме кварца, полностью разлагаются.

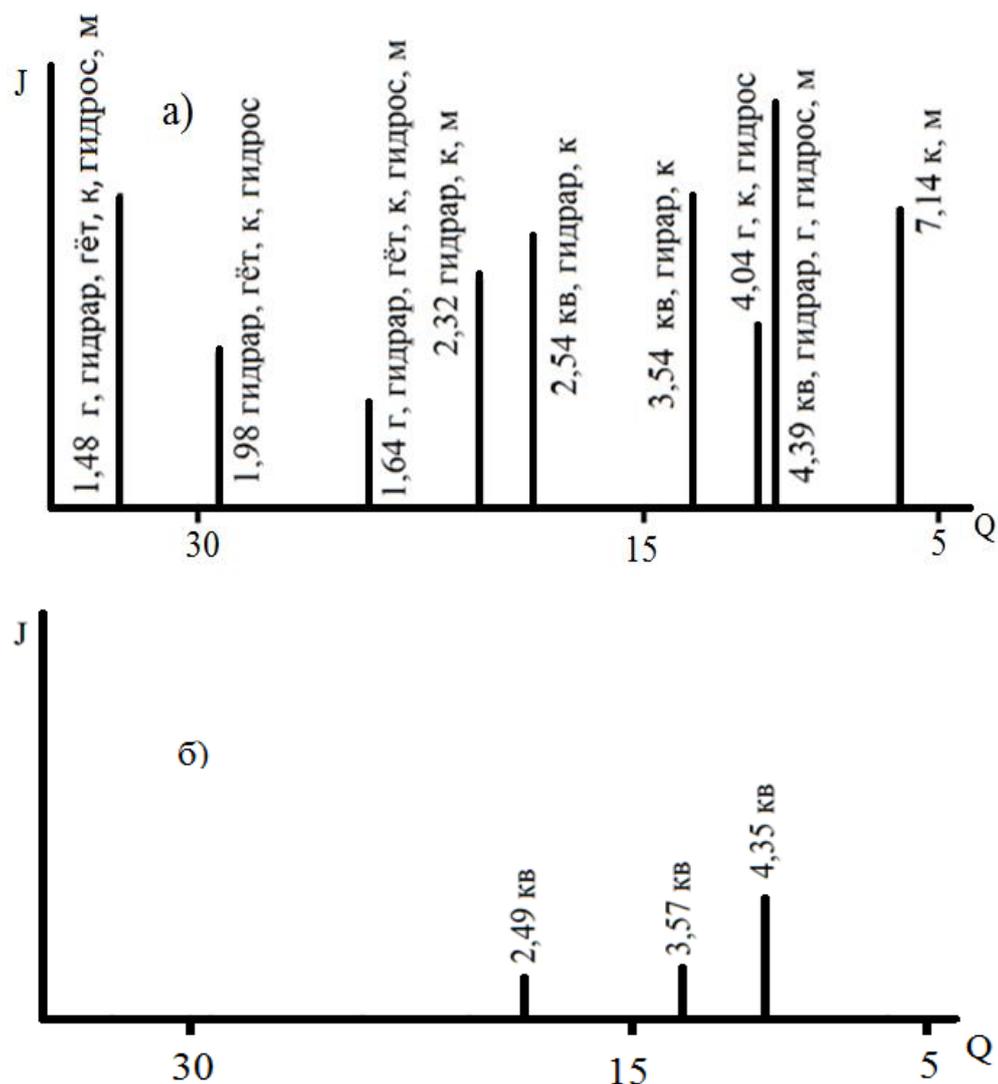


Рисунок 3.23. Штрих-диаграмма: а) исходного аргиллитового сырья Чашма-Санг Таджикистана; б) остатка после обжига (550-600°С в течение 60 минут) и фосфорнокислотного разложения (30-процентной H_3PO_4) (г - гематит, к - каолинит, кв - кварц, м – монтмориллонит, гидрос - гидрослюда).

Дозирование фосфорной кислоты осуществляли из расчёта образования фосфатов алюминия и железа. Далее после фосфорнокислотного разложения была получена пульпа, которая фильтровалась и промывалась дистиллированной водой с получением продуктивного раствора, в котором содержания Al_2O_3 и Fe_2O_3 определялись с использованием общепринятых методик [134, 141].

Для аргиллитового сырья сырьё исследована зависимость температура/извлечение оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 , зависимость извлечение/время разложения и зависимость извлечение/концентрация H_3PO_4 .

После предварительного обжига аргиллитового сырья была получена пульпа, которую обрабатывали с помощью H_3PO_4 . Рисунок 3.24 характеризует зависимость температура/извлечение оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 (а) после проведения фосфорнокислотного разложения аргиллитового сырья, зависимость извлечение/время разложения (б) и зависимость извлечение/концентрация H_3PO_4 (в). Выявлено, что максимальные извлечения оксидов – 92.0% Al_2O_3 и 48.0% Fe_2O_3 достигаются при температуре разложения, равной 100°C (рисунок 3.24а).

Зависимость извлечение время разложения Al_2O_3 и Fe_2O_3 для аргиллитового сырья исследовалась в диапазоне времени разложения, равном 10-60 минут (рис. 3.24б). По состоянию кривых линий зависимостей рисунка 3.24б сделано заключение, что максимальные извлечения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 достигаются при 60-минутном разложении сырья.

В следующих опытах по фосфорнокислотному разложению аргиллитового сырья была исследована зависимость извлечение/концентрация H_3PO_4 по оксидам Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Постоянными величинами процесса были температура 98°C и время разложения – 60 минут. По состоянию кривых линий зависимостей рисунка 3.24в сделано заключение, что максимальные извлечения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 достигаются при использовании 30-процентной H_3PO_4 .

Соответственно, экспериментально были определены по фосфорнокислотному разложению аргиллитового сырья Чашма–Санг следующие оптимальные параметры: высокотемпературный обжиг при 550-600°C в течение 60 минут, температура фосфорнокислотного разложения 95-98°C, время разложения 60 минут, H_3PO_4 30-процентная и размеры частиц <0.1 мм, соблюдение данных параметров позволяет извлекать максимальные содержания оксидов из аргиллитового сырья - Al_2O_3 – 92.0% и Fe_2O_3 – 48.0%.

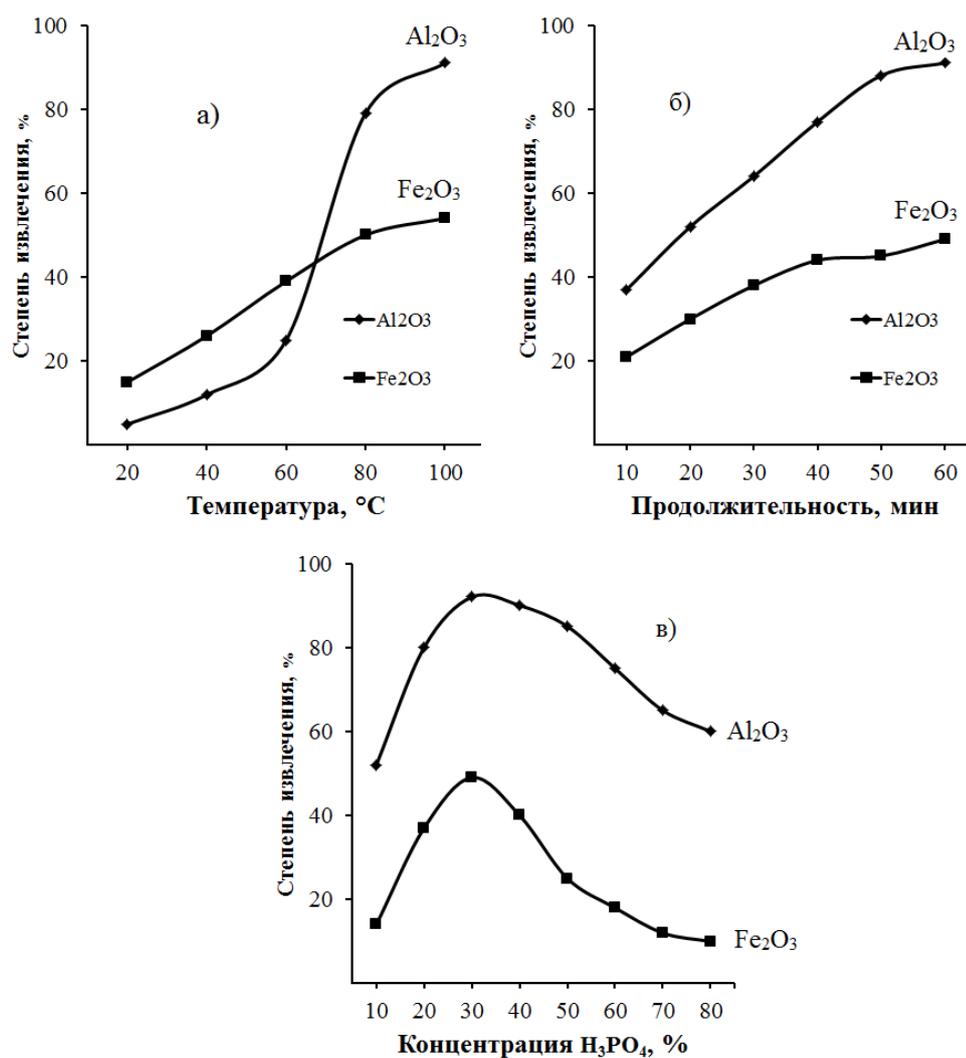


Рисунок 3.24. Зависимости извлечения Al_2O_3 (1) и Fe_2O_3 (2): извлечение/температура (а), извлечение/время разложения (б) и разложение/концентрация H_3PO_4 (в) при разложении аргиллитового сырья с помощью H_3PO_4 .

3.4.1. Кинетика фосфорнокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг Республики Таджикистан [133, 142]

Проведено исследование механизмов протекания химических реакций при разложении аргиллитового сырья, а также кинетика разложения аргиллитового сырья месторождения Чашма-Санг фосфорной кислотой [133, 142].

По изменению кинетических кривых линий при разложении аргиллитового сырья с помощью H_3PO_4 (рис. 3.25а) при извлечении в продуктивный раствор

Al_2O_3 сделано заключение, что при параметрах - температура = $98^\circ C$ и время = 60 минут разложение аргиллитового сырья с извлечением Al_2O_3 происходит достаточно эффективно, составляя при 60 минутах 90.0-92.0%, а при $80^\circ C$ из состава сырья извлекается только 79.0% Al_2O_3 .

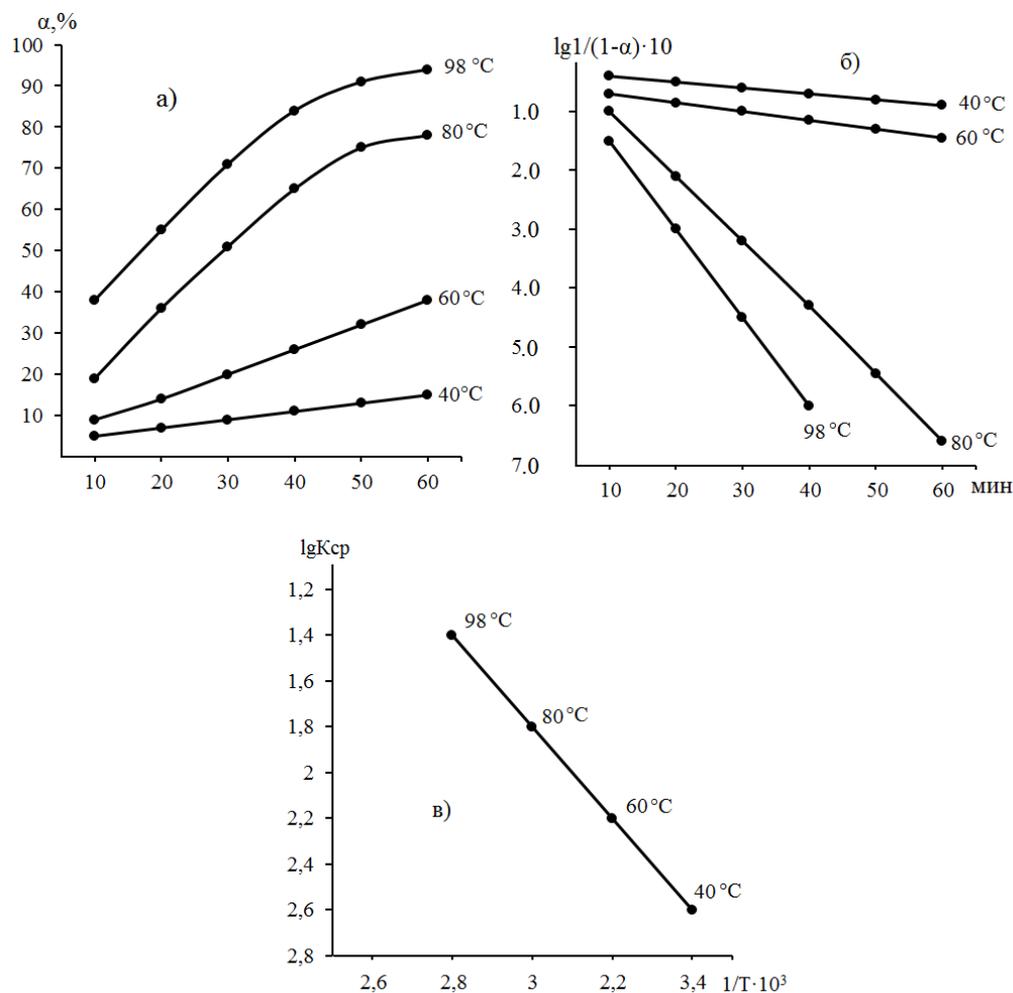


Рисунок 3.25. Извлечение Al_2O_3 в зависимости от: времени разложения (а), зависимости $lg(1/(1-\alpha) \cdot 10)$ от времени (б) и зависимости lgK_{sp} от $1/T \cdot 10^3$ (в) при разложении аргиллитового сырья Чашма-Санг 30-процентной H_3PO_4 .

Для разложения аргиллитового сырья с извлечением оксида алюминия были рассчитаны константы скорости разложения с использованием кинетического уравнения 1-го порядка.

Изучена зависимость - $lg(1/(1-\alpha) \cdot 10)/$ время разложения и построен на основании этой зависимости график (рис. 3.25б), который является прямолинейным, наклон всех линий зависимости равен 33-35 градусов.

Для процесса фосфорнокислотного разложения аргиллитового сырья с извлечением оксида алюминия определена константа скорости данного разложения в зависимости от температуры, и определено, данное разложение соответствует закону Аррениуса, этот факт подтверждается преломлением линий на графике при зависимости $\lg K_{cp}$ от $1/T \cdot 10^3$ (рис. 3.25в).

Для фосфорнокислотного разложения аргиллитового сырья с извлечением оксида алюминия определили его энергию активации согласно уравнения Аррениуса. Данный показатель оказался равен 34.5 кДж/моль, то есть процесс происходит в кинетической области ближе к промежуточной области.

По изменению кинетических кривых линий при разложении аргиллитового сырья с помощью H_3PO_4 (рис. 3.26а) при извлечении в продуктивный раствор Fe_2O_3 сделано заключение, что при параметрах - температура = 98°C и время = 60 минут разложение аргиллитового сырья с извлечением Fe_2O_3 происходит достаточно эффективно, составляя при 60 минутах 46.0-48.0%, а при 80°C из состава сырья извлекается только 41.0% Fe_2O_3 .

Для разложения аргиллитового сырья с извлечением оксида железа изучена зависимость $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10/\text{время}$ разложения и построен на основании этой зависимости график (рис. 3.26б), который является прямолинейным, наклон всех линий зависимости равен 45-47 градусов.

Также была рассчитана константа скорости разложения фосфорнокислотного разложения аргиллитового сырья, приведённая на рисунке 3.26в, линия зависимости \lg_{cp} от $1/T \cdot 10^3$ является прямолинейной.

Для фосфорнокислотного разложения аргиллитового сырья с извлечением оксида железа определили его энергию активации согласно уравнения Аррениуса. Данный показатель оказался равен 29.3 кДж/моль, то есть процесс происходит в промежуточной области между кинетической и диффузионной, ближе к кинетической области.

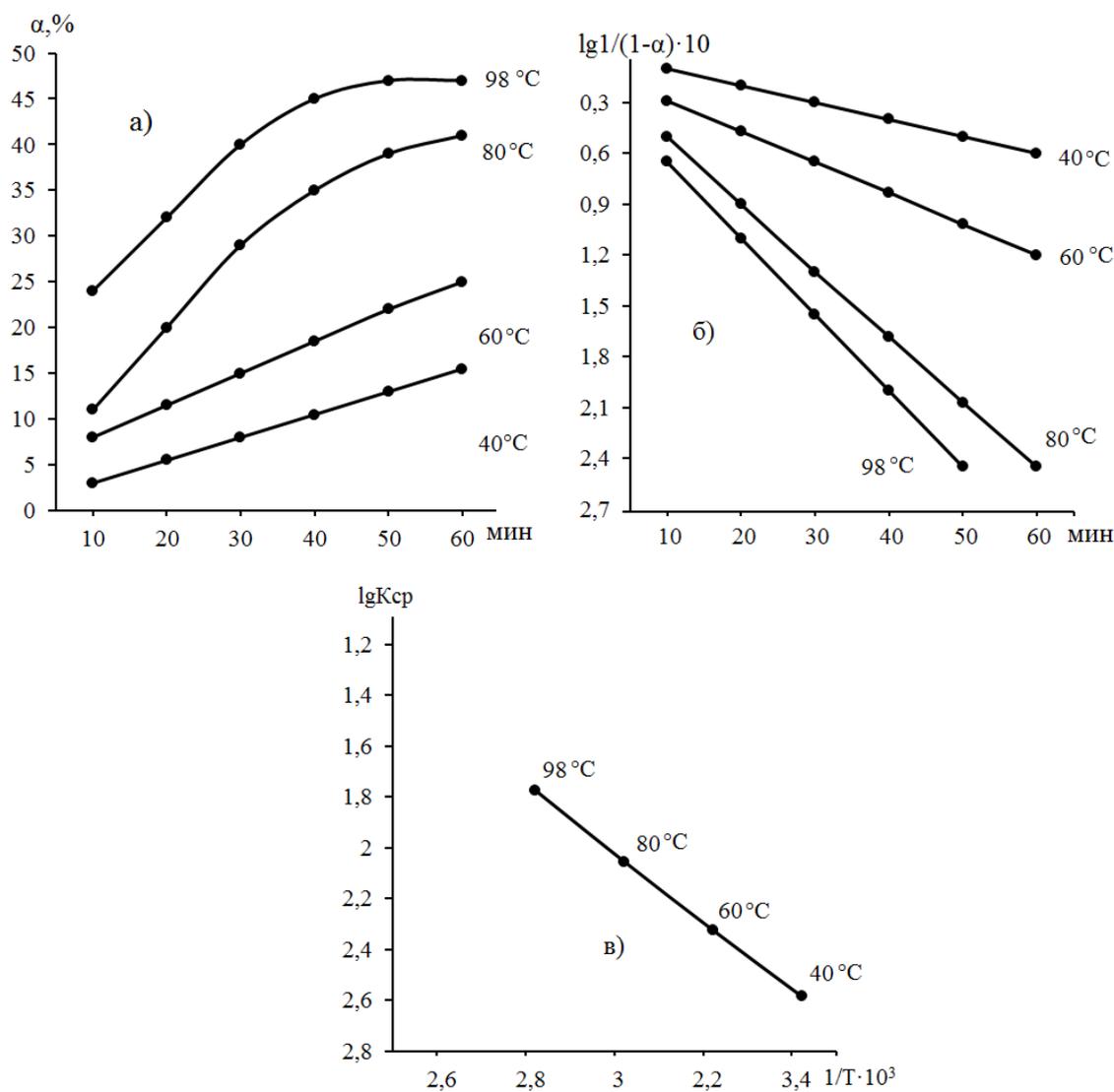


Рисунок 3.26. Извлечение Fe_2O_3 в зависимости от: времени разложения (а), зависимости $lg(1/(1-\alpha) \cdot 10)$ от времени (б) и зависимости lgK_{cp} от $1/T \cdot 10^3$ (в) при разложении аргиллитового сырья 30-процентной H_3PO_4 .

Соответственно, по результатам исследования кинетических параметров фосфорнокислотного разложения аргиллитового сырья с извлечением оксидов алюминия и железа сделан вывод о прохождении процесса промежуточной области между кинетической и диффузионной, ближе к кинетической области.

3.5. Получение жидкого стекла из алюмосиликатных руд Таджикистана

В работе также показано получение жидкого стекла из алюмосиликатной руды. Алюмосиликатное сырьё (нефелиновые сиениты, каолиновые глины, ар-

гиллиты) измельчают до размера частиц 0,1 мм и проводят обжиг при температуре от 700 до 900°C в течение 60 минут. Полученную шихту для удаления соединений алюминий и железа подвергают кислотному разложению в минеральных кислотах- HCl или H₂SO₄ при температуре 20-100°C в течение 60 минут.

Затем пульпу фильтруют, и оставшийся осадок сушат при температуре 150-200°C. Кремнезёмный осадок, образующийся при разложении алюмосиликатов минеральными кислотами, содержит аморфный кремнезём, массовая доля которого в сухом веществе кремнезёмного осадка составляет не менее 70%, и минералы, нерастворимые в минеральных кислотах.

Кремнезёмный осадок является полидисперсным продуктом, состоит из тонкодисперсных частиц аморфного кремнезёма, размер которых не превышает 70 мкм, и более грубодисперсных частиц минералов, размер которых может достигать 300 мкм. Кремнезёмный осадок после сушки смешивают с карбонатом натрия Na₂CO₃, помещая в печи и спекают при температуре 1000-1300°C и получают «стеклянную глыбу» состава: SiO₂ - 73-76%, Na₂O - 20-23%, или K₂O - 22-23%. Затем «стеклянную глыбу» растворяют в автоклаве в присутствии водяного пара при температуре 200°C и получают жидкое стекло (рис. 3.27).

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

3.6. Заключение по третьей главе диссертации

Таким образом, в третьей (экспериментальной) главе диссертационного исследования показаны вероятности переработки алюминийсодержащего сырья - каолиновой глины, нефелин-сиенитового сырья, аргиллитового сырья, зелёной глины месторождений Таджикистана с использованием отдельных минеральных кислот – соляной, серной, азотной, фосфорной, а также смесями указанных кислот и способом спекания с участием активаторов-реагентов.

Изучено солянокислотное разложение каолинового сырья Чашма—Санг, для которого проведены спектральные исследования методом спектрального анализа, который указывает на содержание в каолиновом сырье ряда ценных металлов в

незначительных количествах. Соответственно, для солянокислотной переработки каолиновой глины Чашма–Санг получены следующие оптимальные параметры проведения процесса: концентрация $HCl = 20\%$, температура $95^{\circ}C$, время разложения 60 минут, при поддержании которых получены максимальные извлечения составляющих компонентов - $Al_2O_3 - 22.0\%$ и $Fe_2O_3 - 40.0\%$.



Рисунок 3.27. Технологическая схема получения жидкого стекла.

Для солянокислотного разложения каолинового сырья определили его энергию активации согласно уравнения Аррениуса. Данный показатель в температурном интервале $20-60^{\circ}C$ оказался равен 33.8 кДж/моль, а в температурном интервале $80-98^{\circ}C$ оказался равен 30.4 кДж/моль то есть процесс происходит в промежуточной области между кинетической и диффузионной, ближе к диффузионной области.

Проведены опыты по возможности переработки нефелин-сиенитового сырья Турпи смесью серной+азотной кислот ($H_2SO_4 + HNO_3$). Для указанного процесса разложения определены оптимальные параметры процесса – температура, время разложения и концентрация каждой кислоты в их смеси.

Современными методами исследования проведено изучение химического состава нефелин-сиенитового сырья: Al_2O_3 – 22.0%, Fe_2O_3 – 6.4%, SiO_2 – 53.0%, Na_2O – 6.5%, K_2O – 6.6%, CaO – 2.5%, п. п. п. – 10.0%.

Проведено исследование кислотного разложения нефелин-сиенитового сырья месторождения Турпи с участием смеси серной и азотной кислот ($H_2SO_4 + HNO_3$). После обобщения результатов опытов с нефелин-сиенитом Турпи были рекомендованы следующие параметры кислотного разложения, являющиеся оптимальными: обжиг нефелин-сиенитового сырья при 500°C; кислотное разложение смесью ($H_2SO_4 + HNO_3$) при 90-98°C в течение 60 минут; кислоты необходимо использовать в концентрациях (H_2SO_4 – 50%, HNO_3 – 40%), размер частиц нефелин-сиенита <0.1 мм. При соблюдении этих параметров извлечения ценных соединений достигаются максимальными: Al_2O_3 – 46%, Fe_2O_3 – 86%. По результатам опытов проведена разработка общей технологической схемы для кислотной переработки нефелин-сиенитового сырья Турпи с участием смеси серной и азотной кислоты ($H_2SO_4 + HNO_3$).

Выполнена сравнительная оценка кислотного разложения аргиллитового сырья Чашма–Санг с использованием некоторых минеральных кислот. Для сравнительного анализа были выбраны четыре кислоты - фосфорная (H_3PO_4) кислота, серная (H_2SO_4), азотная (HNO_3) и соляная (HCl). На основании сравнительного анализа кислотного разложения разработана обобщённая упрощённая технология разложения аргиллитового сырья с использованием минеральных кислот - HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и H_3PO_4 .

Для сравнительной оценки были использованы следующие оптимальные условия разложения аргиллитового сырья:

– солянокислотное разложение: температура кислотного разложения 80-90°C, время разложения 60 минут, использование 20-процентной HCl . Эти пара-

метры являются оптимальными, так как при них достигается максимальное извлечение из сырья оксидов – оксид алюминия – 96.0%, оксид железа – 63.0%;

– азотнокислотное разложение: температура кислотного разложения 98°C, время разложения 60 минут, использование 45-процентной HNO_3 . Эти параметры являются оптимальными, так как при них достигается максимальное извлечение из сырья оксидов – оксид алюминия – 97.2%, оксид железа – 66.5%;

– сернокислотное разложение: температура кислотного разложения 98°C, время разложения 60 минут, использование 40-60-процентной H_2SO_4 . Эти параметры являются оптимальными, так как при них достигается максимальное извлечение из сырья оксидов – оксид алюминия – 95.0%, оксид железа – 63.0%;

– фосфорнокислотное разложение: температура кислотного разложения 98°C, время разложения 60 минут, использование 30-процентной H_3PO_4 . Эти параметры являются оптимальными, так как при них достигается максимальное извлечение из сырья оксидов – оксид алюминия – 92.0%, оксид железа – 48.0%.

По результатам сравнительного анализа кислотного разложения аргиллитового сырья Чашма–Санг с использованием следующих кислот - HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и H_3PO_4 построена сравнительная диаграмма извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 (рис. 3.28).

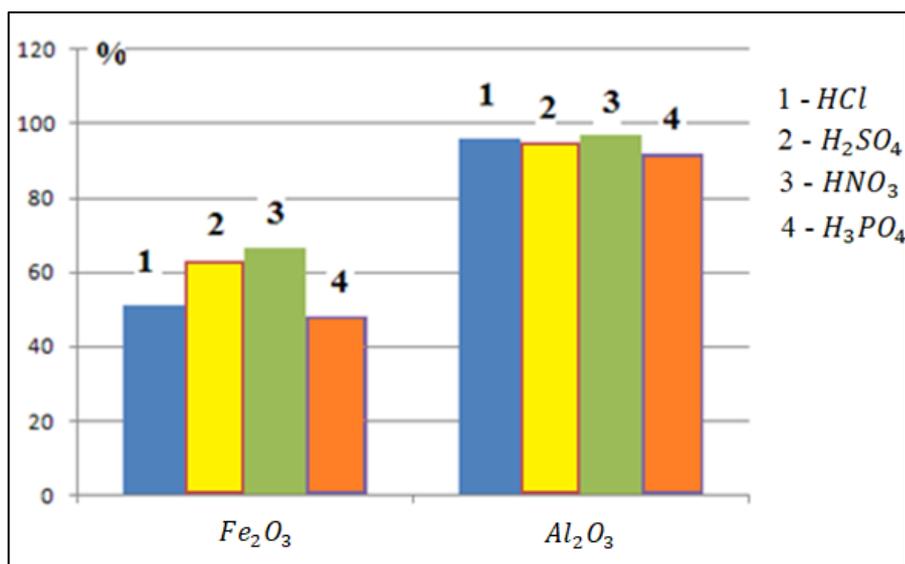


Рисунок 3.28. Извлечение Al_2O_3 и Fe_2O_3 из аргиллитового сырья с помощью некоторых кислот.

По итогам разложения аргиллита с использованием различных минеральных кислот сделано заключение, что при разложении аргиллита предпочтительней использовать азотную кислоту HNO_3 , в данном случае извлечение Al_2O_3 максимально и составляет свыше 97%.

По результатам проведённых экспериментов по кислотному разложению аргиллитового сырья Чашма–Санг с использованием некоторых кислот - HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и H_3PO_4 проведена разработка упрощённой обобщённой технологической схемы кислотной переработки аргиллитового сырья (рис. 3.29).



Рисунок 3.29. Общая упрощённая технология для кислотной переработки аргиллитового сырья Чашма–Санг.

Исследовано кислотное разложение алюмосиликатного сырья месторождений Зидды и Чашма-Санг (аргиллитовое сырьё, каолины и зелёная глина) и определён ряд зависимостей: разложение/температура, разложение/время разложения, разложение/концентрация кислоты. В опытах были использованы - HCl , HNO_3 и H_2SO_4 . Сделано заключение, что с целью получения глинозёма более перспектив-

ным сырьём является аргиллитовое сырьё Чашма-Санг, если его разлагать с помощью азотной кислоты.

Изучено разложение каолинового сырья способом спекания с реагентом-активатором - хлоридом кальция - $CaCl_2$ и последующей водной и солянокислотной обработкой с целью получения конечных продуктов – хлорных солей алюминия и железа - хлоридов алюминия ($AlCl_3$) и хлоридов железа ($FeCl_3$).

По полученным данным разложения каолина спекательным способом с активатором-реагентом хлоридом кальция ($CaCl_2$) и последующей водной и солянокислотной переработкой полученных спёков определены параметры, при которых достигаются максимальные извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 : кислотное разложение в течение 60 минут при $98^\circ C$, HCl 18-20-процентной концентрации, размер частиц каолиновой глины < 0.1 мм.

Исследовано разложение зелёной глины способом спекания с участием реагента-активатора хлорида кальция ($CaCl_2$) и для данного процесса рекомендованы оптимальные условия: высокотемпературное спекание при $800^\circ C$; время спекания 60 мин; соотношение зелёной глины к реагенту хлориду кальция ($CaCl_2$), равное 1:1; водно - и солянокислотное разложение спёка при $98^\circ C$; обработка водой 30 мин; обработка соляной кислотой 60 мин; HCl концентрацией 20%; размеры частиц < 0.1 мм. Соблюдение указанных технологических процедур и параметров позволило получать высокие извлечения Al_2O_3 (87.0%) и Fe_2O_3 (47.0%).

Исследовано разложение зелёной глины способом спекания с участием реагента-активатора $NaOH$ и последующей водной и солянокислотной переработкой спёка и для данного процесса рекомендованы оптимальные условия: высокотемпературное спекание при $800^\circ C$; время спекания 60 мин; соотношение зелёной глины к реагенту гидроксиду натрия ($NaOH$), равное 1:1; водно - и солянокислотное разложение спёка при $98^\circ C$; обработка водой 50 мин; обработка соляной кислотой 60 мин; 20-процентная HCl ; размеры частиц < 0.1 мм. При соблюдении этих параметров технологического процесса достигаются максимальные извлечения оксидов, составляющие по Al_2O_3 87.0% и по Fe_2O_3 47%.

Исследованы кинетические характеристики солянокислотной переработки зелёной глины после предварительного высокотемпературного спекания с активатором-реагентом $CaCl_2$ с извлечением оксида алюминия Al_2O_3 и оксида железа Fe_2O_3 . Определены энергии активации извлечения оксидов. Данный показатель для извлечения оксида алюминия Al_2O_3 оказался равен 21.0 кДж/моль, то есть процесс происходит в области диффузионной. Также энергия активации процесса извлечения Fe_2O_3 оказалась равной 23.1 кДж/моль, то есть процесс происходит в промежуточной области между кинетической и диффузионной.

По фосфорнокислотному разложению аргиллитового сырья Чашма–Санг определены следующие оптимальные параметры: высокотемпературный обжиг при 550-600°C в течение 60 минут, температура фосфорнокислотного разложения 95-98°C, время разложения 60 минут, H_3PO_4 30-процентная и размеры частиц <0.1 мм, соблюдение данных параметров позволяет извлекать максимальные содержания оксидов из аргиллитового сырья - Al_2O_3 – 92.0% и Fe_2O_3 – 48.0%.

Для фосфорнокислотного разложения аргиллитового сырья с извлечением оксида алюминия определена его энергия активации. Данный показатель оказался равен 34.5 кДж/моль, то есть процесс происходит в кинетической области ближе к промежуточной между диффузионной областью. Для извлечения оксида железа данный показатель оказался равен 29.3 кДж/моль, то есть процесс происходит в промежуточной области между кинетической и диффузионной, ближе к кинетической области.

3.7. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Переработка алюмосиликатного сырья Таджикистана комплексными способами является одним из способов обеспечения химической, металлургической промышленности и сельскохозяйственного комплекса страны, комплексная переработка указанных руд позволяет получать широкий спектр ценных соединений – это глинозём, железосодержащие соединения, минеральные удобрения и др. На территории Таджикистана имеются месторождения со значительными запасами алюмосиликатного сырья – это нефелин-сиенитовое сырьё, аргиллитовые и сиаллитовые руды, запасы каолиновых и зелёных глин и других виды сырья, которые можно перерабатывать различными комплексными способами. Алюмосиликатное сырьё в месторождениях страны в основном низкосортное, содержания глинозёма в нём невысокие ($< 20 - 30\%$), однако это сырьё имеет широкий поликомпонентный состав, в соответствии с чем из этого сырья возможно получать широкий спектр соединений кроме глинозёма – это коагулянты, стройматериалы, поташ, минеральные удобрения, жидкое стекло и другие.

Использование минеральных кислот выгодно тем, что в процессе разложения получают соединения алюминия и железа, которые используются в различных областях – в медицине, химической отрасли, в сельском хозяйстве.

Кислотное разложение алюмосиликатного сырья Таджикистана исследовано многими авторами [12-16]. Настоящее диссертационное исследование посвящено разложению алюмосиликатного сырья соляно-, фосфорнокислотными методами, а также смесью минеральных кислот - HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и H_3PO_4 . В качестве исходного сырья для исследований были выбраны - аргиллиты месторождений Зидды и Чашма-Санг, каолиновая глина и зелёная глина месторождений Чашма-Санг, нефелин-сиениты месторождений Зидды, Чашма-Санг и Турпи, основные компоненты которых приводятся в таблице 3.6

Отдельный параграф диссертации посвящён исследованию механизмов разложения указанного сырья, а также технологическим основам его переработки – аргиллитов, каолиновых глин, нефелин-сиенитов месторождений Чашма-Санг, Зидды и Турпи Таджикистана минеральными кислотами и спеканием.

Состав основных компонентов алюмосиликатного сырья месторождений
Таджикистана (в %)

№	Алюмосиликатные руды	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MgO
1	Нефелиновые сиениты (м. Турпи)	53.0	22.3	6.4	-	6.5	6.6	2.5	-	-
2	Каолиновые глины (м. Зидды)	63.2	23.2	0.7	0.54	0.1	2.8	0.7	-	-
3.1	(м. Миёнаду)	55.9	20.1	6.0	1.72	0.2	1.7	0.6	0.95	0.8
3.2	(м. Восточные Зидды)	39.8	30.5	13.9	0.29	0.3	0.4	0.6	1.17	0.2
4	Аргиллиты (м. Чашма- Санг)	42.9	31.6	8.74	-	0.1	2.95	1.0	0.6	1.0
Примечание: м – месторождения.										

В литературном обзоре рассмотрена переработка алюмосодержащих руд Таджикистана хлорным и кислотными методами. Ряд исследователей изучали селективные методы разложения нефелиновых сиенитов различными минеральными кислотами.

В таблице 3.7 обобщаются сведения, касающиеся химического состава алюмосиликатных руд, а состав бентонитовых и цеолитовых руд – которые являются низкокачественными алюминийсодержащими рудами.

Ранее были изучены характеристики различных видов алюмосиликатного сырья, и выявлено, что в указанном сырье основными рудообразующими минералами представлены минералы: кремнезём (> 50%), каолинит, кальцит, анорит,

биотит, микроклин (ортоклаз), альбит и нефелин, кроме указанных минералов также имеются незначительные и микроколичества других минералов, которые в нашем диссертационном исследовании не рассматривались.

Таблица 3.7

Содержание основных компонентов алюминийсодержащего сырья Таджикистана

Руды в месторождениях	Содержание оксидов, %								
	<i>FeO</i>	<i>MgO</i>	<i>SiO₂</i>	<i>CaO</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Na₂O</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>K₂O</i>	П. п. п.
Бентонит (м. Каратаг)	1.8	1.7	42.0	10.9	12.3	0.3	3.7	1.4	23.1
Цеолит (м. Дарваз)	1.6	-	58.3	3.6	17.9	4.7	4.7	1.1	7.9
Каолиновая глина (м. Миёнаду)	1.7	-	55.9	0.6	20.1	0.8	6.0	1.7	9.6
Нефелин-Сиенит (м. турпи)	-	-	53.0	2.5	22.4	6.5	6.4	6.6	2.6
Примечание: м – месторождение.									

Способом фосфорнокислотного разложения исследованы различные виды алюмосиликатного сырья Таджикистана (табл. 3.8 и рис. 3.30 и 3.31), исследование указанных видов алюмосиликатного сырья проводилось как с исходным сырьём, так и с исходным сырьём после предварительного высокотемпературного обжига при 600-900°C. Как видно из рисунка 3.30, фосфорнокислотная обработка исходного сырья при температуре 95-98°C не является эффективной, так как в этом случае извлекается не более 30% полезных компонентов. Диаграммы на рисунках 3.30 и 3.31 были построены с использованием результатов, полученных в работе [6]. Для разложения была использована фосфорная кислота с концентрацией 30-35% [134, 141].

Таким образом, в диссертационном исследовании проведён сравнительный анализ фосфорнокислотного разложения алюмосиликатного сырья – нефелин-сиенитов, каолиновой глины, сиаллитов и аргиллитов различных месторождений с использованием результатов работы [6]. Результаты проведённого исследования показали значительное преимущество фосфорнокислотного разложения сырья с предварительной его термической обработкой (обжигом).

Таблица 3.7

Извлечение глинозёма и кремнезёма из различных видов алюмосиликатного сырья Таджикистана фосфорнокислотным способом его переработки

№	Алюмосиликатное сырьё	Исходное сырьё		Исходное сырьё после обжига	
		Извлечение (%)			
		Al_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3
1	Нефелин – сиенит (м. Турпи)	30.7	47.0	43.0	55.0
2	Каолиновая глина (м. Зидды)	16.1	30.6	–	–
3.1	Сиаллит (м. Миёнаду)	15.8	48.0	–	–
3.2	Сиаллит (м. Восточные Зидды)	15.6	46.9	–	–
4	Аргиллит (м. Чашма – Санг)	19.0	30.0	92.0	48.0
Примечание: м – месторождение.					

Результаты данного исследования оформлены в виде диаграмм на рисунках 3.30 и 3.31, характеризующих извлечение Al_2O_3 и Fe_2O_3 из состава исходного сырья и соответственно сырья после предварительной термической обработки (обжига). На диаграммах наглядно можно увидеть преимущества предварительной термической обработки (обжига), при которой извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3

значительно выше, что особенно выявилось при кислотном разложении аргиллитового сырья Чашма-Санг при использовании фосфорной кислоты.

Известным фактом является то, что в составе алюмосодержащего сырья различных месторождений страны имеются содержания железосодержащих соединений, в основном в форме оксида железа Fe_2O_3 . Проведён сравнительный анализ по содержаниям оксида железа Fe_2O_3 для различного слюмосодержащего сырья различных месторождений и показано (рис. 3.30), что извлечения Fe_2O_3 из различных видов сырья даже без предварительного обжига достаточно велики - от 30 до 48%, а после предварительного обжига сырья для нефелин-сиенитов месторождения Турпи и аргиллитов месторождения Чашма-Санг увеличиваются, достигая, соответственно, 55.0 и 48.0%.

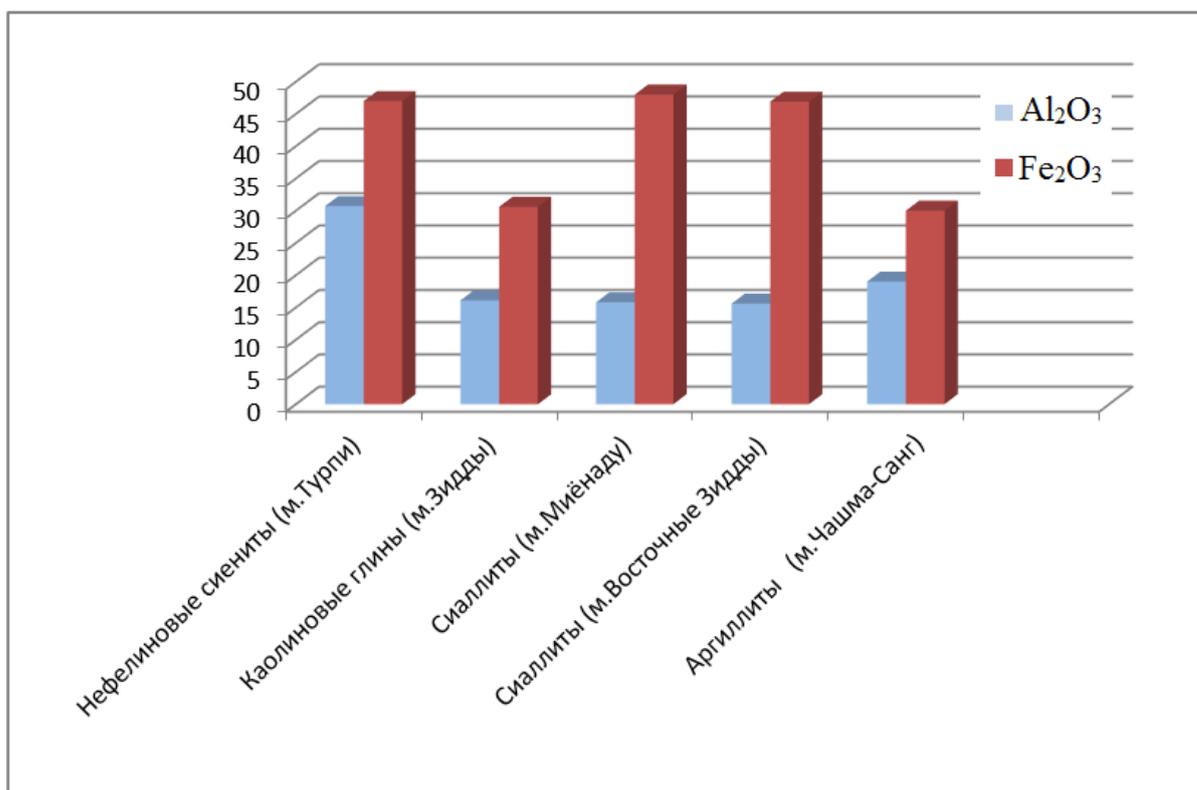


Рисунок 3.30. Извлечение оксидов из исходного алюмосиликатного сырья без предварительного термического обжига.

Механическая активация нефелиновых сиенитов в планетарной мельнице дала возможность при кислотной обработке увеличить степень извлечения полезных веществ до 95% [25].

Изучена переработка нефелин-сиенитового сырья способом хлорирования, изучены механизмы, по которым происходит разложение нефелин-сиенитового сырья и минералов его состава при процессе хлорирования, а также при использовании активаторов-реагентов, изучены термодинамические свойства процессов хлорного разложения [12].

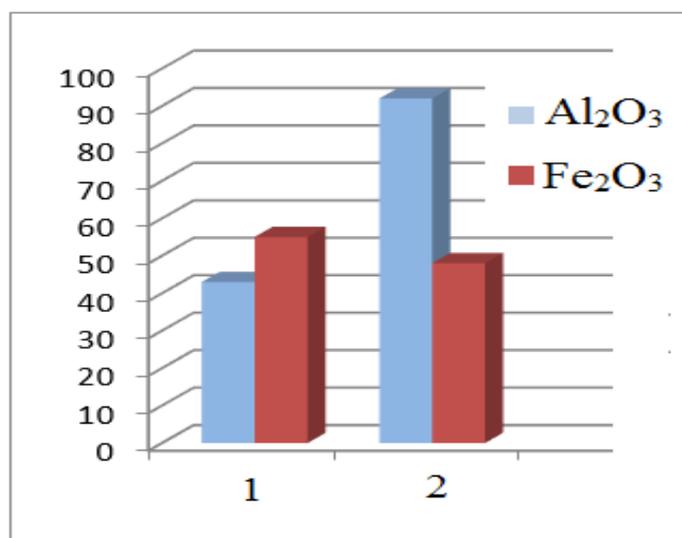


Рисунок 3.31. Извлечение оксидов из предварительно обожжённых алюмосиликатных руд (1 – нефелин-сиениты (м. Турпи), 2 – аргиллиты (м. Чашма-Санг)).

В обзоре рассмотрены спекательные способы переработки нефелиновых сиенитов [13].

Разложение низкокачественного алюмосодержащего сырья кислотными методами исследовано авторами [50]. Приводятся результаты исследования некоторых технологических параметров процессов разложения (температуры и времени разложения, концентрации кислоты и её дозировки) при их варьировании в широких интервалах на извлечение из руды полезных соединений.

В литературном обзоре рассматриваются также вопросы, касающиеся кислотного разложения каолинов и зелёных глин Чашма–Санг при помощи HCl и H_2SO_4 [58-60].

Один из разделов литературного обзора посвящён хлорному разложению каолиновых глин [67-74]. Комплексная переработка аргиллитов Таджикистана описывается в работах [82-84].

Кинетика соляно- и азотнокислотной переработки аргиллитов Чашма-Санг проведена в работах [86, 88].

В литобзоре также изучены кислотные методы переработки цеолитов Таджикистана [99, 100]. Изучено влияние различных параметров на извлечение полезных соединений.

Изучено кислотное разложение бентонитовых глин Таджикистана [113-119]. Найдены условия взаимодействия бентонитовых глин с серной и соляной кислотой.

Кислотное разложение алунитов представлено в работах [120-128]. Установлены оптимальные технологические условия получения глинозёма из алунитов и разработаны технологические основы переработки руды.

В литобзоре также исследован процесс спекания каолиновых глин и аргиллитов с различными реагентами.

Во второй главе диссертации исследованы характеристики алюмосиликатного сырья – аргиллитового сырья и каолиновых глин Зидды и Чашма-Санг и изучены их физико-химические свойства.

Химический и минералогический состав каолиновой и зелёной глины месторождений Чашма-Санг и Зидды определены методом химического анализа и РФА. Зелёная окраска глин зависит от того, что в составе минералов зелёной глины находятся небольшие количества меди, кобальта и железистых оксидных пигментов.

Химический состав каолиновых глин и зелёных глин подтверждается литературными данными [58-60].

Дифференциально-термический анализ, проведённый на дериватографе Q-1000 системы Паурлик-Эрдей показал значения, близкие к литературным данным. Для каолиновой глины месторождения Чашма-Санг на термограмме наблюдается эндоэффект, который начинается при 400°C и заканчивается при 700°C. Проявленные эндоэффекты в температурном диапазоне 550-600°C свидетельствуют о том, что в минерале каолините происходят изменения его структуры. ДТА зелёных глин отличается от термограмм, приведённых в литературе. Наблюдается эндоэффект, который указывает на полиморфные превращения минералов.

Во второй главе диссертационной работы дана термодинамическая оценка разложения алюмосодержащего сырья с минеральными кислотами.

Целью данного подраздела является теоретическое обоснование возможности практической реализации выбранного способа разложения руд кислотами, а также получение данных о вероятности протекания процесса в зависимости от температуры.

Как известно, самопроизвольность протекания химических реакции определяется по значениям термодинамических потенциалов. Наиболее подходящим потенциалом для процесса является изобарно-изотермический потенциал - энергия Гиббса (ΔG). Она включает в себя слагаемые:

- 1) ΔH - связано с тепловым эффектом реакции,
- 2) $T\Delta S$ - связано с изменением энтропии реакции.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

В работе для каждой из химических реакций, которые происходят при разложении каолина соляной и серной кислотами проводится термодинамический анализ. Согласно полученным результатам расчёта величин термодинамических характеристик предполагаемых химических реакций сделано заключение, что условия протекания химических реакций являются стандартными условиями.

В работе приводятся выполненные статистические расчёты материального баланса кислотного разложения аргиллитовой породы и зелёной глины Зидды с использованием H_3PO_4 , материального баланса кислотного разложения зелёной глины Чашма—Санг с использованием HCl , материального баланса разложения каолина Чашма-Санг серной кислотой и материального баланса кислотного разложения нефелин-сиенитового сырья с использованием смеси кислот ($HNO_3 + H_3PO_4$).

В главе третьей анализируются результаты, которые экспериментально получены при разложении каолинового и аргиллитового сырья кислотными способами и способами спекания, а также рассматривается возможность разложения нефелин-сиенитов некоторыми кислотами.

Экспериментально были определены по солянокислотному разложению каолинового сырья Чашма-Санг оптимальные параметры разложения: температура разложения 95°C, время разложения 60 минут, HCl концентрацией 20%, соблюдение данных параметров позволяет извлекать максимальные содержания оксидов из каолиновой глины - Al_2O_3 – 22.0% и Fe_2O_3 – 40.0%.

Исследованы механизмы протекания химических реакций при разложении каолинового сырья, а также кинетика разложения каолинового сырья месторождения Чашма-Санг соляной кислотой.

Для солянокислотного разложения каолинового сырья с извлечением оксида железа определена энергия активации согласно уравнения Аррениуса. Данный показатель равен 33.56 кДж/моль, то есть процесс происходит в промежуточной области между кинетической и диффузионной. Для извлечения оксида алюминия данный показатель составил 30.36 кДж/моль, то есть процесс происходит в промежуточной области ближе к диффузионной [132, 133].

В главе третьей диссертационного исследования также приводятся результаты, полученные при кислотном разложении нефелин-сиенитов месторождения Турпи Таджикистана, разложение осуществлялось с использованием смеси минеральных кислот и для данного технологического процесса были рекомендованы оптимальные условия переработки нефелин-сиенитов Турпи: предварительная термическая переработка (обжиг) при 500°C; разложение смесью кислот при 90-98°C в течение 60 минут; концентрация кислот в смеси (H_2SO_4 – 50%, HNO_3 – 40%), размер частиц нефелин-сиенита <0.1 мм. При соблюдении этих параметров извлечения ценных соединений достигаются максимальными: Al_2O_3 – 46%, Fe_2O_3 – 86%.

Проведён сравнительный анализ кислотного разложения аргиллитового сырья Чашма–Санг с использованием некоторых минеральных кислот. Для сравнительного анализа были выбраны четыре кислоты - фосфорная (H_3PO_4) кислота, серная (H_2SO_4), азотная (HNO_3) и соляная (HCl) и сделан вывод, что для кислотного разложения аргиллитового сырья Чашма–Санг самой перспективной кислотой представляется азотная кислота HNO_3 , по сравнению с другими используемыми для сравнительного анализа кислотами. На основании сравнительного ана-

лиза кислотного разложения была осуществлена разработка обобщённой технологии кислотного разложения аргиллитового сырья при включении в процесс разложения четырёх кислот - HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и H_3PO_4 .

Исследовано спекание алюмосиликатного сырья с некоторыми активаторами-реагентами - $CaCl_2$ и $NaOH$. По результатам опытов по разложению каолина способом спекания с участием реагента-активатора хлорида кальция ($CaCl_2$) и последующей водной и солянокислотной переработкой спека для данного процесса рекомендованы оптимальные условия, при которых достигаются максимальные извлечения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 , а также различных хлорных соединений - хлоридов алюминия ($AlCl_3$) и хлоридов железа ($FeCl_3$).

Изучено водное и солянокислотное разложение зелёной глины, которое осуществлялось в две стадии, при котором зелёная глина предварительно спекается с активатором-реагентом $NaOH$, исследованы кинетические характеристики солянокислотного разложения зелёных глин после предварительного спекания с хлористым кальцием $CaCl_2$ с извлечением Al_2O_3 и Fe_2O_3 [138, 139].

В подразделе 3.4 описаны условия разложения аргиллитов фосфорной кислотой с получением фосфатов алюминия и железа, а также кинетические характеристики фосфорнокислотного разложения аргиллитового сырья Чашма-Санг.

Основные обобщённые результаты диссертационной работы приведены в заключении по третьей главе (раздел 3.6).

ВЫВОДЫ

1. Физико-химическими методами изучены характеристики алюмосиликатного сырья Таджикистана: аргиллитового сырья, нефелин-сиенитового сырья и каолинов с определением их химико-минералогических составов.

2. Проведена термодинамическая оценка для кислотной переработки алюмосиликатного сырья при разложении некоторыми кислотами - HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и H_3PO_4 , Установлены химические реакции протекающих процессов и получены конечные полезные соединения.

3. Проведено солянокислотное разложение каолинового сырья Чашма–Санг и получены следующие оптимальные параметры: температура разложения $95^\circ C$, время разложения 60 минут, HCl концентрацией 20%, соблюдение данных параметров позволяет извлекать максимальные содержания оксидов из каолиновой глины - Al_2O_3 – 22.0% и Fe_2O_3 – 40.0%.

4. Изучены механизмы, по которым протекают химические реакции и кинетика разложения каолиновой глины, показано, что энергия активации в температурном интервале $20-60^\circ C$ оказалась равна 33.84 кДж/моль, в температурном интервале $80-98^\circ C$ - 30.36 кДж/моль, то есть процесс в указанном температурном интервале происходит в промежуточной области ближе к диффузионной..

5. Исследовано кислотное разложение нефелин-сиенитового сырья месторождения Турпи с участием смеси серной и азотной кислот. Для данного кислотного разложения указанного сырья проведено определение оптимальных параметров: обжиг нефелин-сиенитового сырья при $500^\circ C$; кислотное разложение смесью ($H_2SO_4 + HNO_3$) при $90-98^\circ C$ в течение 60 минут; кислоты необходимо использовать в концентрациях (H_2SO_4 – 50%, HNO_3 – 40%), размер частиц нефелин-сиенита <0.1 мм. При соблюдении этих параметров извлечения ценных соединений достигаются максимальными: Al_2O_3 – 46%, Fe_2O_3 – 86% .

6. Изучено влияние различные физикохимических параметров на извлечение полезных соединений из алюмосиликатных руд. Найдены оптимальные параметры проведения процесса разложения. Солянокислотное разложение: разложение при температуре $80 - 90^\circ C$ в течение 60 минут,

HCl с концентрацией 20%. При указанных оптимальных параметрах достигаются следующие максимальные извлечения: Al_2O_3 – 96.0%, Fe_2O_3 – 63.0%; азотнокислотное разложение: разложение при 98°C в течение 60 минут, *HNO*₃ с концентрацией 45%. При соблюдении этих параметров извлечения составляют: Al_2O_3 – 97.2%, Fe_2O_3 – 66.5%; сернокислотное разложение: разложение при 98°C в течение 60 минут, *H*₂*S*O₄ с концентрацией 40 – 60%. При соблюдении этих параметров извлечения составляют: Al_2O_3 – 95.0%, Fe_2O_3 – 63.0%; фосфорнокислотное: разложение при 98°C в течение 60 минут, *H*₃*P*O₄ с концентрацией 30%. При соблюдении этих параметров извлечения составляют: Al_2O_3 – 92.0%, Fe_2O_3 – 48.0%.

7. Изучено спекание каолиновой глины месторождения Чашма–Санг с *CaCl*₂ и *NaOH* с последующим кислотным разложением. По результатам спекательного способа разложения каолиновой глины с реагентом-активатором хлоридом кальция (*CaCl*₂) и последующей водной и солянокислотной переработкой спека для данного процесса рекомендованы оптимальные условия, при соблюдении которых будут достигаться максимальные извлечения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 : кислотное разложение в течение 60 минут при 98°C, концентрация *HCl* не более 18-20%, размер частиц каолина <0.1 мм.

8. Изучено фосфорнокислотное разложение аргиллитового сырья Чашма-Санг и его кинетические характеристики. По фосфорнокислотному разложению аргиллитового сырья Чашма–Санг следующие оптимальные параметры: высокотемпературный обжиг при 550-600°C в течение 60 минут, температура фосфорнокислотного разложения 95-98°C, время разложения 60 минут, *H*₃*P*O₄ 30-процентная и размеры частиц <0.1 мм, соблюдение данных параметров позволяет извлекать максимальные содержания оксидов из аргиллитового сырья - Al_2O_3 – 92.0% и Fe_2O_3 – 48.0%.

Рекомендации по практическому использованию результатов:

- полученные данные по энергии Гиббса, кинетика также термодинамические характеристика разложения алюмосиликатных сырья могут быть использованы специалистами в области физической химии для получения соединений алюминия и железа;
- численные значения термодинамических характеристик реакции разложения алюмосиликатных сырья пополнили справочные данные и будут использованы при написании учебных пособий и книг по переработке минерального сырья ;
- продукты фосфорнокислотного разложения алюмосиликатных руд рекомендованы для использования в сельском хозяйстве как комплексное удобрение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лайнер, Ю.А. В кн.: Итоги науки и техники. Metallургия цветных и редких металлов / Ю. А. Лайнер. – М.: ВИНТИ, 1979. – Т. 12. – 80 с.
2. Китлер, И.Н. Нефелины – комплексное сырьё алюминиевой промышленности / И.Н. Китлер, Ю. А. Лайнер. – М.: Металлургиздат, 1962. – 237с.
3. Пономарев, В.Д. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов / В.Д. Пономарев, В. С. Сажин, Л.П. Ни. – М.: Metallургия, 1964. – 112 с.
4. Сажин, В.М. Новые гидрохимические способы получения глинозёма / В. М. Сажин. – Киев: Наукова думка, 1979. – 180 с.
5. Ткачев, К. В. Технология коагулянтов / К.В. Ткачев, А. К. Запольский, Ю. К. Кисель. – Л.: Химия, 1978. – 184 с.
6. Кашкай, М. А. Алуниты, их генезис и использование / М. А. Кашкай. – М.: Недра, 1970. – Т. 1. – 400 с.
7. Лабутин, Г.В. Алуниты / Г.В. Лабутин. – М.: Metallургия, 1965. – 99 с.
8. Производство глинозёма / А.И. Лайнер, Н.И. Еремин, Ю. А. Лайнер, И.З. Певзнер. – М.: Metallургия, 1978. – 344 с.
9. Беляев, А.И. Metallургия лёгких металлов / А.И. Беляев. – М.: Metallургия, 1970.
10. Шварцман, Б.Х. Кислотные методы переработки глинозёмсодержащего сырья / Б. Х. Шварцман. – М.: Цветметинформация, 1964. – 130 с.
11. Иванова, Р.В. Химия и технология галлия / Р.В. Иванова. – М.: Metallургия, 1975. – 392 с.
12. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья / У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев. – Душанбе, 1998. – 238 с.
13. Назаров, Ш.Б. Селективные методы разложения высококремнистых алюминиевых руд минеральными кислотами / Ш.Б. Назаров, Х.С. Сафиев, У.М. Мирсаидов. – Душанбе: Ирфон, 2008. – 237 с.
14. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка бор- и алюмосиликатных руд Таджикистана / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов. – Душанбе, 2013. – 115 с.

15. Мирсаидов, У.М. Особенности процесса хлорного разложения бор- и алюмосиликатных руд / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов, Х.С. Сафиев. – Душанбе, 2013. – 75 с.
16. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка аргиллитов и каолиновых глин / У.М. Мирсаидов, Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев. – Душанбе, 2016. – 92 с.
17. Мирсаидов, У.М. Алюмогидриды металлов / У.М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2004. – 86 с.
18. Мирсаидов, У.М. Синтез, свойства и химические превращения боро- и алюмогидридов металлов / У.М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2005. – 295 с.
19. Мирсаидов, У.М. Синтез и свойства гидрида алюминия / У.М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2005. – 95 с.
20. Мирсаидов, У.М. Термическая устойчивости и термодинамические характеристики гидрида алюминия / У.М. Мирсаидов, А. Бадалов, Т.Н. Дымова. – Душанбе: Дониш, 2017.
21. Сафиев, Х. Физико-химические основы комплексной переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Х. Сафиев. – Душанбе, 1997. – 50 с.
22. Запольский, А.К. Сернокислотное разложение нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / А.К. Запольский, Б. Мирзоев, Х. Сафиев // Доклады АН ТаджССР. – 1984. – Т. 27. - № 11. – С. 655-658.
23. Сафиев, Х. Кислотные методы комплексной переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи ТаджССР / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, А.К. Запольский // Всесоюзное совещание «Кислотные методы комплексной переработки алюмосиликатного сырья: Тезисы докладов. – Апатиты, 1990. – С. 16-17.
24. Назаров, Ш.Б. Солянокислотная переработка нефелиновых сиенитов методом предварительной активации / Ш.Б. Назаров, Х. Сафиев, А.К. Запольский // Там же. – С. 17-19.
25. Разложение механически активированных нефелиновых сиенитов в растворах соляной кислоты / А.С. Бергер, В.В. Болдырев, Б. Мирзоев, Х. Сафиев // Журнал прикладной химии. – 1990. - № 8. – С. 1751-1756.

26. Физико-химическое исследование продуктов солянокислотного разложения нефелиновых сиенитов Турпи / М.А. Сатторова, Г. Таджибаев, Х. Сафиев, Б. Мирзоев // Комплексное использование минерального сырья. – 1992. - № 4. – С. 51-56.

27. Использование промышленных отходов при переработке алюминиевого сырья / Ш.Б. Назаров, А.К. Запольский, Х. Сафиев, У. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья. – 1992. - № 5. – С. 72-75.

28. О применении отходов хлорида кальция и азотной соляной кислоты при переработке нефелиновых сиенитов / Ш.Б. Назаров, А.К. Запольский, Х. Сафиев [и др.] // Комплексное использование минерального сырья. – 1992. - № 5. – С. 42-44.

29. Сафиев, Х. Исследование процесса выщелачивания высокожелезистых бокситов серной кислотой с использованием планирования эксперимента / Х. Сафиев, А. С. Плыгунов, А.К. Запольский / Украинский химический журнал. – 1976. – Т. 42. - № 4. – С. 436-440.

30. Сафиев, Х. Исследование процесса выщелачивания высокожелезистых бокситов серной кислотой / Х. Сафиев, А.С. Плыгунов, А.К. Запольский / Химическая технология. – 1975. - № 6. – С. 62.

31. Исследование кинетики выщелачивания высокожелезистых бокситов серной кислотой / Х. Сафиев, А.С. Плыгунов, А.К. Запольский, Б.А. Жидков // Известия ВУЗов СССР. Серия химия и химическая технология. – 1976. – Т. 19. - № 10. – С. 1555-1556.

32. Солянокислотное разложение нефелиновых сиенитов / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, К. Рахимов, У. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. Серия физ.-мат., хим. и техн. наук. – 1995. - № 3. – С. 66-68.

33. 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.

34. А.с. 1731035 (СССР) способ переработки щелочных алюмосиликатов / Ш. Б. Назаров, А.К. Запольский, Х. Сафиев, У. Мирсаидов, М.А. Сатторова. – Опубл. В Б.И., 1992. - № 27.
35. Исследование комплексной переработки местного алюминиевого сырья / Д.Д. Рузиева, О.Х. Амирова, Ш.Б. Назаров [и др.] // Вестник Таджикского государственного национального университета. – 1998. - № 6. – С. 17-20.
36. Новый способ получения глинозёма / Ш. Б. Назаров, О.Х. Амиров, Д. Д. Рузиева [и др.] / Доклады АН Республики Таджикистан. – 1998. – Т. 12. – № 1-2. – С. 67.
37. Переработка высококремнистого алюминиевого сырья на глинозём / Ш. Б. Назаров, Х.Ш. Гулахмадов, Ф. Сафиев, М.М. Хакдодов // Конференция «Координационные соединения и степень их применения. – Душанбе, 1999. – Вып. 3. – С. 155.
38. Хлорирование нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикской ССР / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А.К. Запольский, У. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья. – 1986. - № 8. – С. 40-42.
39. Мирзоев, Б. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов Таджикистана / Б. Мирзоев, Х. Сафиев // Конференция молодых учёных АН ТаджССР: Тезисы докладов. – Душанбе, 1987. – С. 21-22.
40. 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.
41. Мирзоев, Б. Применение кинетического уравнения Дроздова-Ротиняна для процесса хлорирования алюминийсодержащего сырья / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, Б.С. Азизов // Там же. – С. 77.
42. 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.

43. 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.

44. 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.

45. Сафиев, Х. Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, У. Мирсаидов // Научная конференция, посвящ. памяти ак. И. У. Нуманова: Тезисы докладов. – Душанбе, 1994. – С. 31.

46. Хлорирование нефелиновых сиенитов в присутствии серы / Х. Сафиев, А. Шарипов, Я. Ибраим Сори, И. Сохибов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1994. – Т. 37. - № 7-8. – С. 17-21.

47. Изучение процессов хлорирования нефелинов / А. Шарипов, Х. Сафиев, Я. Ибраим Сори, И. Сохибов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1994. – Т. 37. - № 7-8. – С. 21-23.

48. Кинетика процесса спекания нефелиновых сиенитов Турпи с хлоридом кальция / О.Х. Амиров, Ш.Б. Назаров, Х. Сафиев, У. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. Серия физ.-мат., хим. и геол. наук. – 1999. - № 1. –С. 74-77.

49. Химизм взаимодействия нефелиновых сиенитов с хлоридом кальция при их совместном спекании / О.Х. Амиров, Д.Д. Рузиева, Ш.Б. Назаров, У. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1999. – № 1. – С. 35-38.

50. Бобоев, Х.Э. Кислотное разложение каолиновых глин и сиаллитов: дис. ... канд. хим. наук / Х.Э. Бобоев. – Душанбе, 1996. – 19 с.

51. Кислотное разложение каолиновых глин Таджикистана / Х. Сафиев, Х. Э. Бобоев, Н.В. Гайдаенко [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1995. – Т. 38. - № 5-6. – С. 57-61.

52. Кислотное разложение предварительно обожжённых каолиновых глин Таджикистана / Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев, Н.В. Гайдаенко [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1995. – Т. 38. - № 5-6. – С. 67-70.

53. Термообработка и солянокислотное разложение каолинсодержащего сырья / Х.Э. Бобоев, Х. Сафиев, Д.Р. Рузиев, У. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1995. – Т. 38. - № 5-6. – С. 41-45.

54. Исследования местных сырьевых материалов в производстве фосфора / Х.Э. Бобоев, Х. Сафиев, Н. В. Гайдаенко, Ш. Ш. Абдусатторов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1995. – Т. 38. - № 3-4. – С. 36-41.

55. Использование абгазной соляной кислоты ПО «Таджикхимпром» для получения коагулянтов / Х. Сафиев, К.А. Рахимов, Х.Э. Бобоев, У. Мирсаидов // Республиканская конференция, посвящённая 50-летию Института химии АН Республики Таджикистан: Тезисы докладов. – Душанбе, 1996. – С. 90.

56. Сернокислотное разложение каолиновых глин Таджикистана / Х. Сафиев, К.А. Рахимов, Х.Э. Бобоев, У. Мирсаидов // Республиканская конференция, посвящённая 50-летию Института химии АН Республики Таджикистан: Тезисы докладов. – Душанбе, 1996. – С. 91.

57. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка аргиллитов и каолиновых глин Таджикистана / У.М. Мирсаидов, Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев. – Душанбе: Дониш, 2016. – 92 с.

58. 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.

59. Сернокислотное разложение каолиновых глин месторождения Чашма-Санг / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. – Т. 48. - № 7. – С. 30-35.

60. Сернокислотное разложение зелёных глин месторождения Чашма-Санг / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. – Т. 48. - № 7. – С. 36-42.

61. Каюмов, А.К. 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.К. Каюмов. – Душанбе, 2018. – 26 с.
62. Мирзоев, Д.Х. Кислотное разложение аргиллитов и каолиновых глин месторождения Зидды / Д.Х. Мирзоев, М.М. Худойкулов, А.М. Каюмов // Республиканская конференция «Роль молодёжи в решении мировых проблем и глобализации: Сборник статей. – Душанбе, 2014. – С. 150.
63. Фурман, А.А. Основы химии и технологии безводных хлоридов / А.А. Фурман, Б.Г. Рабовский. – М.: Химия, 1970. – 256 с.
64. Морозов, И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов / И.С. Морозов. – М.: Наука, 1966. – 253 с.
65. Фурман, А.А. Неорганические хлориды / А.А. Фурман. – М.: Химия, 1980. – 416 с.
66. Назаров, Ю.Н. Состояние и перспективы развития хлорной металлургии / Ю.Н. Назаров, В.А. Крохин // Цветные металлы. – 1981. - № 9. – С. 68-70.
67. Основные направления научно-исследовательских работ в производстве глинозёма и алюминия за рубежом. – М.: Цветметинформация, 1975. – Ч. 2. – 54 с.
68. Безукладников, А.Б. Исследование хлорирования североонежского боксита / А.Б. Безукладников, Д.Д. Штилерман, М.Г. Романовская // Производство магния. – Л.: ВАМИ. – 1979. - № 104. – С. 49-55.
69. Безукладников, А.Б. Зависимость скорости хлорирования североонежского боксита от состава хлорирующего газа / А.Б. Безукладников, Д. Д. Штилерман, М.Г. Романовская // Производство магния. – Л.: ВАМИ. – 1979. - № 104. – С. 57-60.
70. Селективное хлорирование бокситов смесью хлора и четырёххлористого кремния / А.Н. Зотикова, В.Г. Винкельберг, Л.М. Павлова, К. П. Лиенина // Производство магния. – Л.: ВАМИ. – 1979. - № 104. – С. 62-64.

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

72. 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.

73. Исследование экибастуской 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.

74. О кинетике и механизме хлорирования экибастуской золы / Н.А. Байтенов, Г.В. Мурзаева, М.Д. Кожназарова, В.И. Антонюк // Комплексное использование минерального сырья. – 1982. - № 1. – С. 15-19.

75. Ветчинкина, Т.Н. О селективном хлорировании углистой породы Экибастуского месторождения / Т.Н. Ветчинкина, Ю.А. Лайнер // Комплексное использование минерального сырья. – 1984. - № 5. – С. 25-29.

76. Landsberg Arne. Aluminum recovery from domestic clay / Mining Technol. and Polysy. Issues Sess. pap. mining conv. a new mining // Congr. phoenix, 1984. (РЖМет. 1987, 10Г11).

77. Маматов, Э.Д. Кинетика обожелезования сиаллитов Зидды / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, Х. С. Сафиев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2000. – Т. 43. - № 1-2. – С. 19-22.

78. Маматов, Э.Д. Двухстадийное хлорирование сиаллитов Зидды / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, Х. С. Сафиев, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2000. – Т. 43. - № 1-2. – С. 23-26.

79. Маматов, Э. Д. Хлорирование сиаллитов месторождения Зидды / Э. Д. Маматов, Х. Э. Бобоев, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2000. – Т. 43. - № 1-2. – С. 27-30.

80. Маматов, Э.Д. Кинетика хлорирования глинозёма / Э. Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2001. – Т. 44. - № 1-2. – С. 85-87.

81. Маматов, Э.Д. Переработка каолиновых глин и сиаалитов хлорным методом: автореф. дис. канд. техн. наук / Э.Д. Маматов. – Душанбе, 2002. – 20 с.

82. Расулов, Д.Д. Кислотное и хлорное разложение аргиллитов Таджикистана: автореф. дис. канд. техн. наук / Д.Д. Расулов. – Душанбе, 2009. – 27 с.

83. Кинетика серноокислотного разложения аргиллитов месторождения Зидды / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, М.С. Пулатов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. – Т. 48. - № 9-10. – С. 85-88.

84. Мирзоев, Д.Х. Разработка технологии переработки аргиллитов / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, Д.Д. Расулов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2006. – Т. 49. - № 8. – С. 741-745.

85. Мирзоев, Д.Х. Азотнокислотное разложение аргиллитов месторождения Зидды Таджикистана / Д.Х. Мирзоев, М.М. Худойкулов, А.М. Каюмов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2012. - Т. 55.- № 2. - С. 141-144.

86. Кинетика солянокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, М.Х. Мирзоев [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2012. - Т. 55. - № 4. - С. 317-321.

87. Каюмов, А.М. Азотнокислотное разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана / А.М. Каюмов, Д.Х. Мирзоев, У.А. Турсунов, А.М. Баротов // Известия АН Республики Таджикистан. - 2015. - № 2 (159). – С. 17-20.

88. Каюмов, А.М. Кинетика азотнокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг / А.М. Каюмов, Д.Х. Мирзоев, А.М. Баротов // Известия АН Республики Таджикистан. - 2015. - № 2 (159). - С. 47-51.

89. Азотнокислотное разложение аргиллитов месторождения Зидды Таджикистана / Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, Х.Э. Бобоев, У.М. Мирсаидов // IV Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования». – Душанбе, 2010. - С. 28.

90. Мирзоев, Д.Х. Солянокислотное разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг Республики Таджикистан / Д.Х. Мирзоев, М.М. Худойкулов, А.М. Каюмов, У.М. Мирсаидов // Материалы семинаров «2011 год - Междуна-

родный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистан». – Душанбе, 2011. - С. 46-48.

91. Мирзоев, Д.Х. Кислотное разложение аргиллитов и каолиновых глин месторождения Зидды / Д.Х. Мирзоев, М.М. Худойкулов, А.М. Каюмов // Республиканская научно-практическая конференция «Роль молодёжи в решении мировых проблем и глобализации»: Сборник статей и тезисов. – Душанбе, 2014. - С. 150.

92. Переработка аргиллитов месторождения Чашма-Санг соляной кислотой / Д.Х. Мирзоев, М.М. Худойкулов, М.Х. Мирзоев [и др.] // V Международная научно-практическая конференция «Всемирная торговая организация развития науки, техники и образования». – Душанбе, 2014. - С. 14-19.

93. Разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана минеральными кислотами / Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, Ж.А. Мисратов [и др.] // Материалы XII Нумановских чтений. – Душанбе, 2015. - С. 74-76.

94. Оценка процесса разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана минеральными кислотами / Д.Х. Мирзоев, Ж.А. Мисратов, А.М. Каюмов [и др.] // Материалы XII Нумановских чтений. – Душанбе, 2015. - С. 76-78.

95. Влияние температурного режима на степень извлечения глинозема из аргиллитов и каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана минеральными кислотами / Д.Х. Мирзоев, Ж.А. Мисратов, А.М. Каюмов [и др.] // Материалы XII Нумановских чтений. – Душанбе, 2015. - С. 157-159.

96. Хлорирование аргиллитов месторождения Зидды / Д. Д. Расулов, Э.Д. Маматов, А.С. Курбонов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2008. - Т. 51. - № 11. - С. 829-833.

97. Мирзоев, Б. Хлорные способы получения хлоридов алюминия и железа из низкокачественных алюминийсодержащих руд / Б. Мирзоев, Э.Д. Маматов, Д. Д. Расулов [и др.] // Республиканская научно-практическая конференция «Инновация – эффективный фактор связи науки с производством». – Душанбе, 2007. – С. 30-33.

98. Хлорирование аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д.Д. Расулов, Э. Д. Маматов, А.С. Курбонов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2008. - Т. 51. - № 11. - С. 754-758.
99. Цицишвили, Г.В. Природные цеолиты и проблемы окружающей среды / Г.В. Цицишвили, Т.Г. Андроникошвили, Г.О. Чивадзе. – Тбилиси: Мецниераба, 1995. – 192 с.
100. Природные цеолиты / О.М. Мдивнишвили, М.С. Тевонян, Л.В. Махарадзе, К.Р. Тевоян. - Тбилиси: Мецниераба, 1979. – С. 118-123.
101. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. – М.: Мир, 1976. – 778 с.
102. Смит, Дж. В кн.: Химия цеолитов и катализ на цеолитах. – М.: Мир, 1980. – Т. 1. – С. 11-103.
103. Неметаллические полезные ископаемые СССР. – М.: Недра, 1984. – С. 220-293.
104. Челищев, Н.Ф. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов / Н.Ф. Челищев, В.Ф. Володин, В. Л. Крюков. – М.: Наука, 1988.
105. Баротов, М. А. Кислотное разложение цеолитов Таджикистана: автореф. дис. ... канд. техн. наук / М. А. Баротов. – Душанбе, 2006. – 21 с.
106. Серноокислотное разложение цеолитов / Э.Д. Маматов, М.А. Баротов, Х.А. Рахимов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2003. - Т. 46. - № 1-2. - С. 15-19.
107. Солянокислотное разложение цеолитов / Э.Д. Маматов, М.А. Баротов, Х.А. Рахимов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2003. - Т. 46. - № 1-2. - С. 20-23.
108. Баротов, М.А. Природные цеолиты – материал для очистки воды / М.А. Баротов, Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев // Республиканская конференция «Современное состояние водных ресурсов Таджикистана – проблемы и перспективы рационального использования»: Тезисы докладов. – Душанбе, 2003. - С. 102.

109. Кинетика кислотного разложения цеолитов / Э.Д. Маматов, М.А. Баротов, Х.Э. Бобоев, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2005. - Т. 48. - № 7. - С. 97-102.

110. Баротов, М.А. Очистка воды с помощью цеолитов / М.А. Баротов, Х.Э. Бобоев, У.М. Мирсаидов // Республиканская конференция «Современное состояние водных ресурсов Таджикистана - проблемы и перспективы рационального использования». –Душанбе, 2003. - С. 83.

111. Кариев, А.Р. Бентониты Таджикистана, их классификация, генезис и применение в народном хозяйстве / А.Р. Кариев. – Душанбе, 2001. – 233 с.

112. Бабаева, В.С. Химический состав бентонитов палеогена Таджикской депрессии / В.С. Бабаева, А.Р. Кариев // Доклады АН ТаджССР. - 1991. - Т. 34. - № 7. - С. 439-442.

113. Эмомов, К.Ф. Физико-химические основы кислотного разложения бентонитовых глин: автореф. дис. ... канд. техн. наук / К.Ф. Эмомов. – Душанбе, 2006. – 23 с.

114. Эмомов, К.Ф. Кислотное разложение бентонитовых глин Шаршарского месторождения / К.Ф. Эмомов, У.М. Мирсаидов, Д.Р. Рузиев // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2005. - Т. 48. - № 8. - С. 42-48.

115. Эмомов, К.Ф. Кинетика получения смешанного алюможелезистого коагулянта из бентонитовых глин / К.Ф. Эмомов, У.М. Мирсаидов, Д.Р. Рузиев // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2005. - Т. 48. - № 8. - С. 42-48.

116. Рузиев, Д.Р. Получение смешанных алюможелезосодержащих коагулянтов из бентонитовых глин Каратагского месторождения / Д.Р. Рузиев, К. Ф. Эмомов, Д.С. Лангариева // Республиканская научно-практическая конференция «Вода – зеркало жизни. – Шахринав, Государственный комитет охраны окружающей среды и лесного хозяйства РТ, 2005. – С. 80-81.

117. Эмомов, К.Ф. Кислотное разложение бентонитовых глин / К.Ф. Эмомов, Д.Р. Рузиев, Д.С. Лангариева // Республиканская научно-практическая конференция «Роль экологического мониторинга в деятельности природоохранных органов и их взаимодействие с другими государственными и неправительствен-

ными организациями в процессе реализации документа стратегического снижения бедности». – Душанбе, 2005. – С. 81-82.

118. Мирсаидов, У.М. Исследование коагулирующей способности смешанного алюможелезистого коагулянта из бентонитовых глин / У.М. Мирсаидов, Д.Р. Рузиев, К.Ф. Эмомов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2005. - Т. 48. - № 9-10. - С. 48-51.

119. Мирсаидов, У.М. Применение активированных бентонитовых глин для умягчения воды / Д.Р. Рузиев, К.Ф. Эмомов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2005. - Т. 48. - № 9-10. - С. 53-57.

120. Гулахмадов, Х.Ш. Разработка способа комплексной переработки алунинов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Х. Ш. Гулахмадов. – Душанбе, 2004. – 22 с.

121. Гулахмадов, Х. Ш. Комплексная переработка алунинов месторождения Токмак / Х.Ш. Гулахмадов, Ш.Б. Назаров, М.М. Хакдодов // Конференция молодых учёных «Химия в начале XXI века», посвящённая 80-летию академика АН Республики Таджикистан М. С. Осими: Тезисы докладов. - Душанбе, 2000. - С. 10.

122. Получение коагулянтов из местного алюминиевого сырья / Ш. Б. Назаров, Х.Ш. Гулахмадов, М.М. Хакдодов [и др.] // Международная конференция «Водные ресурсы и водохозяйственные проблемы». -Душанбе, 1999. - С. 61.

123. Способ получения глинозёма из алюминийсодержащего сырья / Ш. Б. Назаров, Х.Ш. Гулахмадов, М.М. Хакдодов, У.М. Мирсаидов // Патентный вестник. - 2000. - № 3 (19). - С. 20.

124. Переработка высококремнистого алюминиевого сырья на глинозём / Ш. Б. Назаров, Х.Ш. Гулахмадов, Х. Сафиев, М.М. Хакдодов // Координационные соединения и аспекты их применения. - Вып. 3. - Душанбе, 1999. - С. 155.

125. Гулахмадов, Х.Ш. Алунины - перспективное сырьё алюминиевой промышленности / Х.Ш. Гулахмадов, М.М. Хакдодов, Ш.Б. Назаров // Научно-практический семинар «Внедрение разработок учёных Таджикистана в промышленность»: Сборник трудов. - Душанбе, 2001. - С. 92.

126. Переработка сульфатов алюминия на глинозём / Ш. Б. Назаров, Х. Ш. Гулахмадов, М.М. Хакдодов, Ш.Г. Аминов // Журнал прикладной химии. - 2001. - Т. 74. - Вып. 8. - С. 1356.

127. Комплексная переработка алюминийсодержащих руд и промышленных отходов / Ш.Б. Назаров, Х.Ш. Гулахмадов, Х. Сафиев, У.М. Мирсаидов // Республиканская научно-практическая конференция «Размещение отходов и их влияние на окружающую среду»: Тезисы докладов. - Душанбе, 2003. - С. 47.

128. Назаров, Ш.Б. Основные требования к созданию малоотходных и безотходных производств / Ш.Б. Назаров, Х.Ш. Гулахмадов, М.М. Хакдодов // Республиканская научно-практическая конференция «Размещение отходов и их влияние на окружающую среду»: Тезисы докладов. - Душанбе, 2003. - С. 45.

129. Смешанные коагулянты для очистки воды из зелёных и каолиновых глин Таджикистана /А.М. Каюмов, Д.Х. Мирзоев, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2015. – Т. 58. - № 4. – С. 316-319.

130. Гафорзода, С.М. Влияние температурного режима на степень извлечения глинозёма из алюмосиликатных руд Таджикистана / А.М. Каюмов, С. М. Гафорзода, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2015. - Т. 58. - № 12. - С. 1124-1127.

131. 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.

132. Гафорзода, С.М. Кинетика солянокислотного разложения каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Республики Таджикистан / Д.Х. Мирзоев, Ш.Д. Отаев, М.М. Худойкулов, С.М. Гафорзода, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. – Т.60. - № 3-4. - С. 164-167.

133. Гафорзода, С.М. Кинетические аспекты разложения алюмосиликатных руд Таджикистана минеральными кислотами / Н. М. Джамолов, Д. Х. Мирзоев, М.

М. Тагоев, С. М. Гафорзода // Доклады НАН Таджикистана. – 2021. – Т. 64. - № 7-8. - С. 438-441.

134. Гафорзода, С.М. Фосфорнокислотное разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д. Х. Мирзоев, Ш.О. Аъзамов, С.М. Гафорзода, С. А. Бахронов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. – 2016. – № 3 (164). - С. 74-78.

135. Гафорзода, С.М. Солянокислотное разложение каолиновых глин месторождения Чашма-Санг / Д. Х. Мирзоев, М.М. Худойкулов, Ш. О. Аъзамов, С.М. Гафорзода, У.М. Мирсаидов // Республиканская научно-практическая конференция «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». - Душанбе, 2016. - С. 118-120.

136. Гафорзода, С.М. Оценка процесса разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг минеральными кислотами / Ш.Д. Отаев, С.М. Гафорзода, Ш.О. Аъзамов, Д.Х. Мирзоев // Международная научно-практическая конференция «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан». - Душанбе, 2018. - С. 24-26.

137. Гафорзода, С.М. Влияние продолжительности процесса и концентрации минеральных кислот на степень извлечения глинозёма из алюмосиликатных руд / А.М. Каюмов, С.М. Гафорзода, Ш.О. Аъзамов // Доклады АН Республики Таджикистан. 2016. – Т. 59. - № 3-4. - С. 146-150.

138. Гафорзода, С.М. Сравнительная оценка получения глинозёма и оксида железа из алюмосиликатных руд спеканием с CaCl_2 / Ш.Д. Отаев, С.М. Гафорзода, Н.М. Джамолов, Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов // Доклады НАН Таджикистана. – 2022. – Т. 65. - № 9-10. - С. 634-637.

139. Гафорзода, С.М. Спекание каолиновых глин с хлоридом кальция / Д.Х. Мирзоев, С.М. Гафорзода, Ш.Д. Отаев, Ш.О. Аъзамов, С.Д. Махмаднабиев // XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование её достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан». – Душанбе, 2019. - С. 22-24.

140. Гафорзода, С.М. Кинетика разложения зелёных глин соляной кислотой с предварительным спеканием с хлористым кальцием / Д.Х. Мирзоев, С.М. Гафорзода, Ш.Д. Отаев, Ш.О. Аъзамов, А.М. Каюмов // XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование её достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан». – Душанбе, 2019. - С. 24-26.

141. Гафорзода, С.М. Разложение аргиллитов фосфорной кислотой / Ш. Д. Отаев, Ш.О. Аъзамов, С.М. Гафорзода, Д.Х. Мирзоев // II Международная научно-практическая конференция «Роль молодых учёных в развитии науки, инноваций и технологий». - Душанбе, 2017. - С. 75-76.

142. Гафорзода, С.М. Кинетика фосфорнокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг Республики Таджикистан / Д.Х. Мирзоев, Ш.Д. Отаев, С.М. Гафорзода, Д.Х. Мирзоева // XIV Нумановские чтения «Вклад молодых учёных в развитие химической науки», посвящённые Году молодёжи. - Душанбе, 2017. - С. 70-72.

ПРИЛОЖЕНИЕ

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Гафорзода С.М.**

Является автором изобретения **Способ получения жидкого стекла из
алюмосиликатных руд**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **1145**

Патентообладатель **Агенство ядерной и радиационной безопасности
Национальной академии наук Таджикистана**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Мирзоев Д.Х., Мисратов Дж.А., Каюмов А.М., Давлатов Д.О.,
Джамолов Н.М., Назаров К.М., Азизов О.А., Мирсаидов У.М.**

Приоритет изобретения **13.12.2020**

Дата подачи заявления **13.12.2020**

Заявление № **2001479**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан **14 апреля 2021**

Малый действителен с **13 ноября 2020** г. по **13 ноября 2030** г.
Патент

Настоящее удостоверение предьявляется при реализации прав и льгот,
установленных действующим законодательством





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) 1145
(51) МПК: C01B 33/32

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 2001479

(22) 13.11.2020

(46) Бюл. 170, 2021

(71)(73) Агенство ядерной и радиационной безопасности Национальной академии наук Таджикистана (TJ)

(72) Мирзоев Д.Х. (TJ); Мисратов Дж.А. (TJ); Каюмов А.М. (TJ); Давлатов Д.О. (TJ); Гафорзода С.М. (TJ); Джамолов Н.М. (TJ); Назаров К.М. (TJ); Азизов О.А. (TJ); Мирсаидов У.М. (TJ)

(54) Способ получения жидкого стекла из алюмосиликатных руд

(56) 1. Григорьев, П.Н. Растворимое стекло / П.Н. Григорьев, М.А. Матвеев. – М., 1956. – 443 с.

2. Патент РФ №2049060, дата подачи заявки 23.12.1992 г.

3. Авторское свидетельство СССР №1296509, 06.02.1985.

4. Авторское свидетельство СССР № 272273, С 01В 33/32, 1970.

5. Патент РФ №2285665, дата подачи заявки 20.10.2006 г.

6. Таук М.В., Николаева И.И. Способ получения жидкого стекла. Патент РФ RU 2480409 С1.

(57) Изобретение относится к получению жидкого стекла из алюмосиликатных руд, которое применяется в машиностроительной, химической, текстильной, бумажной и других отраслях промышленности.

Сущность изобретения заключается в том, что алюмосиликатное сырьё (нефелиновые сиениты, каолиновые глины, аргиллиты) измельчают до размера частиц 0,1 мм и проводят обжиг при температуре от 700 до 900 °С в течение 60 минут. Полученную шихту для удаления соединений алюминий и железа подвергают кислотному разложению в минеральных кислотах - HCl или H₂SO₄ при температуре 20-100°С в течение 60 минут. Затем пульпу фильтруют, и оставшийся осадок сушат при температуре 150-200°С. Кремнезёмный осадок после сушки смешивают с карбонатом натрия Na₂CO₃, помещают в печь и спекают при температуре 1000-1300°С и получают «стеклянную глыбу» состава: SiO₂ - 73-76%, Na₂O - 20-23% или K₂O - 22-23%. Затем «стеклянную глыбу» растворяют в автоклаве в присутствии водяного пара при температуре 200°С и получают жидкое стекло.

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин Гафорзода С.М.

Является автором изобретения Способ получения смешанного коагулянта из
низкокачественного глинозёмсодержащего сырья

На изобретение выдан малый патент №ТJ 1489

Патентообладатель Институт химии имени В.И. Никитина Академии наук
Республики Таджикистан

Страна Республика Таджикистан

Соавторы Исоев А.М., Мирзоев Д.Х., Холматов Т.Б., Негматуллоев К.И.,
Рахимов И.М., Тагоев М.М., Мирсаидов У.М.

Приоритет изобретения 02.10.2023

Дата подачи заявления 02.10.2023

Заявление № 2301883

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан 16 апреля 2024

Малый действителен с 2 октября 2023 г. по 2 октября 2033 г.
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот,
установленных действующим законодательством





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) 1489
(51) **МПК** C01F 7/56,
C01G 49/00, C02F 1/52

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

- (21) 2301883
(22) 02.10.2023
(46) Бюл. 206, 2024
(71)(73) Институт химии имени В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан (TJ)
(72) Исоев А.М. (TJ); Мирзоев Д.Х. (TJ); Холматов Т.Б. (TJ); Гафорзода С.М. (TJ); Негматуллоев К.И. (TJ); Рахимов И.М. (TJ); Тагоев М.М. (TJ); Мирсаидов У.М. (TJ)
(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕШАННОГО КОАГУЛЯНТА ИЗ НИЗКОКАЧЕСТВЕННОГО ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**
(56) 1. Запольский, А.К. Коагулянты и флокулянты в процессе очистки воды / А.К. Запольский, А.А. Баран. - Л.: Химия, 1987. - С. 89-96.
2. Патент РФ RU 2300499, заявлено 27.12.2005 г.
3. Патент РФ RU 2558122 С1. Способ получения смешанного коагулянта из минерального сырья / Д.В. Валеев.
4. Смешанные коагулянты для очистки вод из зелёных и каолиновых глин / А.М. Каюмов, Д.Х. Мирзоев, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов // Республиканская научно-практическая конференция «Роль

2

молодёжи в решении важнейших проблем в процессе глобализации»: Сборник статей и тезисов. – Душанбе, 2015. - С.142-146.

(57) Целью изобретения является получение смешанного коагулянта из низкокачественного глинозёмсодержащего сырья с последующим растворением в минеральных кислотах.

Сущность изобретения заключается в том, что низкокачественное глинозёмсодержащее сырьё (нефелиновые сиениты и каолиновые глины), измельчённое до крупности 0,1 мм, обжигают при температуре 800-1000°C и растворяют в соляной кислоте концентрацией 10-35% или серной кислоте 40% в интервале температур 80-100°C, при соотношении 1:2 в течение 1-3 часа. По завершению опыта жидкую фазу отделяют от не растворившегося остатка фильтрацией. Полученные растворы непосредственно использовали для очистки вод.

Таким образом, предложенный способ существенно улучшает коагулирующие способности смешанного алюможелезосодержащего коагулянта, является более эффективным для очистки воды по сравнению с сернокислым алюминием.