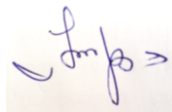


На правах рукописи



МАДЖИДОВ Тохир Саидович

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

02.00.04 – Физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Душанбе – 2015 г.

Работа выполнена в лаборатории «Переработка местного глинозем- и углеродсодержащего сырья» Государственного учреждения «Научно-исследовательский институт металлургии» (ГУ «НИИМ») Государственного унитарного предприятия «Таджикская алюминиевая компания» (ГУП «ТАЛКО»).

Научный руководитель: **Бобоев Худжаназар Эшимович**
кандидат химических наук, зам. директора
по науке ГУ «НИИМ» ГУП «ТАЛКО»

**Официальные
оппоненты:** **Саидов Джамшед Хамрокулович**
доктор технических наук, доцент, и.о. про-
фессора кафедры «Производства материа-
лов, технология и организация строитель-
ства» Таджикского технического универси-
тета им. академика М.С.Осими

Ахмедов Матин Зафарджонович
кандидат химических наук, зав. сектором
надзора Агентства по ядерной и радиаци-
онной безопасности Академии наук Рес-
публики Таджикистан

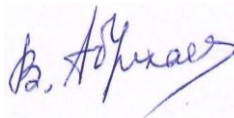
Ведущая организация: **Горно-металлургический институт
Таджикистана, кафедра «Естественно-
научные дисциплины»**

Защита состоится «___» мая 2015 г. в ___ часов на заседании
диссертационного совета Д 047.003.01 при Институте химии им. В.И.
Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г.Душанбе,
ул. Айни, 299/2. E-mail: gulchera@list.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан « ___ » апреля 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Абулхаев В.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

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

Намеченная цель достигается решением **следующих задач:**

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

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Выявлен химизм процессов получения сырьевых материалов для фарфорового производства и огнеупорных материалов из каолиновых глин, нефелиновых сиенитов и аплитовидных гранитов кислотным и флотационным способами.

2. Выявлены физико-химические механизмы кинетики процессов обогащения сырьевых материалов для производства фарфора из местных сиаллитов и нефелиновых сиенитов.

3. Разработаны принципиальные технологические схемы получения сырьевых материалов для производства фарфора, огнеупорных материалов кислотным и флотационным способами.

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

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

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты проведенных физико-химических исследований свойств и состава исходного сырья, а также продуктов их переработки;

- результаты кинетических исследований процесса обогащения сырьевых материалов для производства фарфора из местных сиаллитов и нефелиновых сиенитов;

- принципиальная технологическая схема флотации аплитовидных гранитов.

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

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: республиканской научно-практической конференции (НПК) «Химия: исследования, преподавание, технология», посв. 2010 г. - году образования и технической культуры (Душанбе, 2010); республиканской НПК «Горные, геологические, экологические аспекты и развития горнорудной промышленности в 21 веке», посв. 100-летию академика АН РТ С.М. Юсуповой (г.Душанбе, 2010); республиканской НПК «Наука и строительное образование на современном этапе», посв. 20-летию независимости Республики Таджикистан и 55-летию Таджикского технического университета (ТТУ) им. акад. М.С. Осими (Душанбе, 2011); VI Международной НПК «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, 2012); VIII Международной теплофизической школе «Теплофизические исследования и измерения в энерго- и ресурсосбережении при контроле и управлении качеством процессов, продукции и услуг» (Душанбе-Тамбов, 2012); республиканской НПК «Наука и использование энергетического потенциала Таджикистана»

(г.Курган-тюбе, 2013); Международной НПК «Современные тенденции в архитектуре, строительстве и образовании в Республике Таджикистан», посв. 50-летию образования кафедры Архитектуры ТПИ-ТТУ и 80-летию профессора Якубова Н.Х. (Душанбе, 2014).

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

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

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

1. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТНЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФАРФОРА

1.1. Геохимическая характеристика сиаалитов

Для исследования коалинитовых глин были использованы пробы, взятые из разреза ниже-юрских угленосных отложений месторождения Зидды Республики Таджикистан. Исследованиями установлено, что Восточно-Зиддинское проявление сиаалитов является в настоящее время наиболее перспективным среди разведанных на южном склоне Гиссарского хребта.

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

1.2. Физико-химическое исследование сиаалитов

Для изучения состава и свойств исходного сиаалита (проба 74) месторождения Зидды на установке «Дрон-2» проведен рентгенофазовый анализ (РФА) с применением Su_w . Штрих-рентгенограмма сиаалита пробы 74 (рис. 1) показала, что он содержит каолинит, кварц, гетит, гидрослюда и иллит. Это свидетельствует о том, что результаты химических и физико-химических анализов полностью согласуются.

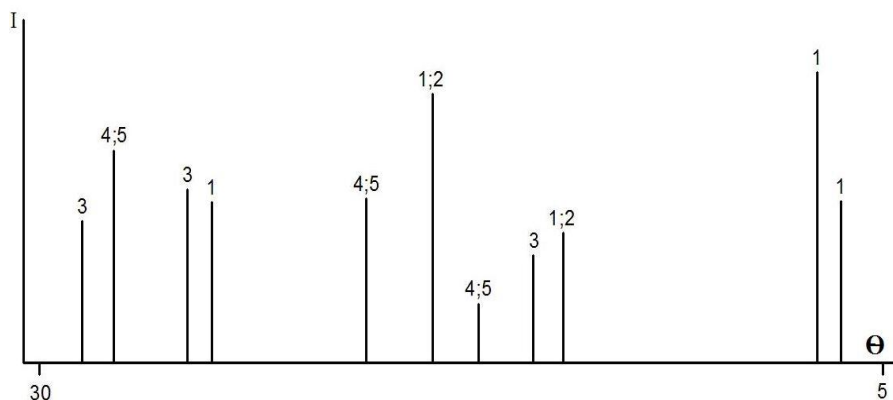


Рисунок 1 - Штрихрентгенограмма исходного сиаллита (проба 74) месторождения Зидды. 1 – каолинит; 2 - кварц; 3 – гетит; 4 - гидрослюда; 5 - иллит.

Анализ ИК-спектра поглощения сиаллитов (рис. 2) показывает, что они обладают четким, дискретным характером штрихрентгенограммы, изрезанной множеством относительно узких линий в области призм *KBr* и *NaCl*. Такой спектр относится к общим силикатным системам, которые имеют, как правило, соединения, в которых анионный радикал при структурообразовании включает в себя структуру кремнекислородных тетраэдров, в свою очередь которые соединены через кислородные вершины и связующие цепочки. При этом *ОН*-группа ярко выражена, что дает основания к ее уверенному распознаванию в ИК-спектре. Также можно отметить, наличие полос поглощения 810-790 см^{-1} связано с природой катионов, входящих в структуру, и создаваемых симметрию.

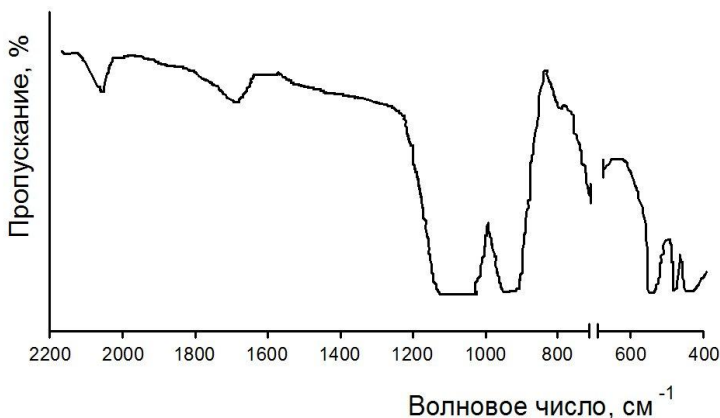


Рисунок 2 - ИК-спектр исходного сиаллита пробы 74 месторождения Зидды.

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

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

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

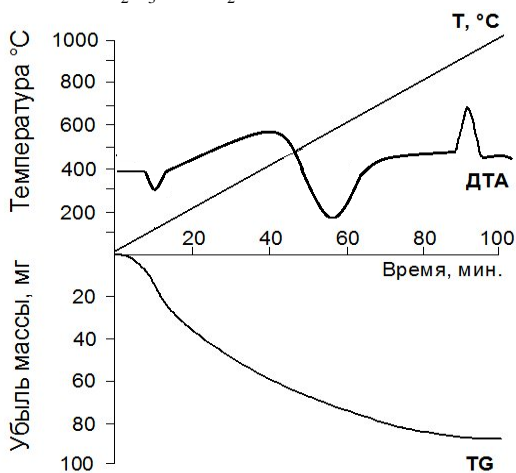


Рисунок 3 - Дериватограмма исходного сиаллита пробы 74 месторождения Зидды.

1.3. Физико-химический анализ каолиновых глин месторождения Зидды

Согласно геологическому отчету Зиддинской партии, подсчитанные запасы угля в месторождении составляют 228 млн. тонн, а огнеупорные каолиновые глины – 67 млн. тонн, то есть Зиддинское месторождение представляет интерес не только как источник угля, но и как сырья для производства глинозема и огнеупорных изделий. Для установления типа огнеупорности минерального сырья и о результатах химических анализов на прокаленное вещество были рассчитаны по формуле Шуэна (таблица 1).

Таблица 1 - Содержание основных породообразующих оксидов в юрских осадочных породах Зиддинского месторождения в пересчете на прокаленное вещество и их огнеупорность

№ п/п	Наименование пробы	Содержание основных компонентов, мас%						Огнеупорность, °С
		Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Σ	
1.	Каолиновая глина	43,37	0,45	54,01	2,34	1,22	101,39	1769
2.	Аргиллит	24,05	1,68	71,12	2,97	1,42	99,94	1651
3.		27,12	3,40	61,52	1,87	0,85	94,76	1662
4.		27,89	3,18	60,96	2,77	1,86	96,66	1658
5.		31,16	1,07	62,14	2,14	1,27	97,78	1696
6.	Алевролит	13,75	1,04	77,39	2,65	1,94	96,77	1605
7.	Крупнозернистый	9,35	0,72	85,30	1,10	0,72	97,19	-//-
8.	Алевролит	19,09	1,22	73,05	2,56	1,95	97,97	1628
9.	мелкозернистый	17,90	2,43	75,68	2,11	1,12	99,34	1633
10.		24,51	1,52	66,13	1,64	1,24	95,03	1658
11.	Песчаник мелкозернистый	6,94	0,76	87,49	0,91	0,66	95,76	не определено
12.	Зола угля (с зольностью -16,0 мас% пробы)	36,89	6,72	45,75	7,54	2,86	99,76	16,61
13.	Зола угля (с зольностью -36,9 мас% пробы)	33,84	5,81	47,94	8,02	3,14	98,75	16,51
14.	Зола углитоаргиллита (с зольностью -76,0 мас% пробы)	32,68	2,59	55,17	6,24	2,80	99,48	16,71

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

Испытания глин на размокаемость показали, что они не размокают в воде и принадлежат к сухарному типу сырья: алевролитам, аргиллитам и углистым аргиллитам. После дробления пород до размера частиц 0,5 мм и менее и обработке их в 3% растворе HCl удалось провести дезинтеграцию частиц с получением в водной суспензии фракций с размерами частиц 0,5-0,1 мм; 0,1-0,05 мм и <0,01 мм. При этом содержание Al_2O_3 в аргиллите наибольшее и составляет 24,05 мас% (таблица 2).

Таблица 2 - Фракционный состав глинистых и песчаных пород месторождения Зидды после дробления и обработки раствором HCl

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

Гравитационное обогащение песчаных пород показало, что 76-80 мас% породы состоит из частиц размером более 0,1 мм, которые на 95-98 мас% сложены обломочными хорошо окатанными зернами кварца (таблица 3). Этот кварцевый концентрат можно использовать для производства стекла, фарфора и керамики.

Таблица 3 - Фракционный и минералогический состав песчаных пород месторождения Зидды

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

1.4. Физико-химический анализ нефелиновых сиенитов Турпи, гранитов Такоба и бентонитовых глин Шаршара

Исследовалась возможность снижения содержания оксидов железа в продуктах с использованием магнитной сепарации. В работе использовался лабораторный магнитный сепаратор марки 120Т для мокрой магнитной сепарации.

Химический состав исходных гранитов и продуктов их обогащения представлен в таблице 4.

Таблица 4 - Химический состав гранита и продуктов его обогащения, мас%

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

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

На рис. 4 приведены результаты анализа кривых ДТА бентонитовых глин.

Из рис. 4 видно, что удаление воды наблюдается непрерывно при всех значениях температуры. Эндотермический эффект на участке температур 50-70°C соответствует удалению наименее прочно связанной воды, то есть гигроскопической. Это обстоятельство характерно, в общем, для минералов монтмориллонитовой группы. При этом наблюдается удаление большого количества гигроскопической воды, которое составляет примерно 15,12% (см. кривая ТГ, рис. 4). Очередной - второй неглубокий эндозэффект в интервале температур 260-300°C, на наш взгляд, соответствует процессу выделения так называемой межпакетной воды. Далее проведем анализ ситуации касательно третьего размытого эндозэффекта, который происходит под воздействием температур в области 300-450°C и соответствует выделению конституционной гидратной воды, которая в монтмориллоните составляет примерно 5%.

Кроме того, выявлен еще один эндозэффект в интервале температур 450-730°C, который соответствует повышению скорости удаления конституционной воды. Еще один эндо-эффект в интервале 730-870°C связан, на наш взгляд, с процессом расплавления компонентов MgO , K_2O , CaO и Na_2O . Рентгенофазовой анализ (РФА) бентонитовых глин с применением Cu_K на установке «Дрон-2» показывает, что они содержат монтмориллонит ($Al_2[OH]_2 \cdot (Si_4O_{10}) \cdot mH_2O$), α, γ - Al_2O_3 , гематит (Fe_2O_3) и кварц (SiO_2).

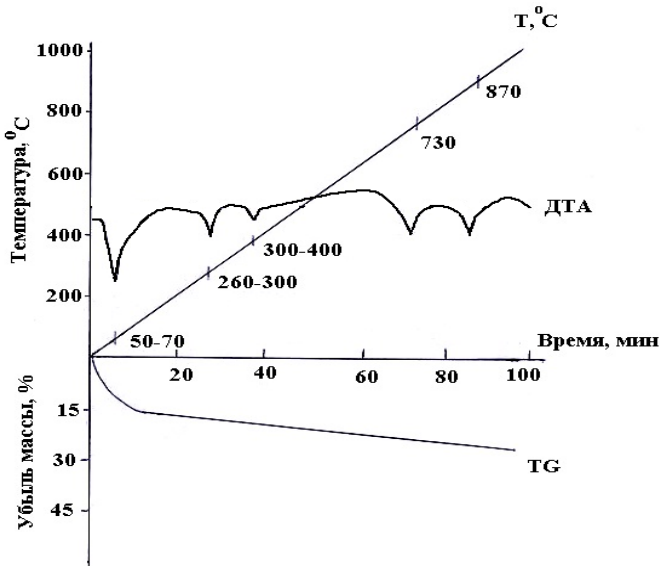


Рисунок 4 - Дериватограмма исходных бентонитовых глин.

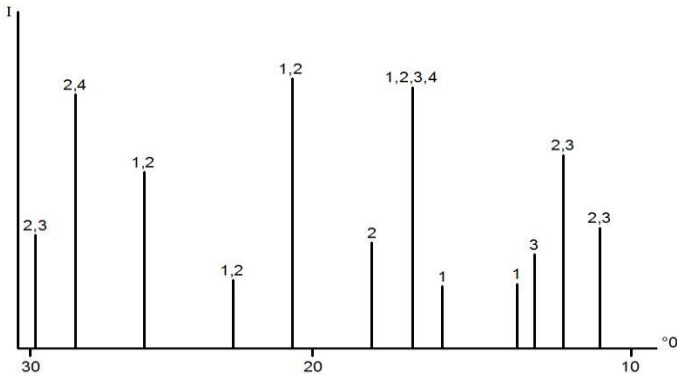


Рисунок 5 - Штрихрентгенограммы исходного бентонита. 1 - монтмориллонит ($Al_2(OH)_2(Si_4O_{10}) \cdot mH_2O$); 2 - глинозем (Al_2O_3); 3 - кварц (SiO_2); 4 - гематит (Fe_2O_3).

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБОГАЩЕНИЯ МЕСТНЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФАРФОРА

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

Солянокислотной обработкой нефелиновых сиенитов Турпи нам удалось получить полевошпатовый материал, удовлетворявший требованиям, предъяв-

ляемым к полевым шпатам ПШМ 0,2-3 по ГОСТ 7030-75 для производства художественного и хозяйственного фарфора и фаянса и электротехнического фарфора. На фарфоровом заводе были проведены опытно-промышленные испытания полученного полевошпатового материала. В состав фарфоровой массы взамен используемого привозного пегматита вводили полевошпатовый материал, полученный обогащением нефелиновых сиенитов.

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

Содержание красящих оксидов в составе исходного сырья качественно было проверено огневой пробой. Зная химический состав требуемого фарфора и состав применяемых сырьевых материалов, был выполнен пересчет шихтового состава исследуемой массы.

Лабораторными испытаниями выявлено, что в состав фарфоровой массы входят следующие компоненты, по сухому весу: каолин Просьяновский (ГОСТ 21-203-62 марки КФ-3) - 39%, глина Веселовская (ТУ 21-23-203-31, марки ВГО-1) - 12%, кварцевый песок Курганчинский (ГОСТ 7030-75 марки КИПМ-62-2) - 29%, полевошпатовый материал - 17%, уфельный череп - 3%, сверх 100% добавляют жидкое стекло и кальцинированную соду до 1,5%.

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

2.2. Использование обогороженной каолиновой глины в составе фарфоровой массы

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

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

Химический состав исходных каолиновых глин приведен в таблице 5.

Было составлено три рецепта с применением в качестве основы местного каолинового сырья: первый - проба №31 (28,0%) и каолин Ангрена (28,0%); второй - проба №31 (37,5%) и каолин №49 (18,5%) и третий - полностью составлен из компонентов месторождений Таджикистана - каолин №74 (48,0%), полевошпатовый материал (22%), песок (26%) и бентонит (4%). После измельчения полученный шликер при влажности 37,2% имеет текучесть 14,1 секунд.

Таблица 5 - Химический состав каолиновых глин

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

Для изучения физико-механических и технологических свойств исследуемых проб каолина (таблица 6) и опытной фарфоровой массы на их основе (таблица 7) были изготовлены требуемые по инструкции образцы - стержни, плитки.

Таблица 6 - Керамико-технологические свойства опытных каолиновых глин

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

Таблица 7 - Керамико-технологические свойства опытных масс

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

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

2.3. Кинетика обогащения каолинов для производства фарфора из местных силлимитов

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

Полученные экспериментальные кинетические кривые приведены на рис. 6, где величины температуры и степени извлечения оксида железа находятся в прямой пропорциональной зависимости. Установлено, что в интервале температур 20-80°C при продолжительности процесса 120 мин степень извлечения Fe_2O_3 увеличивается от 37,8 до 94,6%. Также выявлено, что полученные кинетические кривые процесса разложения при температуре до 40°C имеют прямолинейный вид, а при температуре от 60°C и выше эта зависимость имеет параболический характер. Данные кинетических кривых с достаточно приемлемой корреляции описываются уравнением первого порядка:

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

где: α – степень извлечения; τ – время, мин.; K – константа скорости извлечения, мин^{-1} .

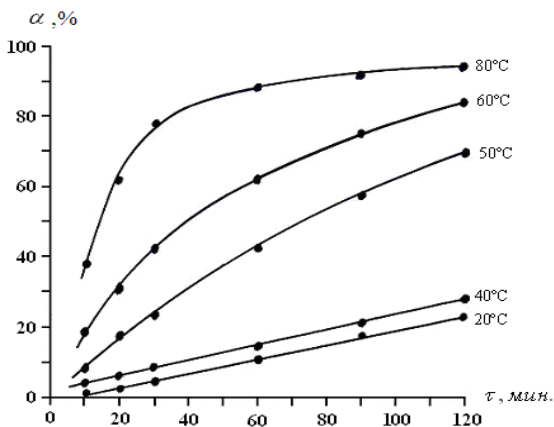


Рисунок 6 - Зависимость степени извлечения Fe_2O_3 из состава каолина от времени при различной температуре разложения.

Данное уравнение после некоторых математических преобразований можно представить в следующем виде:
$$\lg(1 - \alpha) = -\frac{\kappa\tau}{2,303} \quad (2)$$

Таким образом, на графике зависимости $\lg 1/(1 - \alpha)$ от времени (τ) полученные прямые линии имеют отрицательный наклон, который равен $\kappa/2,303$ (рис. 7а).

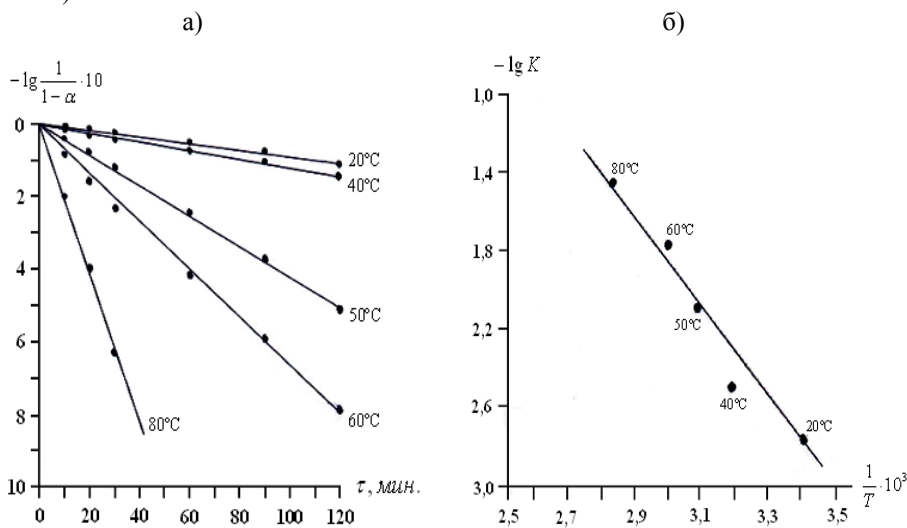


Рисунок 7 - Зависимости: а) $\lg(1/(1-\alpha))$ от времени; б) $\lg \kappa$ от обратной абсолютной температуры.

Предэкспоненциальный множитель k_0 и величина кажущейся энергии активации (E) и были определены графически на основе уравнения Аррениуса:

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (3)$$

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E}{2,303RT}, \quad (4)$$

или:

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

T – абсолютная температура, К.

На рис. 7б представлена зависимость логарифма константы скорости извлечения ($-\lg k$) от величины обратной абсолютной температуры ($1/T \cdot 10^3$).

Как видно из рис. 7б, экспериментальные точки достаточно удовлетворительно коррелируются с уравнением Аррениуса. Кажущаяся энергия активации (E) определена по наклону прямой и составила 42,84 кДж/моль. Численное значение определённой энергии активации указывает на то, что процесс разложения протекает в смешанной диффузионно-кинетической области.

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

2.4. Лабораторный и опытно-промышленный способы обогащения аплитовидных гранитов в составе фарфоровой массы

Вредной примесью в гранитах для применения в качестве фарфорового сырья являются оксиды железа, сумма которых составляет около 2%.

Для исследования была взята представительная проба аплитовидных гранитов Такобского месторождения. Предварительно проба была передроблена до крупности частиц 2 мм, после чего измельчена в различной продолжительности измельчения в шаровой мельнице. Дальнейшие исследования велись в двух направлениях: изыскание возможности о обогащения с получением концентрата, свободного от железа, методом флотации, а также методом электромагнитной сепарации.

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

Исследовалось влияние расхода олеиновой кислоты на степень извлечения оксида железа. Результаты представлены в таблице 8.

Увеличение времени основной флотации до 10 мин резко снижает содержание оксидов железа в концентрате. Однако применение только олеиновой кислоты не дает желаемых результатов. В последующих опытах вместе с олеиновой кислотой подавался вспениватель.

Таблица 8 - Влияние расхода олеиновой кислоты на степень извлечения оксида железа при флотационном обогащении

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

В таблице 9 представлены результаты флотации гранитов в зависимости от расхода олеиновой кислоты.

Таблица 9 - Результаты флотационного обогащения гранитов в зависимости от расхода олеиновой кислоты и вспенивателя 240 г/т

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

В качестве вспенивателя подавалось сосновое масло, расход которого составил 240 г/т. При расходе олеиновой кислоты 350 г/т и соснового масла 240 г/т удается получить концентрат, в котором содержание оксидов железа равно 0,18%. Опыты по флотации гранита от времени измельчения показали, что оптимальная тонина помола составляет 86,2% класса «0,063 мм».

В таблице 10 приведены результаты опытов, проведенных по схеме непрерывного процесса из четырех навесок. Время измельчения составляло 35 и 50 мин, расход олеиновой кислоты - 250 г/т, соснового масла - 240 г/т. Время основной флотации - 10 мин., контрольной - 5 мин.

Таблица 10 - Результаты флотационного обогащения гранитов в зависимости от продолжительности измельчения

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

Как видно из таблицы 10, содержание оксида железа в концентрате превышает допустимые нормы. В качестве пенообразователя исследовалось также таловое масло Т-80. Проведенные исследования показали принципиальную возможность его использования наряду с сосновым маслом при флотации гранитов.

Дальнейшие исследования велись в направлении увеличения времени флотации. Была введена еще одна контрольная операция продолжительностью 5 мин, причем в основной флотации велась дробная подача реагентов через 5 мин. Общий расход олеиновой кислоты составил 250 г/т, соснового масла - 320 г/т. Результаты приведены в таблице 11.

Таблица 11 - Результаты обогащения гранита при расходе олеиновой кислоты - 250 г/т и соснового масла - 240 г/т

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

Содержание оксида железа в концентрате составило 0,42%. В последующих опытах общее время флотации было увеличено с 20 до 35 мин.

Опыты в замкнутом цикле велись по схеме, представленной на рис. 8. Расход олеиновой кислоты составил 250 г/т, соснового масла - 240 г/т.

Таким образом, по данной схеме с использованием разработанного режима удается получить концентрат, который по содержанию оксидов железа (таблица 12) удовлетворяет установленным стандартам.

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

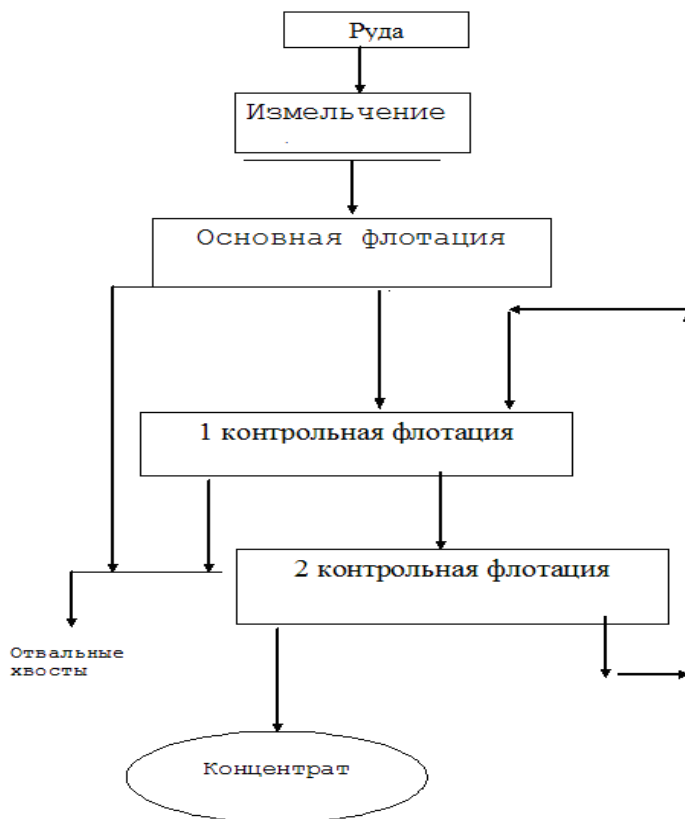


Рисунок 8 - Рекомендуемая схема флотации аплитовидных гранитов.

Таблица 12 - Результаты флотации обогащения гранита при расходе oleиновой кислоты- 250 г/т и соснового масла - 240 г/т

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

В таблице 13 представлены результаты флотации гранитов в замкнутом цикле. Результаты являются неудовлетворительными, так как содержание оксида железа в концентрате составляет 0,78%.

Подача во вторую контрольную флотацию вместо талового масла соснового в количестве 150 г/т снижает содержание оксидов железа в концентрате до 0,20% (таблица 14).

Таблица 13 - Результаты опытно-промышленного обогащения гранитов при расходе олеиновой кислоты – 250 г/т, талового масла – 150 г/т

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

Таблица 14 - Результаты опытно-промышленного обогащения гранитов при расходе олеиновой кислоты -250 г/т, соснового масла – 150 г/т

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

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

На Такобском плавишкошпатовом комбинате было переработано 150 т аплитовидных гранитов с целью получения концентрата для нужд фарфорового производства. Было задействовано три ряда флотомашин - на первом проводили основную флотацию, на двух остальных - I и II контрольные флотации. Хвосты флотации основной и I контрольной операции направлялись в отвал. Хвосты II контрольной флотации возвращались в I контрольную флотацию. Концентратом являлся камерный продукт II контрольной флотации (таблица 15).

Таблица 15 - Результат флотационного обогащения концентрата гранита после электромагнитного обогащения

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

За основу был взят реагентный режим, разработанный в лабораторных условиях. Расход олеиновой кислоты составлял 200-250 г/т, талового масла 150-200 г/т. В первом периоде испытания содержание оксида железа в концентрате составляло 1,0-0,6%.

Во втором периоде испытания во II контрольную флотацию вместо талового масла подавалось сосновое в количестве 70-80 г/т. При этом содержание оксида железа в концентрате резко снизилось и составило 0,21-0,23%.

Следует отметить, что промышленные испытания проводились после длительного простоя обогатительной фабрики, поэтому при устранении имеющихся недостатков и соответствующей культуре производства на фабрике можно получить более качественные концентраты для нужд фарфорового производства.

ВЫВОДЫ

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

2. Найден оптимальные условия обезжелезивания нефелиновых сиенитов и каолинитсодержащих руд кислотным способом с получением полевошпатового материала – плавня в составе фарфоровой массы и облагороженного каолина: температура процесса - 90-95⁰С; продолжительность обработки - 100-120 мин; концентрация кислоты - 20%; размер частиц исходной руды - менее 0,1 мм; дозировка соляной кислоты - 100% от стехиометрии.

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

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

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

Основные положения диссертации опубликованы в:

- статьях в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК РФ:

1. Маджидов, Т.С. Физико-химические свойства и технологические параметры фарфоровой массы, полученной из местных каолинов [Текст] / Т.С. Маджидов, Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев // Доклады АН Республики Таджикистан. – Душанбе, 2011. -Т.54. -№12. -С.996-999.

2. Маджидов, Т.С. Кинетика обезжелезивания сиаллитов с получением облагороженного каолина для производства фарфора [Текст] / Т.С. Маджидов, Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев // Доклады АН Республики Таджикистан. –Душанбе, 2012. -Т.55. -№1. -С.50-53.

3. Бобоев, Х.Э. Физико-химические и технологические основы переработки аплитовидных гранитов [Текст] / Х.Э. Бобоев, Х. Сафиев, Т.С. Маджидов, М.А. Сатторова // Доклады АН Республики Таджикистан. –Душанбе, 2014. –Т.57. -№9. –С.785-790.

- материалах научных конференций, симпозиумах и семинарах:

4. Маджидов, Т.С. Получение сырьевых материалов для производства фарфора [Текст] / Т.С. Маджидов, Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев // Материалы VI Нумановских чтений. –Душанбе, 2009. –С.253-255.

5. Маджидов, Т.С. Технологические свойства фарфоровой массы на основе местного сырья [Текст] / Т.С. Маджидов, Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев // Материалы респуб. научно-практич. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». –Душанбе, 2009. –С.188-191.

6. Маджидов, Т.С. Получение сырьевых материалов для производства фарфора из местного алмосиликатсодержащего сырья [Текст] / Т.С. Маджидов, Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев // Материалы респуб. научной конф. «Химия: исследования, преподавание, технология», посв. 2010 г. - «Году образования и технической культуры». –Душанбе, 2010. –С.109-110.

7. Маджидов, Т.С. Элементный линейный эмпирический метод расчета физико-химических характеристик веществ [Текст] / Т.С. Маджидов, А.Г. Гуломов, А.Х. Комилов // Материалы респуб. научно-практич. конф. «Наука и строительное образование на современном этапе», посв. 20-летию независимости Республики Таджикистан и 55-летию ТГУ им. акад. М.С. Осими. –Душанбе, 2011. –С.50-54.

8. Маджидов, Т.С. Физико-химические и технологические свойства каолинов в составе фарфоровой массы [Текст] / Т.С. Маджидов, Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев // Материалы респуб. научно-практич. конф. «Наука и строительное образование на современном этапе», посв. 20-летию независимости Республики Таджикистан и 55-летию Таджикского технического ун-та (ТГУ) им. акад. М.С. Осими. –Душанбе, 2011. –С.105-109.

9. Маджидов, Т.С. Физико-химические основы изучения аплитовидных гранитов [Текст] / Т.С. Маджидов, Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев // VI Междунар. научно-практич. конф. «Перспективы развития науки и образования». –Душанбе, 2012. –С.325-327.

10. Маджидов, Т.С. Термодинамика процесса спекания нефелинового сырья в присутствии минеральных солей [Текст] / Т.С. Маджидов, О.Х. Амиров, Н.П. Мухамедиев // Материалы 8-ой Междунар. теплофизической школы, посв. 60-летию д.т.н., проф. М.М. Сафарова «Теплофизические исследования и измерения в энерго- и ресурсосбережении при контроле и управлении качеством процессов, продукции и услуг». -Душанбе-Тамбов, 2012. –С.605-608.

Сдано в печать 19.03.2015г. Разрешено в печать 18.03.2015г.
Формат 60x84 1/16. Гарнитура литературная. Объем 1,0 усл. п.л.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 100 экз.
Заказ №08/15

Издательство ООО «Промэкспорт».
734042, Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 13в.
Тел. 227-63-73. E-mail: promexpro_tj@mail.ru