

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

На правах рукописи

ДЖАМОЛОВ Нурмухамед Махмаджонович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД ТАДЖИКИСТАНА

1.4.4 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук
Мирзоев Давлатмурод Хайруллоевич

Душанбе - 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	8
ГЛАВА 1. ПЕРЕРАБОТКА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД КИСЛОТ- НЫМИ МЕТОДАМИ (литературный обзор).....	13
1.1. Современное состояние переработки алюмосиликатных руд.....	13
1.2. Сернокислотное разложение алюмосиликатных руд.....	19
1.2.1. Переработка нефелиновых сиенитов при помощи серной кислоты.....	20
1.2.2. Разложение сиаллитов серной кислотой.....	22
1.2.3. Разложение каолиновых глин и аргиллитовых руд серной кислотой....	23
1.2.4. Разложение цеолитовых руд серной кислотой.....	28
1.3. Солянокислотное разложение алюмосиликатных руд.....	29
1.3.1. Солянокислотное разложение нефелиновых сиенитов.....	29
1.3.2. Разложение каолиновых глин и сиаллитов соляной кислотой.....	30
1.3.3. Солянокислотное разложение цеолитов.....	31
1.3.4. Разложение аргиллитовых руд соляной кислотой.....	32
1.4. Разложение алюмосодержащих руд азотной кислотой.....	34
1.4.1. Разложение нефелиновых сиенитов азотной кислотой.....	34
1.4.2. Разложение каолиновых глин азотной кислотой.....	37
1.4.3. Азотнокислотное разложение аргиллитовых руд.....	39
1.5. Разложение алюмосиликатных руд фосфорной кислотой.....	41
1.5.1. Разложение аргиллитовых руд фосфорной кислотой.....	41
1.6. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы.....	45
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМОСИЛИКАТ- НЫХ РУД И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРОЦЕССОВ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ РУД МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ.....	47

2.1.	Химический анализ алюмосиликатных руд.....	47
2.2.	Характеристики алюмосиликатных руд Таджикистана.....	49
2.3.	Методы и методики физико-химических исследований.....	51
2.4.	Термодинамическая оценка процесса разложения алюмосиликатной руды Таджикистана с использованием минеральных кислот.....	55
2.4.1.	Термодинамический анализ процессов, которые происходят при разложении каолиновой глины Чашма-Санга с участием фосфорной кислоты.....	55
2.4.2.	Термодинамический анализ процессов, протекающих при разложении зелёных глин Чашма-Санга с участием соляной кислоты.....	58
2.4.3.	Термодинамический анализ процессов, которые происходят при разложении каолиновой глины Чашма-Санга с участием соляной кислоты	62
2.4.4.	Термодинамическая оценка разложения нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикистана смесью минеральных кислот...	66
2.5.	Стехиометрический расчёт обработки нефелинового сиенита месторождения Турпи смесью минеральных кислот.....	70
ГЛАВА 3. КИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД.....		74
3.1.	Извлечение глинозёма из алюмосиликатных руд Таджикистана с использованием соляной кислоты.....	74
3.2.	Разложение аргиллитов Зидди серной кислотой с предварительным активацией NaOH.....	77
3.3.	Технологические аспекты переработки алюмосиликатных руд серной кислотой.....	82
3.4.	Разложение зелёных глин серной кислотой с предварительной активацией NaOH.....	85
3.5.	Разложение каолиновых глин месторождения Чашма-Санг азотной кислотой с предварительной активацией NaOH.....	90

3.5.1. Кинетические процессы, протекающие при разложении каолиновой глины с использованием HNO_3 и предварительной активацией процесса NaOH	95
3.6. Разложение аргиллитовой руды Зидды с использованием соляной кислоты и предварительной активацией NaOH	105
3.7. Физико-химические основы разложения нефелинового сиенита месторождения Турпи Таджикистана с использованием смеси минеральных кислот.....	107
3.7.1. Кинетика разложения нефелиновых сиенитов месторождения Турпи смесью $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$	114
3.8. Кинетические аспекты разложения алюминиевых руд Таджикистана с использованием минеральных кислот.....	118
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	120
ВЫВОДЫ	129
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	131
ПРИЛОЖЕНИЕ	146

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

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

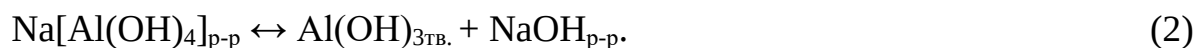
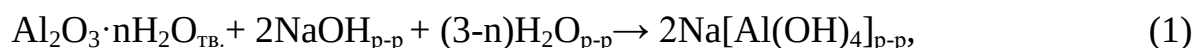
ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

Основными реакциями, лежащими в основе данного метода являются следующие:



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

Сырьевые базы химической, алюминиевой и фарфорово-фаянсовой промышленности будут значительно расширены за счёт введения в производство

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

Однако для извлечения из указанных руд глинозёма и других полезных составляющих необходимы принципиально новые технологические решения, направленные на разложение указанных руд с максимальными выходами ценных составляющих.

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

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

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

В настоящей работе обобщаются результаты, полученные при исследовании разложения алюмосодержащих руд Таджикистана и химических процессов, про-

текающих при разложении минеральными кислотами с предварительным активированием руды.

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

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

В исследовании были поставлены **следующие задачи:**

- изучение физических и химических характеристик исходных алюмосодержащих руд в месторождениях Таджикистана – аргиллитовых руд, каолиновых глин и нефелиновых сиенитов;
- изучение термодинамических характеристик для процессов разложения алюмосодержащих руд минеральными кислотами – аргиллитовых руд, каолиновых глин и нефелиновых сиенитов;
- проведение физико-химического анализа аргиллитовых руд, каолиновых глин и нефелиновых сиенитов методами рентгенофазового анализа (РФА);

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

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

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

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

Научная новизна исследования:

- определены механизмы, согласно которым протекают химические процессы при кислотном разложении алюминиевого сырья;
- определены механизмы, согласно которым протекают процессы активации алюминиевого сырья при использовании натрийсодержащих реагентов;
- определено влияние температуры, длительности процесса, концентрации минеральных кислот на величины извлечения компонентов из алюмосиликатного сырья;
- разработаны принципиальные технологические схемы для переработки алюминиевого сырья кислотными методами с использованием минеральных кислот.

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

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

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты изучения термодинамических характеристик для разложения алюмосодержащего сырья;
- результаты изучения алюмосодержащего сырья методами РФА;

- результаты исследований переработки низкокачественных алюминиевых руд Республики Таджикистан кислотным разложением;
- результаты изучения кинетики разложения нефелиновых сиенитов, каолиновых глин и аргиллитов кислотными методами;
- разработка принципиальных технологических схем по разложению нефелиновых сиенитов, каолиновых глин и аргиллитов месторождений Таджикистана.

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

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов. Основные результаты диссертационной работы обсуждались и получили одобрение на конференциях международного и национального уровня, а именно: Республ. науч.-теоретич. конф. “Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан”, посвящ. 60-летию химического факультета и памяти д.х.н., профессора, академика АН РТ Ишанкула Усмановича Нуманова (Душанбе, Таджикский национальный университет, 2020); Республиканской научно-практической конференции “Инновационное развитие науки” с участием международных организаций (Душанбе, НАН Таджикистана, 2020); Республиканской научно-практической конференции “Современное состояние и перспективы физико-химического анализа”, посвящённой принятию инициативы Основателя мира и национального единства – Лидера нации, Президента Республики Таджикистан уважаемого Эмомали Рахмона о “«Двадцатилетии изучения и развития естественных наук и математики в сфере науки и образования” и памяти д.х.н., профессора Лутфулло Солиева (Душанбе, 2021); XVI Нумановских чтениях «Достижения химической науки за 30 лет государственной независимости Республики Таджикистан, посвящённых 75-летию Института химии имени В.И. Никитина НАН Таджикистана и 40-летию лаборатории «Коррозионностойкие материалы» (Душанбе, ТГПУ им.С. Айни, НАН Таджикистана, 2021); Республиканской науч-

но-практической конференции “Современные проблемы развития природоведческих (естественных) наук: перспективы дальнейшего развития” с участием стран СНГ, посвящённой 30-летию государственной независимости Республики Таджикистан и 20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (г.Бохтар, Бохтарский государственный университет им. Н. Хусрава, 2021); V Международной научной конференции “Роль молодых ученых в развитии науки, инноваций и технологий” (Душанбе, НАН Таджикистана, 2021); VI Международной научной конференции “Роль молодых ученых в развитии науки, инноваций и технологий” (Душанбе, НАН Таджикистана, 2022).

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

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

ГЛАВА 1. ПЕРЕРАБОТКА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД КИСЛОТНЫМИ МЕТОДАМИ *(литературный обзор)*

1.1. Современное состояние переработки алюмосиликатных руд

Республика Таджикистан занимает лидирующее положение по производству алюминия, но при этом имеет несколько главных проблем, связанных с данным производством, одной из которых можно назвать отсутствие качественного сырья для производства глинозёма и, соответственно, его значительную нехватку для производства, что вынуждает приобретать его за рубежом. Поэтому внимание исследователей направлено на возможности переработки нетрадиционного сырья, в основном алюмосиликатных щелочных руд, а также на разработку технологических решений, более энерго- и материалоемких, которые не всегда являются наиболее эффективными.

В переработке алюмосодержащих щелочных руд лидерство принадлежит промышленно освоенным методам, включающим комплексную переработку указанных руд при помощи различных способов, с получением глинозёма и востребованных попутных продуктов, в частности, это метод спекания указанных руд с известняком, что отражено в работах [1-5]. Данный метод разработан более 50 лет назад и он постоянно и весьма радикально совершенствуется, на настоящий момент являясь весьма эффективным, поскольку в него включён комплексный подход, в методе постоянно расширяется ассортимент и повышается качество, как основного продукта, так и других побочных востребованных продуктов [6-8].

С точки зрения повышения качества, как промежуточных, так и конечных исследований в настоящее время направляются в первую очередь на получение глинозёма, имеющего оптимальные физико-химические свойства, структуру, пористость, размеры частиц и другие свойства [8-9].

В [10, 11] разработан метод агломерации, отличный от других классических методов тем, что содержание шихты рассчитывают из расчёта образования в агломерате кальций-щелочных силикатов, а не двухкальциевых силикатов.

Для переработки высококремнистых щелочных алюмосиликатов М.Г. Манвелян с соавторами предложили метод [13, 14], основанный на предварительном

химическом обогащении руды, заключающийся в автоклавной обработке руды щелочными растворами натрия. Происходит переход в раствор избытка кремнезёма в виде метасиликата натрия, осадок выпадает концентрат синтетического нефелина, в дальнейшем этот концентрат рекомендовано перерабатывать традиционными спекательными методами. Данный метод имеет преимущество по сравнению с другими методами в том, что при его использовании можно перерабатывать щелочные алюмосиликаты с различным составом.

При переработке пород Сыннырского месторождения применялся метод химического обогащения, разработанный в [16, 17]. Его отличие в том, что автоклавную обработку руды проводят калийной щёлочью, получая продуктивные растворы метасиликата калия, который как побочный продукт предлагается применять в сельском хозяйстве, как удобрение.

Сухие щелочные методы переработки алюмосодержащих руд отличает их высокая энергоёмкость, поэтому получили развитие гидрохимические щелочные методы их переработки с получением в качестве основного продукта глинозёма и ряда побочных продуктов. Исследовательская команда под руководством В.Д. Пономарева и В.С. Сажина разработали и предложили метод автоклавного разложения этих руд с использованием натриевой щёлочи с добавлением в процесс извести, которую вводят в процесс, чтобы вместо гидроалюмосиликата натрия, который вызывает значительные потери глинозёма, происходило образование кальций-натриевых гидросиликатов [16-21].

Учёных в процессе переработки нефелина привлекает тот факт, что нефелины легко вступают во взаимодействие с различными минеральными кислотами, даже слабыми. Толчком к исследованию кислотной обработки нефелинов с целью выделения из них глинозёма послужила необходимость переработки апатит-нефелиновых руд, которые добывались на только что начинаемых осваиваться хибинских месторождениях [22].

В работе [23] А.П. Волковым в 1930-х годах впервые был разработан метод переработки нефелиновых руд диоксидом серы, затем данные работы были продолжены И.И. Искольдским и Б.В. Громовым [24, 25], Т.Я. Тарасовым и Н.А.

Хмелевской [27], затем имеются более поздние работы по данной тематике Ф.Н. Строкова [27, 28].

Переработкой глинозёмсодержащих руд под руководством З.П. Розенкнопа вплотную занимался Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я.В. Самойлова (НИИУФ) [29, 30]. Были разработаны два метода переработки нефелиновых руд серной кислотой – это циклический метод и нециклический метод. Согласно циклическому методу, разложение нефелиновой руды проводится последовательно сначала разбавленным диоксидом серы, затем 100% диоксидом серы при $t=70-75^{\circ}\text{C}$ и соотношении жидкой к твёрдой фазе, равном 20:1. Согласно нециклическому методу, нефелиновые руды разлагаются разбавленным диоксидом серы с дальнейшей его регенерацией до 100%SO₂, при этом регенерированный диоксид серы также является одним из товарных продуктов данного метода. В данном процессе абсорбцию диоксида серы проводят при $t=20-25^{\circ}\text{C}$ в течение 15-20 часов в специальных аппаратах-абсорберах при соотношении жидкой и твёрдой фаз 14:1. В конечном итоге получают суспензию, которая направляется в коагулятор, в котором в течение 2-3 часов при $t=70^{\circ}\text{C}$ происходит полное осаждение кремнезёма. Далее кремнезём и осадок разделяют, при этом из осадка получают сульфаты калия и сульфаты натрия и основной сульфат алюминия.

В Кольском филиале АН СССР в 1960-х годах был проведён цикл исследований, посвящённый усовершенствованию метода переработки алюмосодержащих руд серной кислотой, разработанного ранее в НИИУФ [31]. Сульфатно-сульфитные растворы очищали от кремнезёма пропусканием продуктивных растворов через катионообменные мембраны. Данным методом кремнезём практически полностью отделялся от растворов в чистом виде. Но данный метод также имел ряд недостатков, среди которых основными были высокая энергозатратность процесса, сложности в проведении электродиализа из-за сложностей аппаратного оформления, поскольку получение глинозёма является крупнотоннажным производством, а используемая аппаратура для данного процесса являлась лабораторной аппаратурой и не соответствовала большим производствам.

Более существенные результаты при выделении кремнезёма из продуктивных растворов были получены при разработке методов переработки нефелиновых руд азотной и серной кислотами.

Как известно, сернокислотные методы в основном используются при переработке каолинов, глин, низкокачественных бокситных руд, золы, отходов обогащения углей и др. [32, 33]. Большой вклад в развитие серно- и азотнокислотных методов переработки алюмосодержащих руд внесли сотрудники Московского института стали и сплавов (МИСиС) и Института металлургии (ИМЕТ) им. А.А. Байкова АН СССР, в которых данными исследованиями занимались команды учёных под руководством А.И. Лайнера и Ю.А. Лайнера. По проведённому циклу исследований были разработаны и внедрены два варианта технологических схем, согласно которым было предложено комплексно перерабатывать нефелиновые Кольского месторождения [34-38].

Было предложено обрабатывать растворенные квасцы аммиачными растворами с целью выделять алюминий в виде гидроксида [39]. Но данные методы оказались не эффективными ввиду сложности выделения гель-осаждённого гидроксида алюминия из растворов и образования больших количеств маловостребованных побочных продуктов.

Известен метод получения глинозёма выделением его из сернокислых растворов в виде основных слабо растворимых солей с содержанием оксида алюминия примерно 30%, данный метод является перспективным для промышленных производств глинозёма. Кроме этого, имеется значительное количество методов, которые рекомендуют разложение алюмосодержащего сырья серной кислотой, эти методы, основанные на гидролитическом выделении из продуктивных растворов основных солей сульфата алюминия (искусственных алунитов), являются перспективными методами [40-52].

Известны методы, в которых при разложении алюмосодержащих руд, не содержащих щёлочи (например, каолины и глины), перед выделением глинозёма в продуктивные сернокислые растворы добавляют различные содержания сульфатов аммония, калия или натрия. Известен метод, разработанный польским про-

фессором Бретшнайдером и его командой [44-46], согласно которому предлагается осаждать из сернокислых растворов алюминий в виде аммонийных квасцов, смешивая сернокислые и оборотные растворы, в которых содержатся определённые содержания сульфата аммония. После разделения сернокислого раствора получают квасцы и маточный раствор, затем их разделяют и квасцы подвергают гидролизу в автоклаве при высоких температурах, после чего в осадок выпадают основные алюмоаммонийные соли. Известны методы [49, 50], в которых указанные выше сульфаты вводят из стехиометрического расчёта на каждый 1 моль по 3 моля Al_2O_3 , с образованием основных сернокислых алюминиевых солей.

В работах [48, 53] приводятся результаты исследований, проведённых под руководством А.К. Запольского и В.С. Сажина в Институте общей и неорганической химии (ИОНХ) в Украине, посвящённых исследованию физико-химических и технологических основ переработки различных алюмосодержащих руд серной кислотой. Указанные исследователи также разработали сернокислотный метод для переработки алунитовых руд, в котором помимо основного продукта - глинозёма, также возможно получать серную кислоту, сульфаты калия и другие востребованные соединения, кроме того, некоторые операции данного метода адаптированы для разложения нефелиновых руд. Сущностью данного метода является перекристаллизация алунитовых руд [54-56]. Согласно данному методу, производят термическую активацию алунитовых руд при $t=560-580^{\circ}C$, затем полученные обожжённые гранулы руды выщелачивают, раствор и нерастворимый осадок отделяют друг от друга, в полученный раствор добавляют стружку алюминия для восстановления ионов железа от Fe (III) до Fe (II), далее раствор подвергают в автоклаве процессу гидролиза при $t=200-230^{\circ}C$, при этом в осадок выпадает искусственный алунит. Кроме стружки из алюминия авторы [57] предлагают для восстановления Fe использовать бисульфит аммония, алунитовую дегидратированную руду [40] или диоксид серы [51]. Полученный искусственный алунит предлагается перерабатывать, учитывая его специфические физико-химические свойства, различными методами, которые разработаны непосредственно для переработки алунитовых руд.

Метод щелочной переработки алунитовых руд, разработанный в [58-62], заключается в способностях недегидратированных алунитов к растворению под воздействием растворов каустической соды. Затем полученный раствор, в составе которого находятся алюминаты и сульфаты щелочных металлов, отделяют от шлама, проводят процессы последовательно обескремнивания и карбонизации. Далее из раствора, содержащего сульфаты и карбонаты калия и натрия, выделяют гидроксид алюминия, каустируют известью, удаляют сульфаты кальция и упаривают. Растворы после отделения сульфатов и упаривая возвращают в процесс выщелачивания алунитовых руд.

В [58] авторами для переработки алунитовых руд разработан аммиачно-щелочной метод. Сущность данного метода заключается в том, что вначале алунитовая руда обжигается в аппаратах кипящего слоя в диапазоне температур от 560 до 580°C с получением дегидратированного продукта, который далее подвергается выщелачиванию раствором аммиака (4-5%). Нерастворимый остаток, в котором находятся гидроксид алюминия и различные примеси, и раствор, в котором содержится примерно 300 г/л сульфатов, разделяют друг от друга, затем раствор выпаривают и в остатке получают сульфаты калия, натрия и аммония. Авторами в работе [63] на базе НИИУФ предлагается метод по разделению сульфатов, который включает упаривание раствора с сульфатами калия, натрия и аммония и дальнейшей поэтапной кристаллизацией, в результате чего получают смесь сульфатов калия и натрия, а также чистый сульфат аммония и двойную сульфатную соль аммоний и калия.

Авторами [64] разработан и внедрён в производство на Гянджинском алюминиевом заводе в Азербайджане для переработки алунитовых руд восстановительно-щелочной метод.

В [65] авторы рассматривают перспективность применения для переработки алюмосодержащих руд азотнокислотные методы в нескольких вариантах.

Таким образом, при проведении анализа по различным методам переработки алюмосодержащих руд можно заключить, что необходимо увеличивать производство глинозёма для нужд алюминиевой промышленности, кроме того, необхо-

дим поиск путей повышения комплексности при переработке указанных руд, что возможно достичь дальнейшим усовершенствованием уже имеющихся технологий и методов, а также разработкой эффективных принципиально новых технологий, при использовании которых из указанных руд будут извлекаться максимальные содержания глинозёма и расширится ассортимент выпускаемых побочных востребованных продуктов, повысится качество данной продукции, а также снизится техногенная нагрузка на окружающую природную среду.

1.2. Сернокислотное разложение алюмосиликатных руд

Как известно, производство глинозёма (Al_2O_3) почти всегда базируется на использовании в основном бокситов, которые представляют собой высокосортное глинозёмное сырьё. Соответственно, постоянно увеличивающийся в настоящее время спрос на алюминиевое производство с получением различных соединений алюминия, которые находят применение в различных отраслях промышленного сектора страны, ставят перед исследователями важные задачи по поиску и внедрению в производство новых видов сырья с содержанием глинозёма с целью расширения сырьевой базы алюминиевой промышленности.

Данные виды сырья, хотя в их составе и содержатся низкие содержания глинозёмсодержащих компонентов, представляют интерес для исследователей и потребителей в связи с содержанием в них кроме глинозёма ряд других востребованных компонентов. Целесообразными для их переработки являются комплексные методы с целью получения различных продуктов – это, в первую очередь, глинозём, а также коагулянты для очистки вод от различных загрязнителей, жидкое стекло и множество других востребованных продуктов.

Исходя из выше изложенного, в данном подразделе рассматривается разложение алюмосодержащих низкокачественных руд – это нефелиновые сиениты, каолиновые глины, аргиллитовые, алунитовые руды и др. руды, серной кислотой.

1.2.1. Переработка нефелиновых сиенитов при помощи серной кислоты

Отмечается, что H_2SO_4 практически не вступает во взаимодействие с SiO_2 , поэтому из нефелиновых сиенитов возможно выделение кремнезёма на начальных стадиях технологических процессов, если выделение проводить разложением указанных руд сернокислотным методом. В Республике Таджикистан данные исследования были проведены при разложении нефелиновых сиенитов месторождения Турпи серной кислотой. Сущность данного разложения заключается в химическом обогащении этих руд, в технологической схеме данного процесса образующийся твёрдый диоксид кремния удаляют из процесса, а из продуктивных растворов далее выделяют такие ценные продукты, как оксиды железа, оксиды алюминия и другие продукты.

В работах [66-69] авторами рассматривается переработка нефелиновых руд месторождения Турпи Республики Таджикистан сернокислотным разложением.

Нефелиновые сиениты достаточно хорошо разлагаются серной кислотой уже при низких температурах, поэтому для их переработки рекомендован низкотемпературный спекательный метод, так как в составе нефелиновых сиенитов присутствуют высокие содержания минералов, которые трудно вскрываются серной кислотой – это альбит, микроклин и другие.

Серную кислоту для разложения нефелиновых сиенитов дозировали по образованию сульфатов – сульфатов Al, Fe, Na, Ca, K. Процесс спекания проводился в муфельной печи при определённых условиях и заданных параметрах длительности и температуры процесса. Полученный спёк измельчался до определённых размеров фракций и обрабатывался водой. В работах [66, 71] подробно описан данный процесс с определением оптимальных параметров переработки - определены диапазон температур, длительность обработки, концентрация H_2SO_4 и её дозирование, при которых достигаются максимальные извлечения из раствора оксиды – оксид железа, оксид алюминия, оксиды калия и натрия в раствор (рисунок 1.1).

Как показало изучение разложения нефелиновых сиенитов месторождения Турпи серной кислотой, для получения из этих руд данный метод не является эф-

фективным. Но, как показали авторы [71], получаемая при данной переработке смесь, в состав которой входят сульфаты железа и сульфаты алюминия, является эффективным коагулянт при очистке вод различного качества.

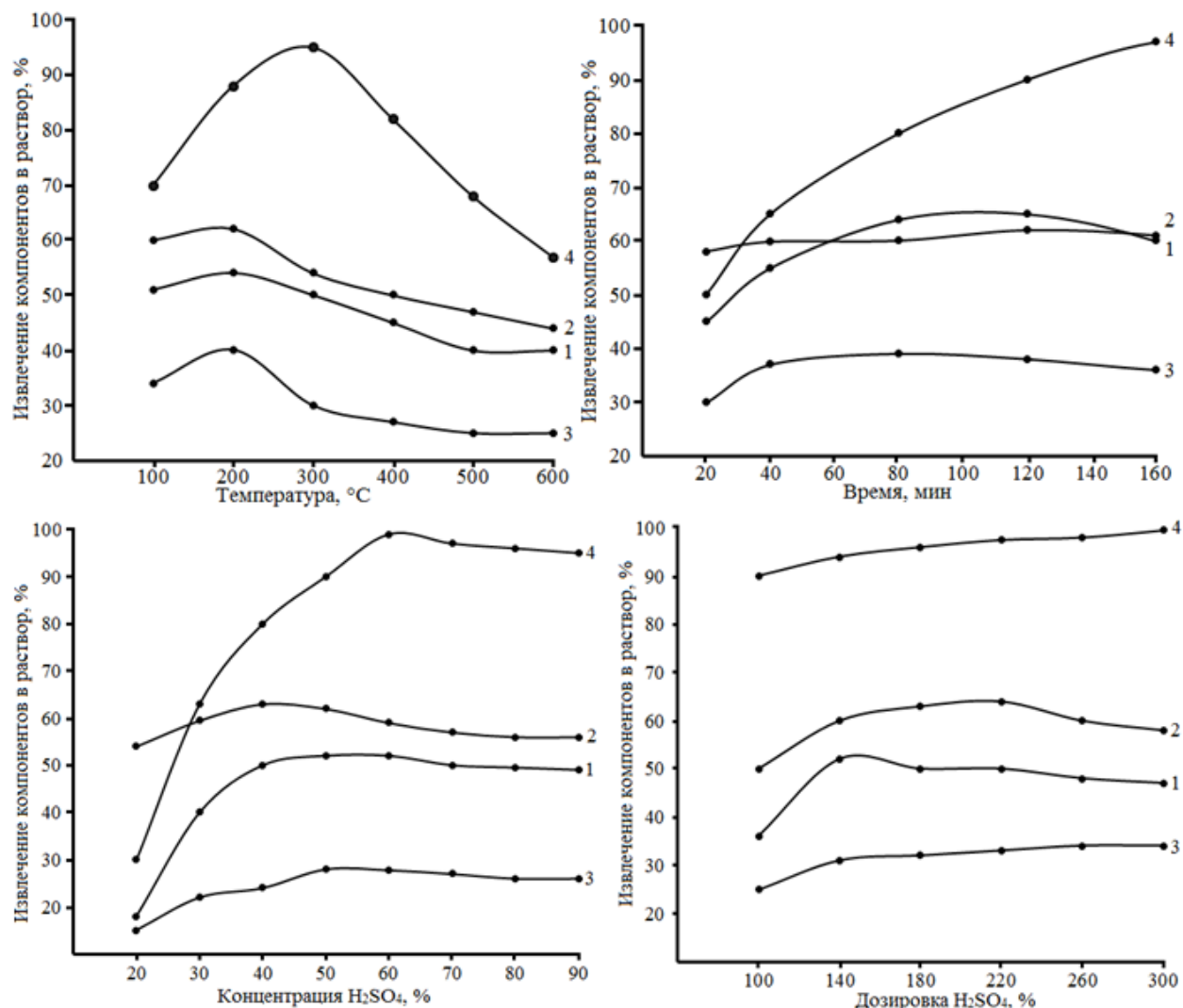


Рисунок 1.1. Влияние температуры (а), времени обработки (б), концентрации H_2SO_4 (в) и дозирования H_2SO_4 (г) на извлечение оксидов из нефелинового сиенита (1 - Al_2O_3 ; 2 - Na_2O ; 3 - K_2O ; 4 - Fe_2O_3).

Проводился ряд исследований [71, 72], посвящённый увеличению степеней извлечения оксидов из нефелиновых сиенитов при их разложении серной кислотой. Авторами был разработан и внедрён эффективный метод, основанный на вскрытии трудновскрываемых минералов, входящих в состав нефелиновых сиенитов, с дальнейшим спеканием нефелина с фтористым алюминием в среде сер-

ной кислоты в течение 2-3 часов при $t=100-300^{\circ}\text{C}$. Использование данного метода при разложении нефелиновых руд увеличивает степени извлечения из них глинозёма до 88-99% (при классических методах извлечение глинозёма составляет около 60-65%). Достоинством данного метода также можно назвать тот факт, что в процессе не используется дорогостоящий AlF_3 , который заменён на отходы хлорорганических производств, кроме того, серную кислоту в процессе можно использовать многократно, что существенно снижает себестоимость конечного продукта.

Кинетика сернокислотного разложения нефелиновых сиенитов подробно исследована в работах [69, 73].

1.2.2. Разложение сиаллитов серной кислотой

Как известно, сиаллитовые руды, являющиеся одними из основных типов каолинсодержащего сырья, в своём составе имеют значительные содержания железа, что затрудняет их использование для производства фаянсовых и фарфоровых изделий. Авторы [38, 72] подробно исследовали разложение сиаллитовых руд сернокислыми растворами и показали возможность выделения из указанных руд разнообразного спектра продуктов – это глинозём, как основной продукт, а также коагулянты и сырьё для фаянсово-фарфоровых производств.

При переработке сиаллитовых руд серной кислотой протекают экзотермические реакции, исходя из чего авторы [74, 75] рекомендуют предварительный нагрев H_2SO_4 , при этом также рекомендуют во избежание перегрева, разбрызгивания и вспенивания процесс проводить серной кислотой не горячей, а тёплой (то есть ниже температуры разложения).

Рисунок 1.2 характеризует зависимости степени извлечения компонентов сиаллита от технологических параметров. Как показали в [74, 75], для сиаллитовых руд при их разложении серной кислотой оптимальные параметры следующие: $t=98^{\circ}\text{C}$, время обработки сиаллита серной кислотой 2 часа, концентрация H_2SO_4 , фракции руды от 0,2 до 0,4 мм. При соблюдении данных параметров из сиаллитовых руд извлекается 97.8% Fe_2O_3 и 13.8% Al_2O_3 .

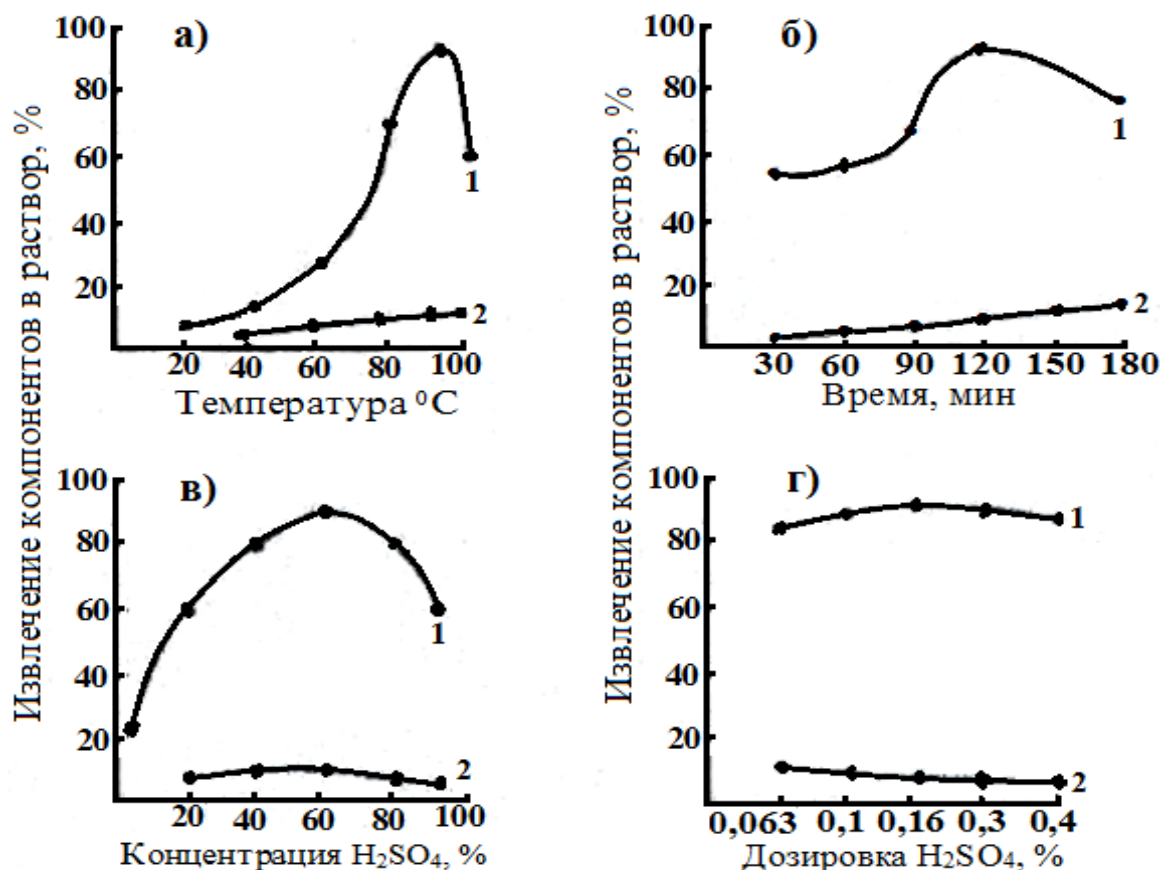


Рисунок 1.2. Влияние температуры (а), времени обработки (б), концентрации H_2SO_4 (в) и размера фракций руды (г) на извлечение оксидов из силлицистых руд (1 - Fe_2O_3 , 2 - Al_2O_3).

1.2.3. Разложение каолиновых глин и аргиллитовых руд серной кислотой

Авторы [77-83] подробно изучили переработку каолиновых глин и аргиллитовых руд с использованием серной кислоты. Изучены зависимости степени извлечения компонентов из указанных руд, предварительно обожжённых, от технологических параметров. Как показали в [79, 83], для указанных руд при их разложении серной кислотой учитывались следующие параметры: температура проведения разложения, время разложения, концентрация H_2SO_4 , полученные результаты данных исследований оформлены графически на рисунках 1.3-1.4.

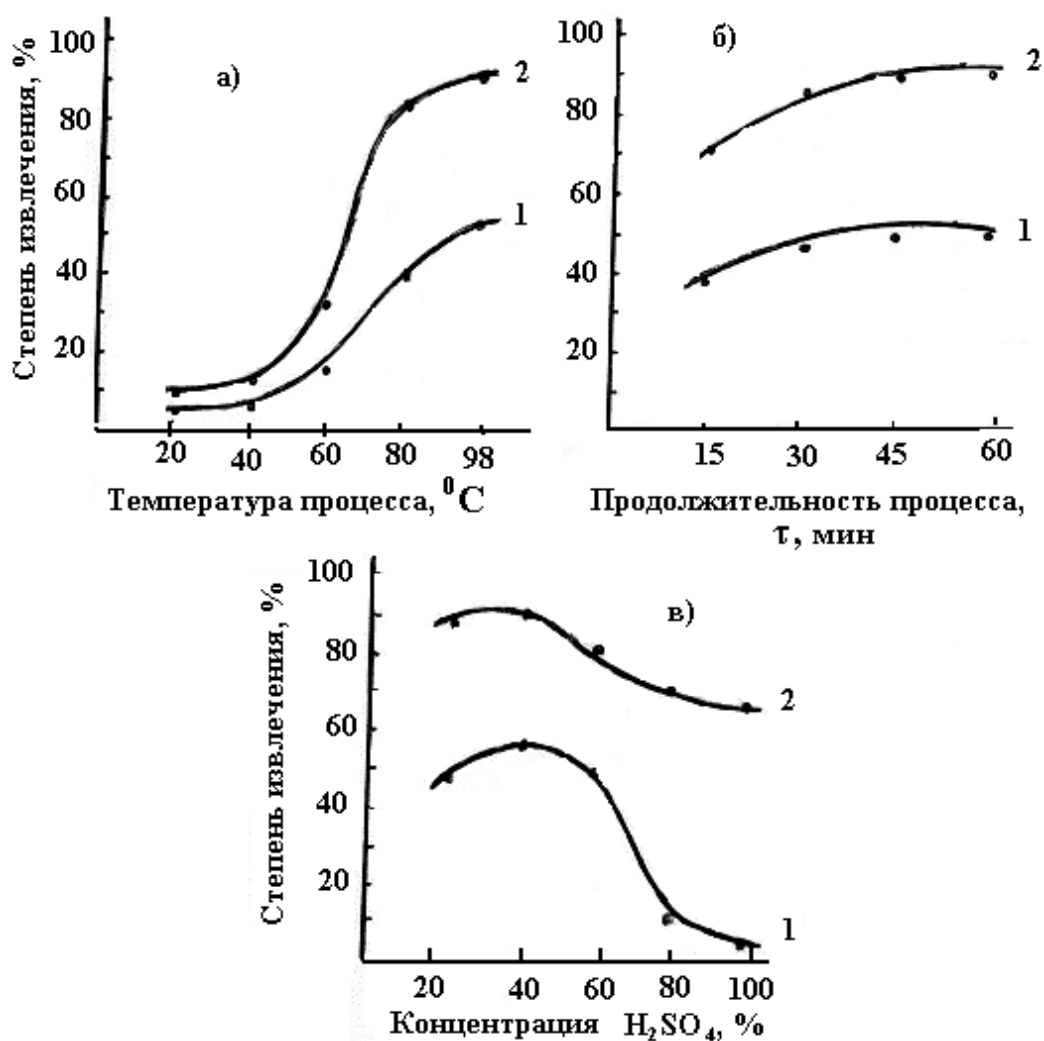


Рисунок 1.3. Влияние температуры (а), времени обработки (б), концентрации H_2SO_4 (в) на извлечение оксидов из аргиллитовых руд месторождения Зидды (1 - Al_2O_3 , 2 - Fe_2O_3).

Как видно из рисунков 1.3а, 1.4а, извлечение оксидов (Al_2O_3 и Fe_2O_3) из аргиллитовых руд месторождения Зидды при увеличении t в диапазоне 20-98°C также увеличивается, при этом для аргиллитовых руд Зидды максимальное извлечение достигается при $t=98^\circ\text{C}$ по оксиду алюминия – 56%, по оксиду железа – 92%, что видно из кривых 1 и 2, соответственно (рисунок 1.3а). Для аргиллитовых руд Чашма-Санг: при $t=98^\circ\text{C}$ по оксиду алюминия – 95%, по оксиду железа – 63%, что видно из кривых 1 и 2 рисунка 1.4а.

Как видно из рисунков 1.3б и 1.4б, на них приводятся результаты, характеризующие влияние времени кислотной обработки серной кислотой в диапазоне 15-60 минут на извлечение оксида алюминия и оксида железа из аргиллитовой

руды месторождений Зидды и Чашма-Санг. Данные исследования показали, что при увеличении обработки руды до 1 часа при $t=98^{\circ}\text{C}$ результаты следующие: для аргиллитовой руды месторождения Зидды - извлекается 45-56% оксида алюминия (кривые линии 1), оксида железа – 90-92% (кривые линии 2). Для аргиллитовой руды месторождения Чашма-Санг – извлекается 88-95% оксида алюминия (кривые линии 1), оксида железа – 58-63% (кривые линии 2).

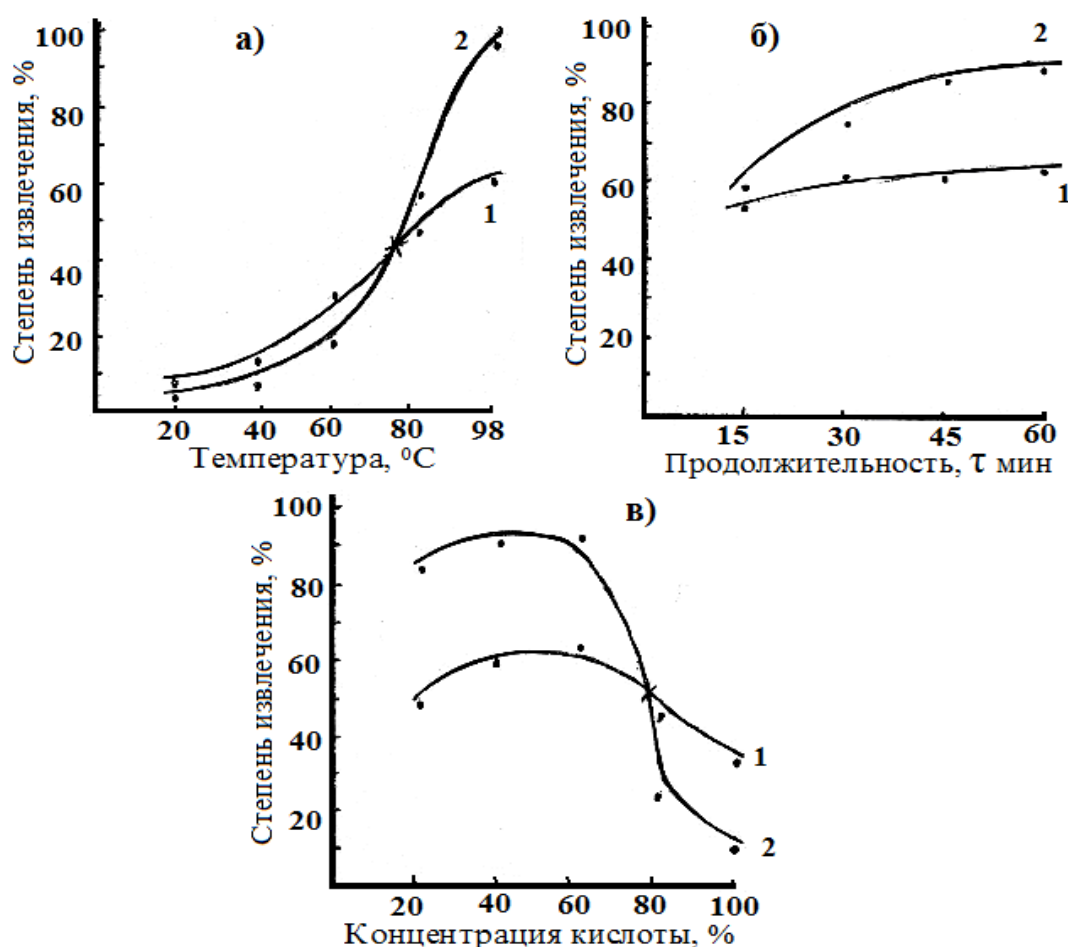


Рисунок 1.4. Влияние температуры (а), времени обработки (б), концентрации H_2SO_4 (в) на извлечение оксидов из аргиллитовых руд месторождения Чашма-Санг (1 - Al_2O_3 , 2 - Fe_2O_3).

Соответственно было исследовано влияние концентрации H_2SO_4 на процесс разложения указанных аргиллитовых руд. При исследовании меняли концентрацию серной кислоты в пределах 20-96.5%, const в данном исследовании принимались – $t=98^{\circ}\text{C}$ и время разложения серной кислотой руды – 1 час.

Для аргиллитовых руд также исследовано влияние концентрации H_2SO_4 на степени извлечения из них оксидов. Как видно из рисунков 1.3в, 1.4в, извлечение оксидов (Al_2O_3 и Fe_2O_3) из аргиллитовых руд месторождения Зидды при увеличении концентрации H_2SO_4 в диапазоне 20-40% также увеличивается, при этом для аргиллитовых руд Зидды максимальное извлечение достигается по оксиду алюминия – 46-56%, по оксиду железа – 90-92%, что видно из кривых 1 и 2, соответственно (рисунок 1.3в). Для аргиллитовых руд Чашма-Санг: по оксиду алюминия – 88-95%, по оксиду железа – 58-63%, что видно из кривых 1 и 2 рисунка 1.4в.

Для аргиллитовых руд Чашма-Санг в таблице 1.1 приведён их химический состав.

Таблица 1.1

Химический состав аргиллитовых руд месторождения Чашма-Санг

	Компоненты							
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	и пр.
Содержание, мас%	31,6	8,74	42,86	0,1	2,95	1,0	1,0	10,5

Кроме того, для различных руд месторождения Чашма-Санг, в частности, для каолиновых глин и зелёных глин определены их минералогические и химические характеристики, предложены и проверены на практике методы их переработки при помощи серной кислоты. Авторами в работах [76, 77] исследовано извлечение оксидов из каолиновых глин и зелёных глин в зависимости от различных параметров процесса их разложения. В частности, для каолиновых глин рекомендовано их разложение с предварительным обжигом в течение 1 часа при $t=500^\circ C$ с последующей обработкой H_2SO_4 в течение 1 часа при $t=98^\circ C$ и концентрации H_2SO_4 равной 40%, при соблюдении указанных условий достигаются максимальные извлечения по оксиду алюминия - 28%, по оксиду железа - 35%; при аналогичных параметрах разложения зелёной глины максимальные извлечения по оксиду алюминия равны 35%, по оксиду железа - 60%.

Авторами [77, 78] после выполнения данных исследований для переработки аргиллитовых руд месторождений Зидды и Чашма-Санг рекомендованы оптимальные параметры, а именно: обжиг при $t=500-600^{\circ}\text{C}$; кислотное разложение при $t=90-98^{\circ}\text{C}$; длительность обработки серной кислотой 1 час, концентрация H_2SO_4 не более 40-60%, размер фракций аргиллитовой руды не более 0,1 мм.

Д.Х. Мирзоев и др. в работах [80, 82] продолжил исследование аргиллитовых руд месторождения Зидды и изучил кинетические процессы, протекающие при разложении указанных руд. В частности, авторы вычислили энергию активации процесса разложения аргиллитовых руд, величина которой для оксида алюминия равна 39,57 кДж/моль, а для оксида железа - 45,65 кДж/моль. Рассчитанные величины энергии активации подтверждают, что процесс разложения проходит в области смешанных значений.

Также авторами [80] изучены кинетические процессы, протекающие при разложении аргиллитовых руд месторождения Чашма-Санг, вычислена энергия активации процесса разложения аргиллитовых руд, величина которой для оксида алюминия равна 48.987 кДж/моль, а для оксида железа – 33.65 кДж/моль. Рассчитанные величины энергии активации подтверждают, что процесс разложения проходит в области смешанных значений, близкой к области кинетических значений.

В [81] авторами предлагается разработанная технологическая схема для комплексного разложения аргиллитовых руд Зидды и Чашма-Санга, а также каолиновых глин Чашма-Санга с использованием серной кислоты. В данную схему включены следующие стадии: дробление указанных руд, разделение по фракциям с отбором фракций от 0.5 до 0.1 мм, обжиг при $t=500-600^{\circ}\text{C}$; обработка H_2SO_4 , разделение твёрдой и жидкой фаз, получение востребованных продуктов.

На основании полученных результатов авторы [84] предлагают схему по комплексному разложению аргиллитовых руд Чашма-Санг с использованием H_2SO_4 , которая схематически приводится на рисунке 1.5.



Рисунок 1.5. Схема для комплексного разложения аргиллитовых руд месторождения Чашма-Санг с использованием H_2SO_4 .

1.2.4. Разложение цеолитовых руд серной кислотой

М.А. Баротов и сотр. [84-86] изучили сернокислотное разложение цеолитов Таджикистана.

Цеолиты – основные составляющие минералы цеолитовых руд, в основном это каркасные кристаллические гидроалюмосиликаты. Химический состав цеолитов следующий: $\text{M}_{2/n} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (М – катион, $x \geq 2$, n – валентность катиона, y – количество молекул H_2O).

В составе цеолитовых руд содержится более 17% Al_2O_3 и до 5% Fe_2O_3 , поэтому представляет интерес разложение цеолитовых руд с использованием серной кислоты.

При переработке цеолитовых руд серной кислотой протекают экзотермические реакции, поэтому рекомендуется предварительный нагрев H_2SO_4 , при этом также рекомендуется во избежание перегрева, разбрызгивания и вспенивания процесс проводить серной кислотой не горячей, а тёплой (то есть ниже температуры разложения).

Изучены зависимости степени извлечения компонентов из цеолитовых руд от технологических параметров. Температуру процесса разложения варьировали в пределах 20-95°C. Показано увеличение степеней извлечения при увеличении t процесса, соответственно, по оксиду железа извлечение увеличивается в пределах 6.8-32.4%, по оксиду алюминия – в пределах 7.8-97.1%.

В данных исследованиях изучено влияние длительности обработки цеолитовых руд серной кислотой и показано, что при обработке указанных руд кислотой в течение 10 минут – 2 часов при $t=98^\circ\text{C}$ извлечение по Al_2O_3 увеличивается от 8.7 до 97.8%, соответственно, а по Fe_2O_3 - от 2.1% при $t=20^\circ\text{C}$ до 32.1% при $t=98^\circ\text{C}$.

Изучение влияния концентрации H_2SO_4 на разложение цеолитовых руд исследовали при варьировании концентрации в пределах 5-92% при const, принимаемых, как $t=95^\circ\text{C}$ и время разложения серной кислотой руды – 2 часа. Показано увеличение извлечения оксидов из состава цеолитовых руд при увеличении концентрации H_2SO_4 , так, при увеличении концентрации H_2SO_4 в пределах до 50-60% извлечение оксидов алюминия составляет 92,6-97,1%, а оксидов железа - 38,9-41,2%, что для рассматриваемых руд является максимальными извлечениями.

Соответственно, на основании проведённых опытов по разложению цеолитовых руд Республики Таджикистан при переработке их серной кислотой определены оптимальные параметры их разложения, а именно: разложение целитовой руды в течение 2 часов при $t=95^\circ\text{C}$, концентрация используемой серной кислоты в пределах от 50 до 60%, с соблюдением данных параметров из цеолитовых руд извлекается Al_2O_3 - 97,1%, Fe_2O_3 – 41,2% [87].

1.3. Солянокислотное разложение алюмосиликатных руд

1.3.1. Солянокислотное разложение нефелиновых сиенитов

Авторами [69, 73] изучены различные параметры, которые оказывают существенное влияние на разложение нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикистана, были изучены изменения t , длительности обработки соляной кислотой, а также концентрации соляной кислоты. Найдены оптимальные параметры

извлечения компонентов из руды. В трудах [88-90] показано, что для разложения нефелиновых руд Турпи с использованием HCl необходимо использовать в процессе разложения такие оптимальные параметры, как: разложение нефелинового сиенита при $t=98^{\circ}\text{C}$ в течение двух часов, диапазон концентрации HCl от 20 до 25% при её стехиометрическом количестве, размер фракций нефелиновой руды от 0,1 до 0,2 мм и не выше.

К. Рахимов и др. [87, 89, 91] изучили разложение отдельных минералов нефелиновых сиенитов соляной кислотой. Найдены оптимальные условия солянокислотного разложения минералов нефелиновых сиенитов: концентрация HCl 15-20%, $t=100^{\circ}\text{C}$, разложение в течение 2 часов, дозирование HCl с учётом присутствия в руде соединений алюминия и железа не выше 120-150% от стехиометрии.

1.3.2. Разложение каолиновых глин и сиаллитов соляной кислотой

Х.Э. Бобоев и др. [92-95] изучили солянокислотное разложение каолиновых глин и сиаллитов Таджикистана. Найдены оптимальные условия процесса солянокислотного разложения каолинового сырья (продолжительность 30 мин, $t=80-98^{\circ}\text{C}$, соляная кислота 20%). При указанных параметрах показано максимальное извлечение из каолиновых глин и сиаллитовых руд оксидов Al и Fe, в частности, для сиаллитовых руд определено извлечение 41.4% Al_2O_3 , 98.3% Fe_2O_3 ; для каолиновых глин данные показатели составили: 8.20% Al_2O_3 и 25.1% Fe_2O_3 .

Для сиаллитовых руд при их разложении соляной кислотой исследованы кинетические процессы, протекающие в температурном диапазоне от 20 до 100°C . Также для данного процесса разложения вычислено значение кажущейся энергии активации, величина которого равна 29.02 кДж/моль, то есть авторы [92] указывают на протекание данного разложения в диффузионной области значений.

В [93, 94] рассмотрели разложение сиаллитовых руд соляной кислотой с предварительным обжигом исходных сиаллитов и показали, что при обжиге руды при $t=550-600^{\circ}\text{C}$ в течение одного часа, t разложения, равной 98°C и разложении

20% HCl достигаются максимальные извлечения из указанной руды глинозёма - 84,07% и 94,94% Fe₂O₃.

Практически полное обезжелезивание сиаллитов Зиддинского месторождения осуществлялось при оптимальных параметрах термической обработки и кислотного разложения шлама (обжиг при $t=600^{\circ}\text{C}$, время обжига 1 час, обработка 15-20% соляной кислотой при $t=90-98^{\circ}\text{C}$), при соблюдении указанных условий степени извлечения Al₂O₃ и Fe₂O₃ достигают, соответственно, 99.9% и 69.9% [93, 95].

Проведена разработка экологически чистого и безотходного метода по обогащению каолиновой глины, на основании которого предлагается технологическая схема, согласно которой каолиновые глины и сиаллитовые руды перерабатываются комплексно [93].

1.3.3. Солянокислотное разложение цеолитов

Цеолитовые руды и их разложение соляной кислотой были изучены авторами в работах [84-86], которые также определили параметры, при которых происходит взаимодействие цеолитовых руд с HCl с максимальными выходами оксида алюминия и оксида железа.

Практически полное разложение цеолитовых руд осуществлялось при оптимальных параметрах кислотного разложения шлама (обжиг при $t=600-700^{\circ}\text{C}$, время обжига 2 ч, обработка 20% соляной кислотой при $t=95^{\circ}\text{C}$), при соблюдении указанных условий степени извлечения Al₂O₃ и Fe₂O₃ достигали, соответственно, 48.2 и 92.1% [84, 85].

Для цеолитовых руд при их разложении соляной кислотой исследованы кинетические процессы, протекающие в температурном диапазоне от 20 до 100°C. Также для данного процесса разложения вычислено значение кажущейся энергии активации, величина которого равна 42.4 кДж/моль, то есть авторы [86] указывают на протекание данного разложения в диффузионной области значений.

1.3.4. Разложение аргиллитовых руд соляной кислотой

В [83, 96, 97] авторами приводятся данные, характеризующие переработку аргиллитовых руд Зидды и Чашма-Санг при использовании соляной кислоты.

В [83, 96] рассмотрели разложение аргиллитовых руд соляной кислотой с предварительным обжигом исходных аргиллитовых руд и показали, что при обжиге руды при $t=400-600^{\circ}\text{C}$ достигаются максимальные извлечения из указанной руды глинозёма и Fe_2O_3 , но при дальнейшем увеличении t разложения процессы разложения значительно снижаются.

Изучена зависимость, характеризующая извлечение глинозёма и Fe_2O_3 из обожжённой пробы с размером частиц «-0.1 мм» от условий, при которых протекает процесс разложения (рисунок 1.6).

В частности, для аргиллитовых руд рекомендовано их разложение с предварительным обжигом в течение 1 часа при $t=600^{\circ}\text{C}$ с последующей обработкой 18-20% HCl в течение 1 часа при $t=95-98^{\circ}\text{C}$, размер фракций руды не более 0.1 мм, при соблюдении указанных условий достигаются максимальные извлечения по оксиду алюминия и по оксиду железа [84, 97, 98].

Как показали [84, 97], при разложении аргиллитовой руды с использованием HCl , помимо оксидов алюминия и оксидов железа, в продуктивных растворах находятся также различные хлориды – это хлориды Al , Fe , Na , K . Осадок представляет собой в основном оксид кремния - SiO_2 , в комплексном методе переработки аргиллитовых руд его можно направлять, как составной элемент строительных материалов. Продуктивные растворы, имеющие в своём составе в основном хлориды алюминия и хлориды железа, а также незначительные содержания хлоридов калия и хлоридов натрия, рекомендовано направлять на получение из них коагулянта, или направить на получение глинозёма по способу Байера.

Проведена разработка безотходного метода по переработке аргиллитовых руд, на основании которого предлагается технологическая схема, согласно которой аргиллитовые руды перерабатываются комплексно (рисунок 1.7).

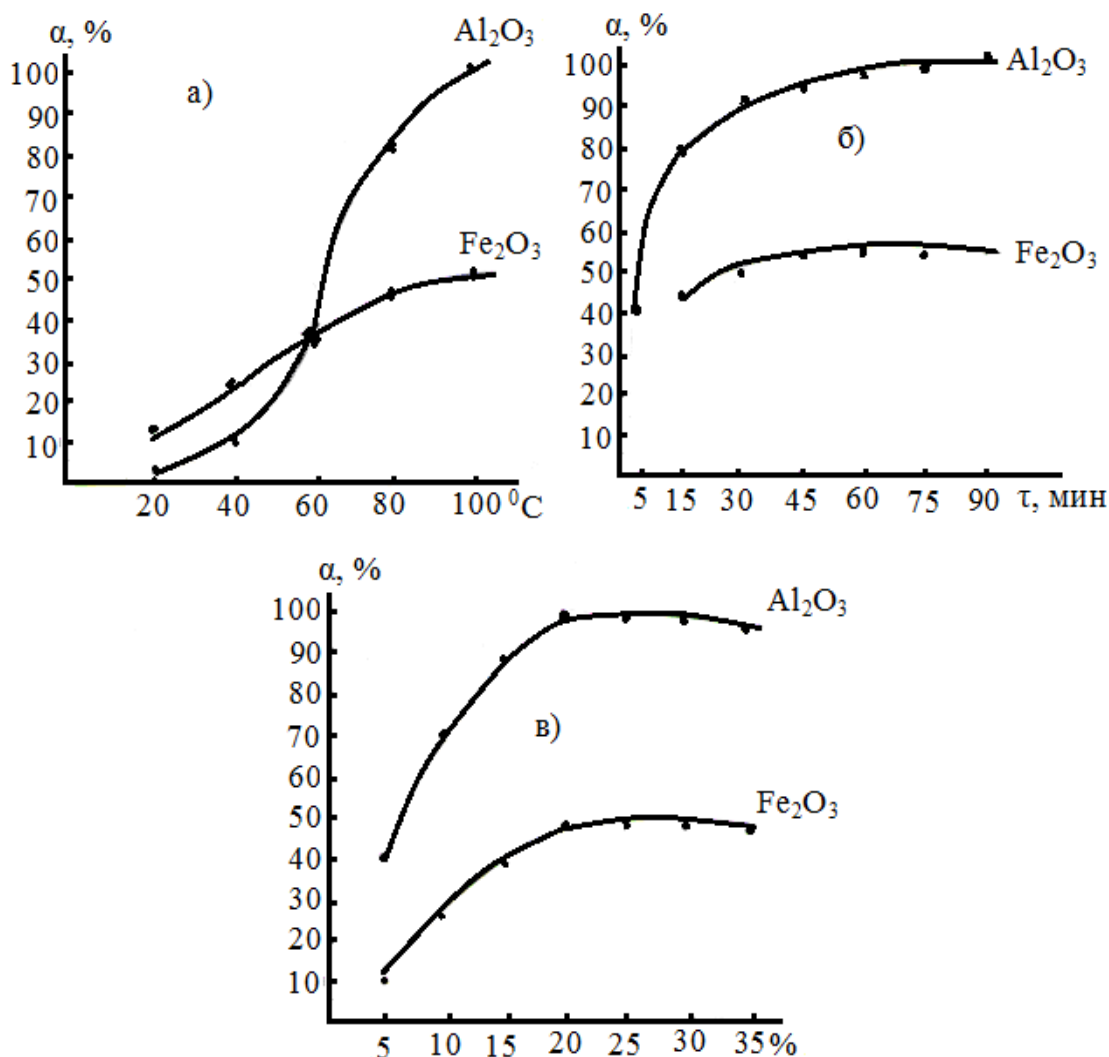


Рисунок 1.6. Влияние температуры (а), времени обработки (б), концентрации HCl (в) на извлечение оксидов из аргиллитовых руд месторождения Чашма-Санг

Также авторами [109] изучены кинетические процессы, протекающие при разложении аргиллитовых руд месторождения Чашма-Санг с использованием в процессе разложения соляной кислоты. Вычисление энергии активации процесса разложения аргиллитовых руд (E) проводили графическим методом согласно уравнению Аррениуса, величина (E) для оксида алюминия равна 41.32 кДж/моль, а для оксида железа – 21.33 кДж/моль. Рассчитанные величины энергии активации подтверждают, что процесс разложения с выделением Al_2O_3 проходит в смешанной области протекания реакции, которая близка к кинетической области, а

процесс разложения с выделением Fe_2O_3 – в диффузионной области протекания реакции.

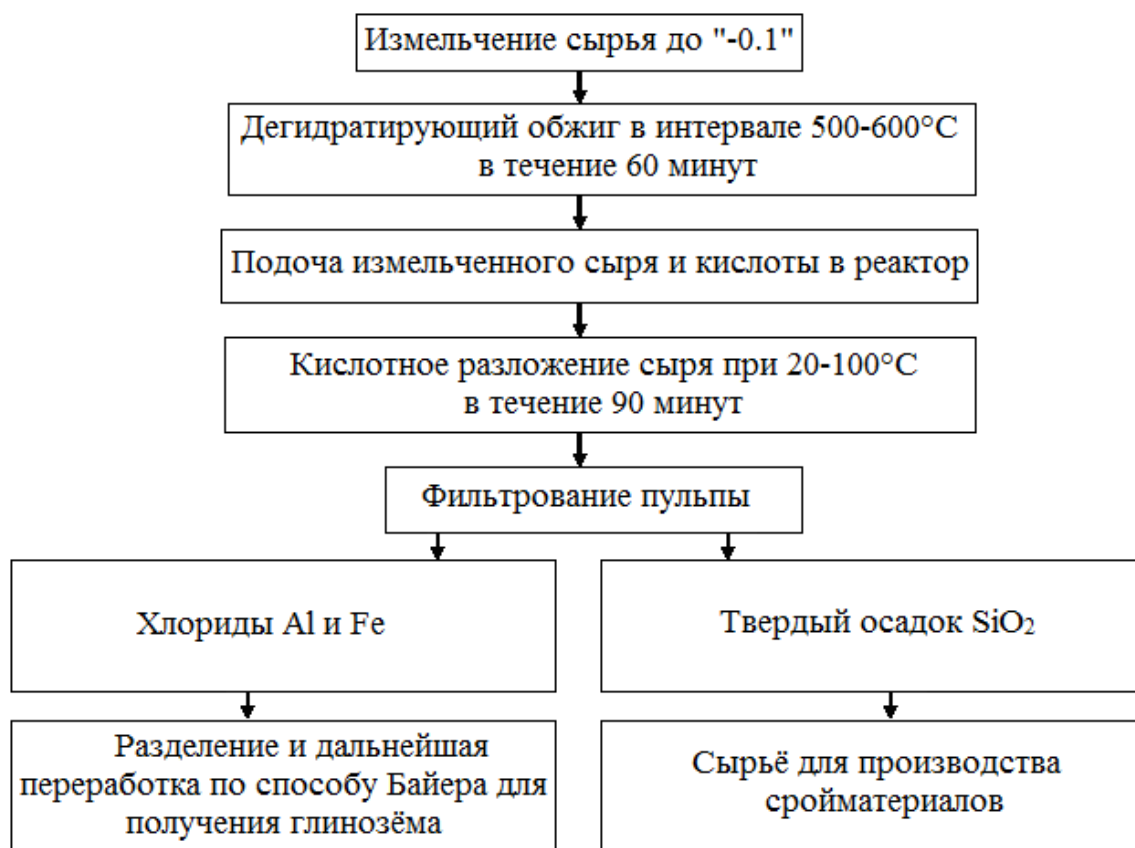


Рисунок 1.7. Схема для комплексного разложения аргиллитовых руд месторождения Чашма-Санг с использованием HCl .

1.4. Разложение алюмосиликатных руд азотной кислотой

1.4.1. Разложение нефелиновых сиенитов азотной кислотой

Согласно работ [97, 98], в них авторами исследовались процессы разложения алюмосодержащих руд - нефелиновых сиенитов с использованием азотной кислоты. Использование HNO_3 для переработки данных руд выгодно тем, что при разложении помимо основного продукта – глинозёма происходит образование различных нитратных соединений, в частности, это образование нитратов щелочных и щёлочноземельных металлов, использующихся после отделения от раствора, как минеральные нитратные удобрения, широко востребованные в народно-хозяйственном комплексе страны.

Подробно изучена переработка нефелиновых сиенитов с использованием HNO_3 . Изучены зависимости степеней извлечения компонентов (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO) из указанных руд от технологических параметров процессов разложения. Как видно из рисунка 1.8а, на нём приводятся результаты изучения влияния такого технологического параметра, как концентрация HNO_3 , и изменение её на процесс разложения указанной руды.

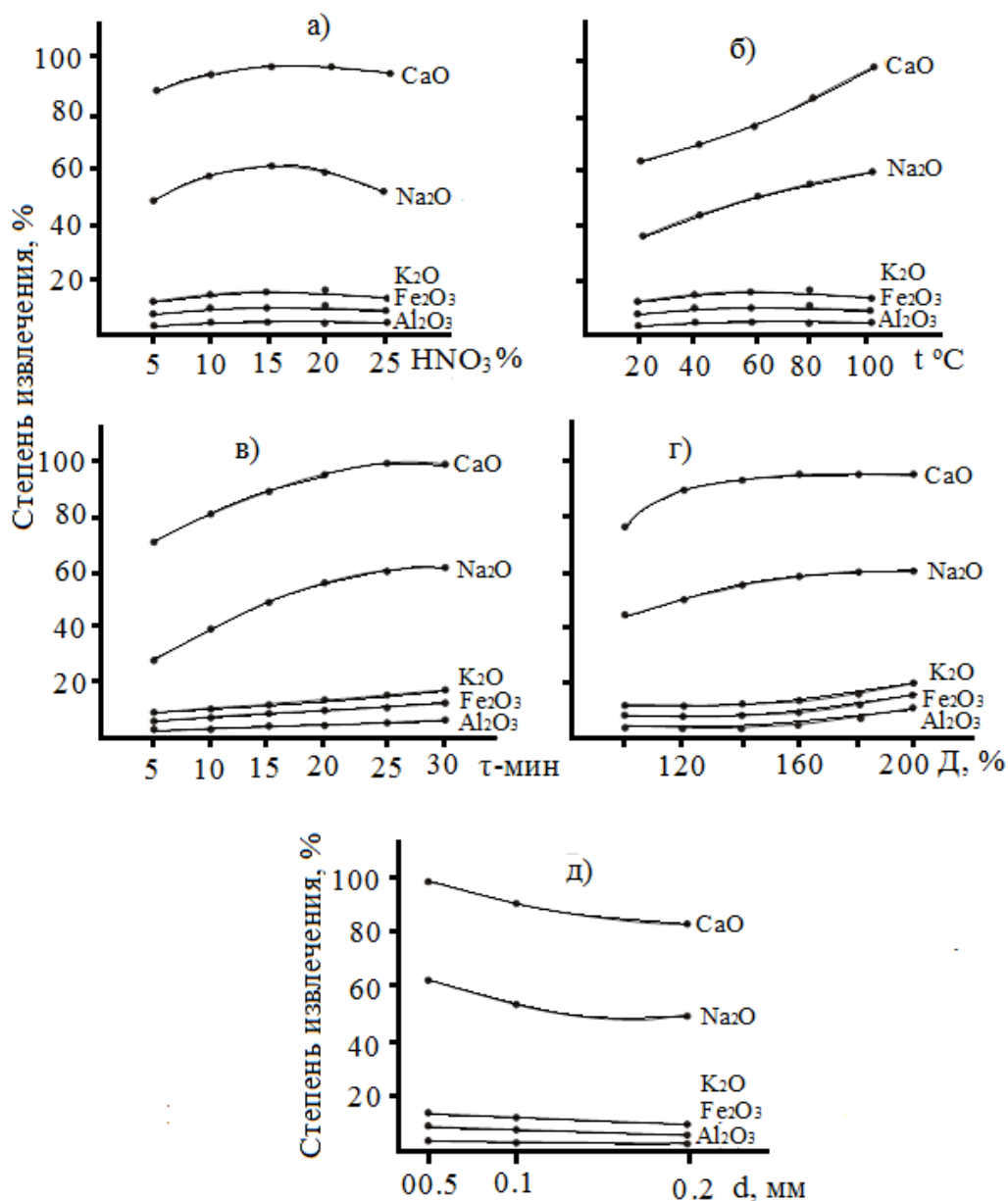


Рисунок 1.8. Зависимость степени извлечения компонентов состава сырья при азотнокислотной обработке от концентрации (а), температуры (б), длительности процесса обработки (в), дозировки (г), крупности частиц исходной руды (д).

Как видно из рисунка 1.8б, извлечение оксидов Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO из нефелиновых сиенитов при увеличении такого важного технологического параметра, как температура, также увеличивается. При увеличении $t=100^\circ C$ для процесса показано, что максимальные извлечения приходятся на Na_2O (60.1%) и CaO (98.5%), для алюминия характерно самое низкое извлечение (4.9%), несколько выше извлечение для оксида железа, которое равно 9.8%. Для K_2O при температуре, равной $100^\circ C$, извлечение его из состава нефелинового сиенита равно 19.2%, то есть также низкое. Причём отмечается, что если проводить извлечение при комнатной температуре и температуре, равной $100^\circ C$, то величины извлечения всех рассматриваемых оксидов из нефелиновых сиенитов практически не отличаются, и разница между ними составляет не более 3.0%.

Важное значение для извлечения различных составляющих из руд, в частности, из нефелиновых сиенитов, имеет такой технологический фактор, как время обработки руды азотной кислотой (рисунок 1.8в). В частности, для сравнения степеней выделения компонентов нефелиновые сиениты обрабатывали кислотой в течение 5 минут и 0.5 часа. Соответственно, для оксидов Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO при обработке руды в течение 5 минут HNO_3 извлечение их составило: 8.0; 13.0; 28.9; 10.0 и 70.2%, при обработке азотной кислотой в течение 0.5 часа для указанных оксидов, соответственно, 9.0; 15.0; 61.1; 21.0 и 100%, то есть можно увидеть, что кроме оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 остальные оксиды значительно увеличивают своё извлечение при переработке нефелинового сиенита в течение 0.5 часа.

Важное значение для извлечения различных составляющих из нефелиновых сиенитов также имеет такой технологический фактор, как дозирование HNO_3 , результаты данного исследования приведены на рисунке 1.8г.

Const в данном процессе являлись такие технологические параметры, как $t=100^\circ C$ в течение 0.5 часа, концентрация HNO_3 15%, размеры фракций руды 0.1 мм и менее.

Дозирование кислоты, как один из основных технологических параметров, является важным в процессе разложения руд кислотами, который позволяет более

полно извлекать из руды щелочные компоненты. Соответственно, если в процессе разложения кислоты недостаточно, то при этом из состава руды извлекаются не полные количества щелочных и щёлочноземельных металлов, если в процессе разложения кислота присутствует в избыточном количестве, то при этом кроме извлечения нитратных соединений - NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ происходит извлечение нежелательных примесей – нитратов алюминия и железа, загрязняющих азотнокислые соли калия и натрия, которые используются, как нитратные удобрения.

Также важным технологическим фактором, оказывающим влияние на извлечение различных составляющих из нефелиновых сиенитов, является размеры фракций руды (рисунок 1.8д). Степени извлечения компонентов сравнивались при двух показателях размеров фракций – при 0.05 мм и 0.2 мм. Как показано на рисунке 1.8д, наиболее подходящей фракцией для руды является размеры 0.05 мм, так как в этом случае из руды извлекается, например, 62% Na_2O , а при размерах фракций 0.2 мм – извлечение Na_2O составляет 51%, такая же динамика характерна и для других извлекаемых оксидов, исключение составляют только оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 , извлечение которых практически не зависит от размера фракций руды, изменяясь лишь в пределах не более 4.0% [99].

1.4.2. Разложение каолиновых глин азотной кислотой

Также изучался процесс разложения каолиновых глин Чашма-Санг с использованием HNO_3 [96, 99-100].

Изучены зависимости степеней извлечения компонентов из каолиновых глин после их предварительного обжига от технологических параметров – t процесса разложения, времени обработки кислотой, концентрации HNO_3 .

Как видно из рисунка 1.9а, извлечение оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 из состава каолиновых глин при увеличении такого важного технологического параметра, как температура, также увеличивается. Данная серия опытов проводилась при варьировании температуры в пределах 20-98°C. Const в данном процессе являлись такие технологические параметры, как время обработки кислотой 1 ч, концентрация HNO_3 40-45%, дозирование HNO_3 - 100% от стехиометрического соотношения.

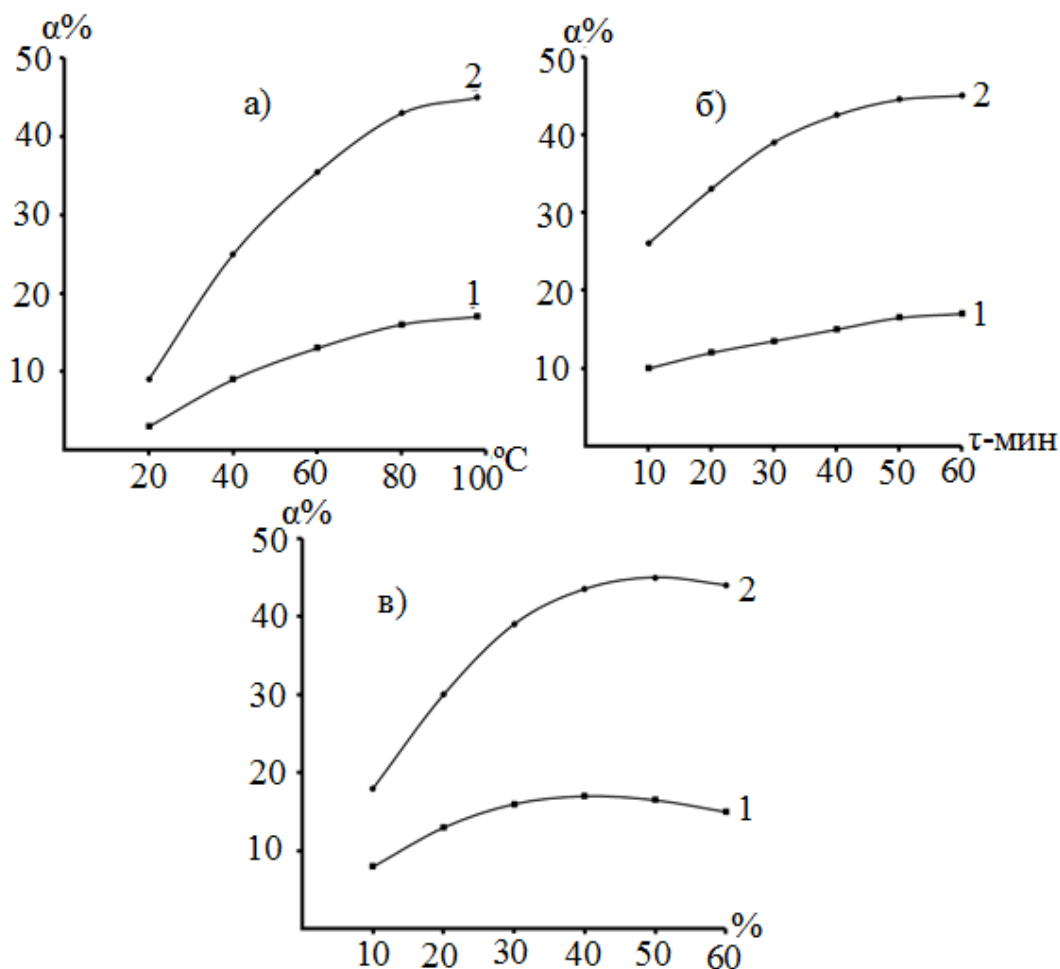


Рисунок 1.9. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 (1) и Fe_2O_3 (2) в раствор от: температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации HNO_3 (в) при азотнокислотном разложении каолиновых глин месторождения Чашма-Санг

Важное значение для извлечения различных составляющих из каолиновой глины имеет такой технологический фактор, как время обработки руды азотной кислотой (рисунок 1.9б). В частности, для сравнения степеней выделения компонентов каолиновую глину обрабатывали кислотой в течение 10 минут и 1 часа. Соответственно, при обработке каолиновой глины в течение 10 минут HNO_3 извлечение для оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 составило: 10% и 26%, соответственно, при обработке азотной кислотой в течение 1 часа для указанных оксидов, соответственно, 17% и 45%, то есть можно увидеть, что оксиды Al_2O_3 и Fe_2O_3 значительно увеличивают своё извлечение при переработке каолиновой глины в течение 1 часа. Как показало дальнейшее увеличение времени обработки, максимальным

временем обработки для каолиновой глины является переработка в течение 1 часа.

Как видно из рисунка 1.9в, на нём приводятся результаты изучения влияния такого технологического параметра, как концентрация HNO_3 , и влияние её на процесс разложения указанной руды. Концентрация HNO_3 варьировалась в пределах 10-60%. Const в данном процессе являлись такие технологические параметры, $t=98^\circ\text{C}$, время обработки кислотой 1 ч. Показано, что в интервале концентраций HNO_3 30-45% наблюдаются максимальные извлечения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 , составившие, соответственно, 16 и 45%. При этом показано, что при увеличении концентрации HNO_3 выше 45% извлечение оксидов не увеличивается, происходит снижение степеней их извлечения.

Соответственно, на основании проведённых опытов по разложению каолиновой глины при переработке её азотной кислотой определены оптимальные параметры её разложения, а именно: разложение каолиновой глины в течение 1 ч при $t=98^\circ\text{C}$, концентрация используемой азотной кислоты в пределах от 40 до 45%, размер фракций руды 0.1 мм [96, 100].

1.4.3. Азотнокислотное разложение аргиллитовых руд

В работах [97, 101, 103-108] исследовано разложение аргиллитовых руд и каолиновых глин азотной кислотой. Найдены оптимальные условия данного разложения руд.

Подробно изучена переработка аргиллитовых руд с использованием HNO_3 с изучением зависимости степеней извлечения компонентов (Al_2O_3 , Fe_2O_3) из указанных руд от технологических параметров процессов разложения.

Как видно из рисунка 1.10а, извлечение оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 из аргиллитовой руды с использованием HNO_3 при увеличении такого важного технологического параметра, как температура, также увеличивается. При увеличении $t=98^\circ\text{C}$ для процесса показано, что максимальные извлечения по Al_2O_3 составляют 97%, по Fe_2O_3 – 66.5%.

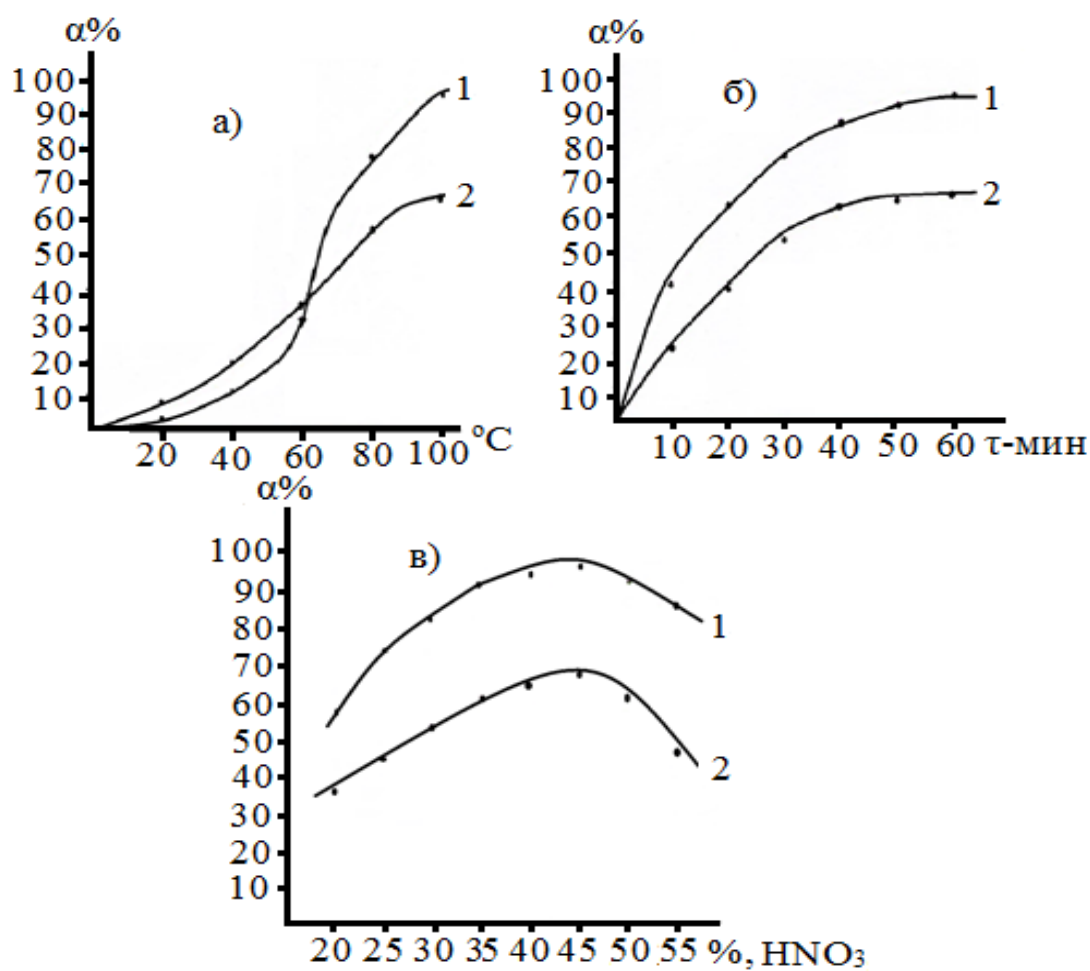


Рисунок 1.10. Влияние t процесса (а), времени обработки кислотой (б), концентрации HNO_3 (в) на извлечение оксидов из аргиллитовой руды при разложении её азотной кислотой.

Из рисунка 1.10б видно, что извлечение оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 из аргиллитовой руды с использованием HNO_3 при увеличении технологического параметра – времени разложения кислотой также увеличивается. Данный параметр варьировали в пределах от 10 мин до 1 ч и показано, что степени извлечения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 достигают максимальных величин при времени обработки 1 ч, концентрации HNO_3 , равной 45%.

Из рисунка 1.10в видно, что извлечение оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 из аргиллитовой руды с использованием HNO_3 при увеличении технологического параметра – концентрации азотной кислоты также увеличивается. Данный параметр варьировали в пределах от 20 до 60.5% и показано, что степени извлечения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 достигают максимальных величин, составляя, соответственно, 97 и

66.5% при концентрации HNO_3 , равной 45%. Const в данном процессе являлись такие технологические параметры, как $t=98^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

Соответственно, на основании проведённых опытов по разложению аргиллитовой руды Чашма-Санг при переработке её азотной кислотой определены оптимальные параметры её разложения, а именно: предварительный обжиг при $t=500-550^\circ\text{C}$, разложение аргиллитовой руды в течение 1 ч при $t=98^\circ\text{C}$, концентрация используемой азотной кислоты в пределах 45%, размер фракций руды 0.1 мм [103-109].

1.5. Разложение алюмосиликатных руд фосфорной кислотой

1.5.1. Разложение аргиллитовых руд фосфорной кислотой

Авторы [110-114] изучали разложение аргиллитовых руд Чашма-Санг Республики Таджикистан, в частности, их разложение фосфорной кислотой, с определением основных технологических и физико-химических параметров, чтобы определить те параметры, при которых из аргиллитовой руды будут извлекаться максимальные содержания глинозёма и других востребованных продуктов. Были исследованы t разложения, время, необходимое для разложения руды H_3PO_4 , а также концентрация H_3PO_4 , при которых будут достигаться максимальные извлечения составляющих руду продуктов (рисунок 1.11).

После проведения серии опытов по разложению аргиллитовой руды с использованием H_3PO_4 , в работах [109-111] обсуждаются и предлагаются наиболее оптимальные параметры, при которых извлечение оксидов и глинозёма из аргиллитовой руды с использованием H_3PO_4 будет максимальным. Авторы предлагают для разложения следующие параметры: предварительный обжиг руды при $t=550-600^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, разложение руды 30% H_3PO_4 при $t=95-98^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, размеры фракций руды не более 0.1 мм. Данные технологические параметры позволили авторам извлекать максимальные содержания Al_2O_3 и Fe_2O_3 , составившие, соответственно, 92 и 48%.

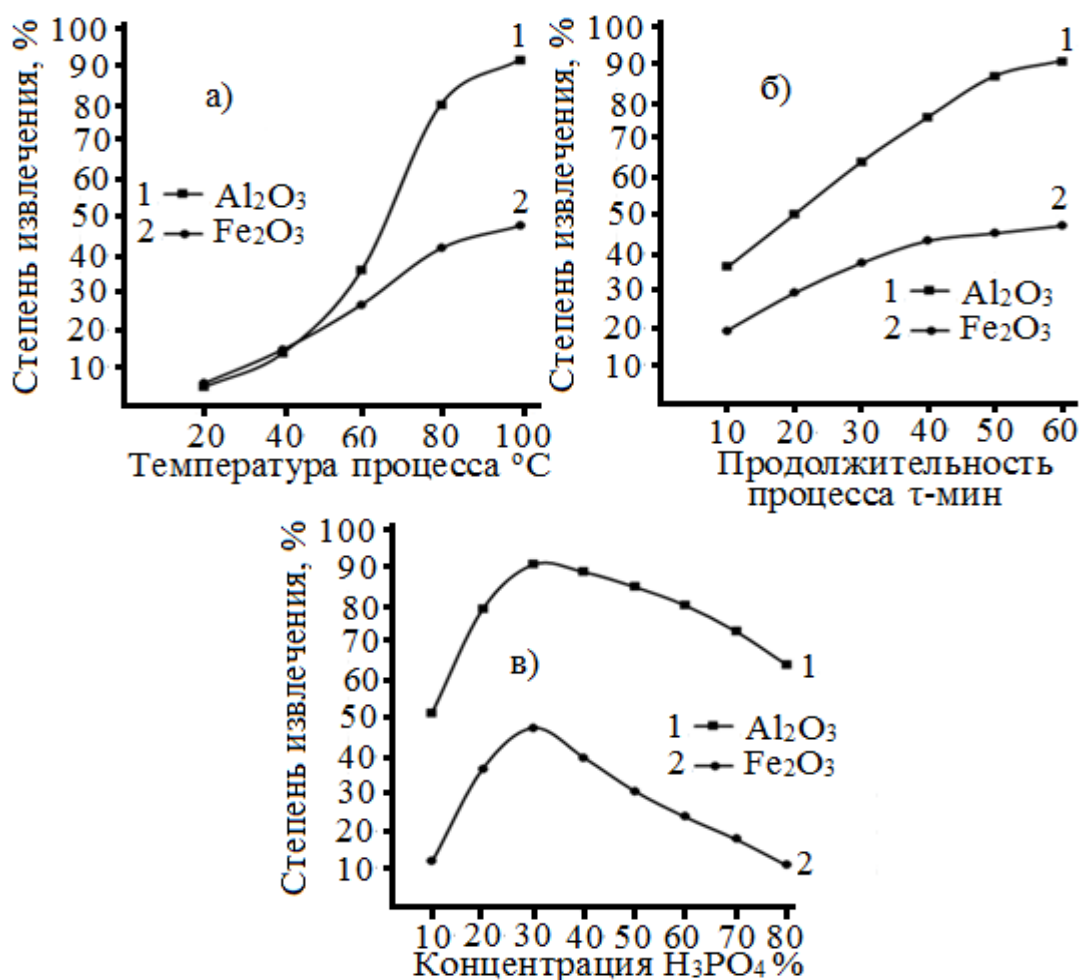


Рисунок 1.11. Влияние t процесса (а), времени обработки кислотой (б), концентрации H_3PO_4 (в) на извлечение оксидов из аргиллитовой руды при разложении её фосфорной кислотой.

Для процесса разложения аргиллитовой руды с использованием фосфорной кислоты изучены также кинетические процессы, протекающие при указанном разложении. Кинетические процессы, протекающие при указанном разложении аргиллитовой руды Чашма-Санг, были исследованы на основании кинетических кривых, которые строились непосредственно для данного процесса и приведены на рисунке 1.12. Характер кинетических кривых на рисунке 1.12 подтверждает технологические параметры, ранее определённые опытным путём и можно утверждать на основании этих кривых, что из аргиллитовой руды при её обработке фосфорной кислотой при $t=98^\circ\text{C}$ максимальное извлечение Al_2O_3 составляет 90-92% в течение 1 ч. Однако, как видно из рисунка 1.12 и подтверждено опыт-

ным путём, при снижении t процесса до 70-80°C извлечение оксида алюминия также снижается, составляя при этом величины в пределах 75-79%.

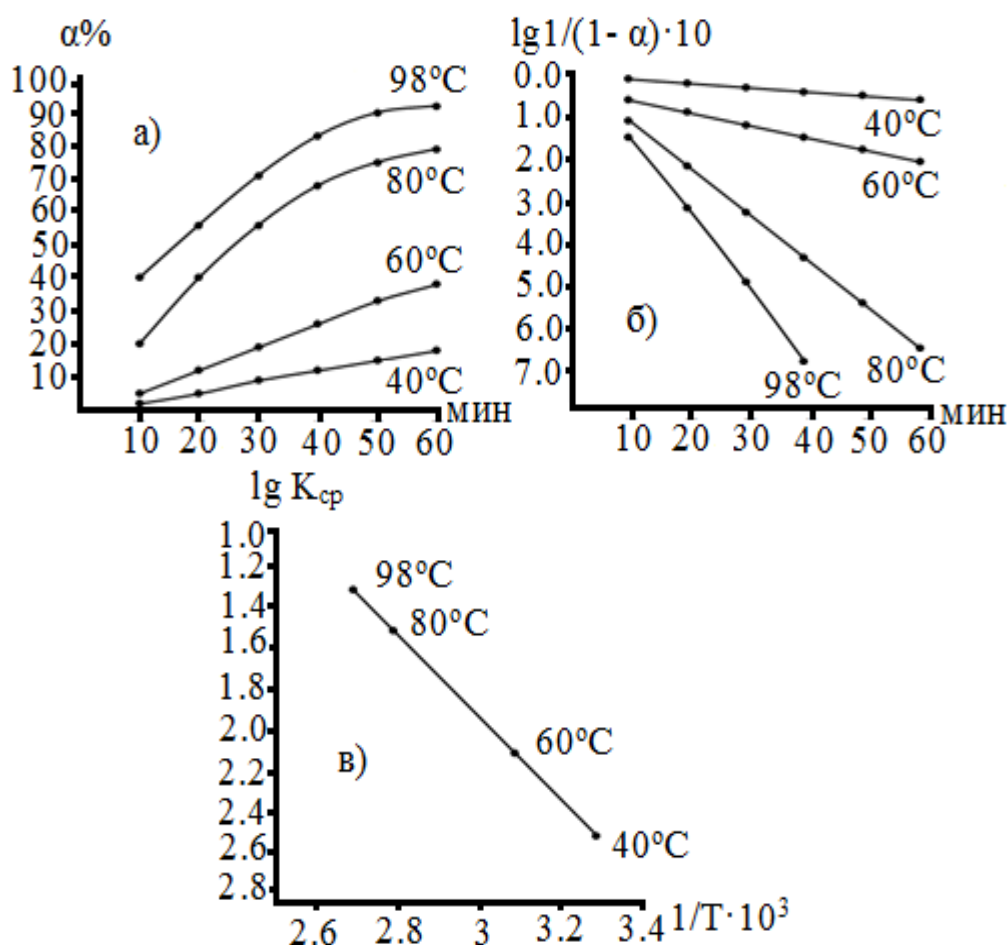


Рисунок 1.12. Влияние времени обработки (а), значений $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени обработки (б) и изменений $\lg K_{cp}$ (в) на извлечение оксида алюминия при переработке аргиллитовой руды Чашма-Санг 30% H_3PO_4 .

Как можно увидеть из рисунка 1.12б, на нём графически приводится изменение значений $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени обработки аргиллитовой руды. Прямые линии на графике имеют отрицательный наклон в 30-35°.

Рисунок 1.12в представляет собой влияние обратной абсолютной t от величины $\lg K_{cp}$. Соответственно, константы скоростей от температуры процессов для данного разложения аргиллитовой руды с использованием фосфорной кислоты подчиняются закону, который впервые открыл С. Аррениус.

Для исследуемого процесса разложения аргиллитовой руды с использованием H_3PO_4 с выделением оксида алюминия рассчитана величина энергии активации указанного процесса разложения, которая была равна 34,50 кДж/моль, вычисление которой было осуществлено на основании построения кинетических кривых процесса. Рассчитанные величины энергии активации подтверждают, что процесс разложения проходит в кинетической области, ближе к смешанной области процесса.

Соответственно, в текущем подразделе приводятся результаты по исследованию кинетических процессов, которые проходят при разложении аргиллитовой руды при её разложении H_3PO_4 , и определению оптимальных параметров, при которых из указанной руды извлекается максимальное содержание Al_2O_3 . Полученные экспериментальные данные полностью согласуются с данными работы [112] по исследованию кинетических процессов, подтверждается протекание фосфорнокислотного разложения аргиллитовой руды в кинетической области, что подтверждено вычисленным значением энергии активации для процесса.

Также для процесса разложения аргиллитовой руды с использованием H_3PO_4 проведена разработка комплексной схемы протекания данного процесса, которая отражена в [108-109]. Схема включает такие стадии, как дробление исходной руды; отделение на ситах фракций руды менее 0.1 мм; предварительная термообработка подготовленной размолотой руды в течение 1 ч в температурном диапазоне от 550 до 600°C; введение в аргиллитовую руду фосфорной кислоты в реакторе; кислотное разложение руды в реакторе в течение 1 ч в температурном диапазоне от 20 до 100°C; разделение в пульпе твёрдой и жидкой фазы при помощи фильтрования; получение востребованных целевых и дополнительных продуктов.

Соответственно, данный процесс разложения аргиллитовой руды с использованием фосфорной кислоты позволяет кроме извлечения целевого продукта – глинозёма - также селективно выделить ряд востребованных дополнительных продуктов, в частности, получить ряд солей фосфорной кислоты.

1.6. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы

Настоящая работа является частью исследований по кислотной переработке алюмосодержащих руд Таджикистана, которые проводятся в Институте химии им.В.И.Никитина НАН Таджикистана. Как видно из литературного обзора, изучены физико-химические свойства нефелиновых сиенитов, сиаллитов, каолиновых глин и аргиллитов различных месторождений Таджикистана.

Введение в переработку различных видов алюминиевых руд с различными содержаниями глинозёма позволит значительному расширению сырьевой базы народно-хозяйственного комплекса страны, а именно – в данном сырье нуждаются, как алюминиевая, так и химическая и фаянсово-фарфоровая промышленности. Такие виды сырья широко распространены в Республике Таджикистан, они представлены повсеместно в месторождениях страны – это нефелиновые руды, каолиновые глины, аргиллитовые и алунитовые руды, бокситовые и бентонитовые руды и ряд других. Указанные руды являются перспективными для их переработки комплексными методами, потому что хотя в них содержатся незначительные содержания оксида алюминия, тем не менее в их составе присутствует целый спектр других востребованных продуктов.

В данной работе приводятся результаты изучения процессов, которые происходят при разложении алюминиевых руд - это нефелиновые руды, каолиновые глины, аргиллитовые и алунитовые руды, бокситовые и бентонитовые руды смесью минеральных кислот и методов активации сырья с последующей кислотной переработкой.

Учитывая важность соединений алюминия и железа для страны, представляется целесообразным рассмотреть комплексное использование алюмосиликатных руд кислотными методами.

Исходя из этого, основными задачами постановки работ являются:

- изучение и уточнение химико-минералогического состава алюмосиликатных руд (нефелиновых сиенитов, аргиллитов и каолиновых глин) месторождений Таджикистана;

- изучение разложения нефелиновых сиенитов, аргиллитов и каолиновых глин минеральными кислотами с предварительной активацией NaOH и смесью минеральных кислот;
- изучение поведения сырья при обжиге высокими температурами;
- изучение влияния обжига на процесс активации руды с натрийсодержащими реагентами с последующей кислотной обработкой спёка;
- исследование кинетических характеристик при разложении руд с использованием для разложения минеральных кислот;
- разработка технологических основ, направленных на переработку алюминиевых руд с использованием минеральных кислот и предварительную активацию руд;
- разработка технологических схем, направленных на переработку алюминиевой руды смесью кислот.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРОЦЕССОВ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ РУД МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

2.1. Химический анализ алюмосиликатных руд

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

Определение кальция и щелочных металлов.

В процессе определения содержания щелочных металлов и кальция был применён метод пламенной фотометрии. Содержание элементов определяли на приборе фотометр М425 - это четырехканальный низкотемпературный пламенный фотометр, предназначенный для определения содержания натрия, калия, лития и кальция в пробах различных жидких сред, для научных исследований, а также в различных отраслях промышленности. Модель М425 является усовершенствованной моделью пламенного фотометра М420.

При определении содержания ЩМ и ЩЗМ предварительно составляли градуировочную кривую по стандартной методике, затем определяли содержание Na, K, Ca.

Определение алюминия и железа.

Алюминий и железо определяли методом комплексонометрии.

Комплексонометрия – метод количественного титриметрического анализа, основанный на образовании комплексных соединений ионов металлов с комплексоном. Комплексоном называют органические соединения, молекулы которых содержат как кислотные, так и основные группы и потому способны образовывать с ионами металлов внутрикомплексные соединения. Сущностью метода является способность Al образовывать с производными этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) комплексные прочные соединения, в частности, с трилоном Б образовывать двухзамещённые натриевые соли.

Содержание алюминия определяли обратным титрованием стандартным раствором нитрата цинк в присутствии ксиленолового оранжевого в качестве индикатора.

Расчет проводили по формуле:

$$\%Al = \frac{(V_{тр.} \cdot N_{тр.} - V_z \cdot N_z) \cdot 13,49 \cdot 100 \cdot \nu}{a \cdot 1000},$$

где: $V_{тр.}$ и V_z – соответственно, объем трилона Б и объём $Zn(NO_3)_2$, в мл;

$N_{тр.}$ и N_z – соответственно, нормальность раствора трилона Б и нормальность $Zn(NO_3)_2$;

a – навеска вещества, в граммах;

ν – разведение, в мл;

13,49 – г/экв. алюминия, справочная величина.

Для определения железа, титана, магния и др. элементов, которые имеются в составе алюмосиликатных руд, использовали метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) – эффективный инструментальный метод для определения количественного содержания элементов, являющийся распространённым в аналитической химии.

Атомно-абсорбционный метод анализа основан на использовании атомно-абсорбционных спектрометров. Данные приборы являются высокоавтоматизированными прецизионными устройствами, обеспечивающими высокие показатели измерений и воспроизводимости. Введение проб для измерений и регистрация результатов осуществляются автоматически. В данном устройстве основные элементы следующие: источник света, который для каждого отдельного анализируемого соединения или элемента излучает спектральную линию, характерную для каждого элемента или вещества; атомизатор, переводит в атомный пар данные вещества и элементы; спектрометр, выделяющий характерные аналитические линии индивидуальных веществ; электронная система, детектирующая, усиливающая и обрабатывающая аналитические сигналы поглощения.

2.2. Характеристики алюмосиликатных руд Таджикистана

Характеристики нефелиновых сиенитов месторождения Турпи подробно изучены в работах У. Мирсаидова, Х. Сафиева и сотр. [70-74].

Нами изучен образец, полученный непосредственно из месторождения – образец 26А, химический состав которого приведен в таблице 2.1. В данной таблице также приведен химический состав каолиновых глин и аргиллитовой руды Чашма-Сангского и Зиддинского месторождений Таджикистана.

Известно, что аргиллитовые руды представляют собой алюминий содержащие породы с высокими содержаниями кремния, они нашли широкое применение в народнохозяйственном комплексе страны в качестве огнеупорных глин, сорбентов для очистки вод различного качества, а также как компоненты для получения солей на основе железа или алюминия и др.

В Таджикистане месторождения, в которых представлены алюмосодержащие руды (нефелиновые сиениты, аргиллитовые руды, каолины и пр.), представлены повсеместно и имеют значительные запасы. Алюмосодержащие руды в каждом из месторождений имеют различную кристаллическую структуры, химические и минералогические составы, которые в первую очередь являются основными показателями каждой руды. Отдельные руды возможно использовать в их первозданном природном виде, а другие руды требуют специального обогащения и переработки. Из алюминиевых руд Таджикистана при их переработке получают большое количество различных компонентов, которые являются востребованными в народном хозяйстве и представляют практический интерес. Это алюминиевые руды Чашма-Сангского месторождения, представленные аргиллитовыми рудами.

Для определения входящих в состав указанных руд химических элементов и минералов использовались объёмный, спектральный, пламенно-фотометрический и РФА методы. Ниже приводит для нефелиновых сиенитов месторождения Турпи их химический состав (мас%):

SiO_2 – 53,0; Al_2O_3 – 22,3; Fe_2O_3 – 6,4; Na_2O – 6,5; K_2O – 6,6; CaO – 2,5; п.п.п. – 2,7 (таблица 2.1).

Минералогическими составляющими нефелиновых пород являются: нефелин, альбит, микроклин, ортоклаз, биотит, анортит, кальцит, которые подтверждаются результатами исходного РФА.

Также для аргиллитовой руды Чашма-Сангского месторождения ниже приводится её химический состав (мас%):

SiO_2 – 42,86; Al_2O_3 – 31,6; Fe_2O_3 – 8,74; Na_2O – 0,1; K_2O – 2,95; CaO – 1,0; TiO_2 – 0,6; MgO – 1,0; п.п.п. – 11,15 (таблица 2.1).

Таблица 2.1

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

№	Алюмосиликатные руды	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	TiO_2	MgO
1	Нефелиновые сиениты (м.Турпи)	53.0	22.3	6.4	6.5	6.6	2.5	-	-
2	Аргиллиты (м.Чашма-Санг)	42.86	31.6	8.74	0.1	2.95	1.0	0.6	1.0
3	Аргиллиты (м.Зидды)	60.0	19.75	4.99	0.1	1.2	1.0	0.6	1.0
4	Каолиновые зелёные глины (м.Чашма-Санг)	51.3	20.38	11.97	1.0	2.45	0.5	1.8	1.0
5	Каолиновые глины (м.Чашма-Санг)	50	24.84	10.98	0.3	2.65	1.0	1.8	1.1
Примечание: м – месторождение.									

Определены минералы, входящие в состав аргиллитовых руд – они представлены монтмориллонитом, гематитом, кварцем, каолинитом и другими минералами, что подтверждается РФА исследованиями. Для аргиллитовой руды Зиддинского месторождения на основании результатов физико-химических исследо-

ваний определены следующие минералы состава руды – это минералы монтмориллонита, гематита, каолинита, иллита, кварца. Также для аргиллитовой руды Зиддинского месторождения ниже приводится её химический состав (мас%):

SiO_2 – 60; Al_2O_3 – 19,75; Fe_2O_3 – 4,99; Na_2O – 0,1; K_2O – 1,2; CaO – 1,0; TiO_2 – 0,6; MgO – 1,0; п.п.п. – 11,36 (таблица 2.1).

Определены минералы, входящие в состав зелёных глин – они представлены монтмориллонитом, гематитом, кварцем, каолинитом и другими минералами, что подтверждается РФА исследованиями. Для аргиллитовой руды Зиддинского месторождения на основании результатов физико-химических исследований определены следующие минералы состава руды – это минералы монтмориллонита, гематита, каолинита, иллита, кварца, гидраргиллита, гидрослюда и гётита. Также для зелёных глин Чашма-Сангского месторождения ниже приводится их химический состав (мас%):

SiO_2 – 51,3; Al_2O_3 – 20,38; Fe_2O_3 – 11,97; Na_2O – 1,0; K_2O – 2,45; CaO – 0,5; TiO_2 – 1,8; MgO – 1,0; п.п.п. – 9,6 (таблица 2.1).

Для каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения на основании результатов физико-химических исследований определены следующие минералы состава руды – это минералы монтмориллонита, гематита, каолинита, иллита, кварца, гидраргиллита, гидрослюда и гётита. Также для каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения ниже приводится их химический состав (мас%), подтверждённый объёмным и пламенно-фотометрическим методами анализа:

SiO_2 – 50; Al_2O_3 – 24,84; Fe_2O_3 – 10,98; Na_2O – 0,3; K_2O – 2,65; CaO – 1,0; TiO_2 – 1,8; MgO – 1,0; п.п.п. – 7,43 (таблица 2.1).

2.3. Методы и методики физико-химических исследований

Основную информацию по термическим характеристикам получают на основании методов термического анализа, которые подробно описываются в [113-115].

Известно, что в большинстве химических процессов происходит выделение или поглощение энергии, то есть они сопровождаются тепловыми эффектами, по-

этому для характеристики различных видов минерального сырья рекомендовано использовать методы термического анализа, которые приводятся в [117-120].

Наиболее распространённым методом для характеристики руд и пород является дифференциально-термический анализ (ДТА), среди известных методов термического анализа он является более точным методом. Сущность данного метода заключается в одновременном нагреве вещества-эталоны и исследуемого образца. Вещество-эталон выбирается так, что не подвергается химическим превращениям, согласно его далее определяют характеристики исследуемого образца. Температура в данном методе регистрируется тремя термопарами: с помощью первой термопары определяется t образца, вторая и третья термопары включены навстречу друг другу в дифференциальную схему. В нашем научном исследовании опыты с каолиновыми глинами и аргиллитовой рудой проводили, используя дериватограф системы “Паулик-Эрдей” (Венгрия).

Для аргиллитовой руды Зиддинского и Чашма-Сангского месторождений (исходной и предварительно обожжённой) применили в качестве метода исследования термолиз с использованием дериватографа “Q-1000, Паулик-Эрдей”, исследования провели температурном диапазоне от 100 до 1000°C, температуру повышали с шагом 10°C в мин.

В лабораторной практике широко используются рентгеновские аппараты типа ДРОН с программным обеспечением.

В литературе [121-126] широко описано использование РФА для различных объектов. Кроме того, имеются различные справочные руководства и методы физико-химического анализа с использованием РФА.

Для исследования исходных алюминиевых руд – каолиновых глин, зелёных глин, аргиллитовых руд использовался метод РФА, который мы осуществили с использованием дифрактографа “Дрон-3” на основе CuK_α -излучения, фильтрованного через никелевый фильтр. Также методом РФА кроме исходных руд исследованы продукты переработки руд, полученных после предварительного обжига в температурном диапазоне от 500 до 600°C и разложения минеральными кислотами. Величина погрешности в опытах была равна $\pm 0,005$ нм, что хорошо

согласуется с данными [125] и находится в пределах возможной ошибки. Снятые на дифрактографе “Дрон-3” рентгенограммы для алюмосодержащих руд приводятся на рисунках 2.1-2.3.

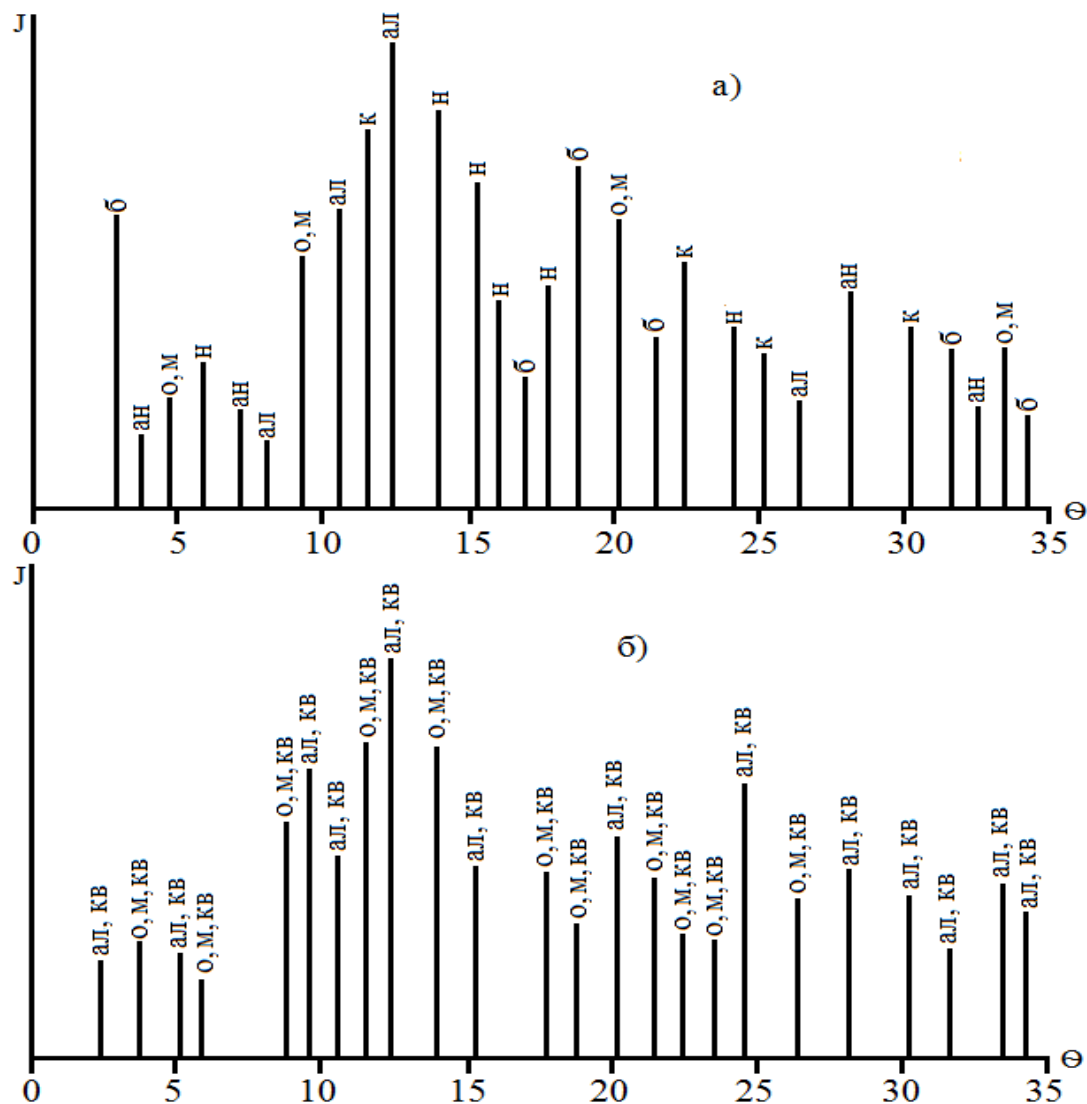


Рисунок 2.1. Штрих-диаграмма исходного нефелинового сиенита (а) и полученного после прокалки при $t=500-600^{\circ}\text{C}$ осадка и разложения смесью 30% H_3PO_4 и 40% HNO_3 кислоты (б) нефелинового сиенита месторождения Турпи: б - биотит; ал - альбит; н - нефелин; к - кальцит; о - ортоклаз; м - микроклин; ан – анортит, кв - кварц.

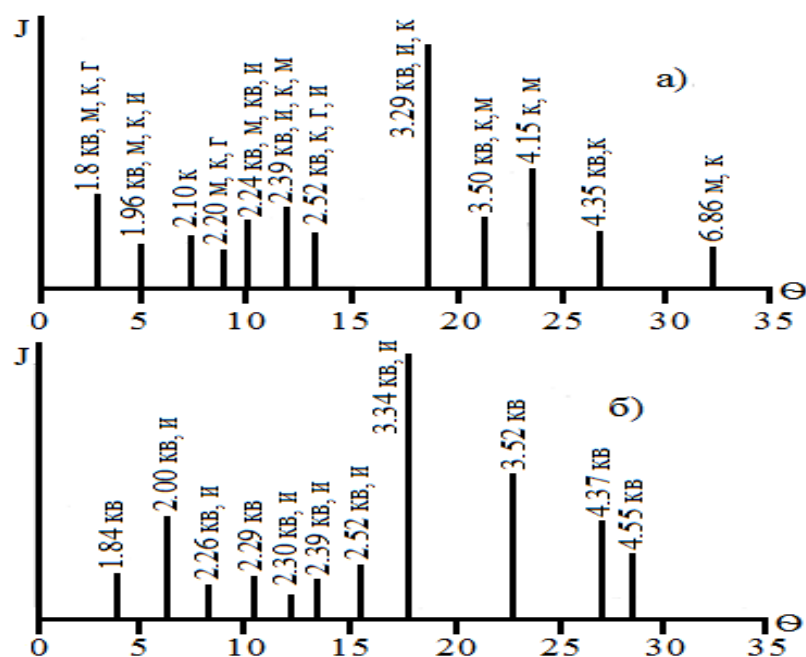


Рисунок 2.2. Штрих-диаграмма исходной аргиллитовой руды Чашма-Санг (а) и полученного после прокалики при $t=500^{\circ}\text{C}$ осадка (б): г – гематит, м – монтмориллонит, и – иллит, к – каолинит, кв – кварц.

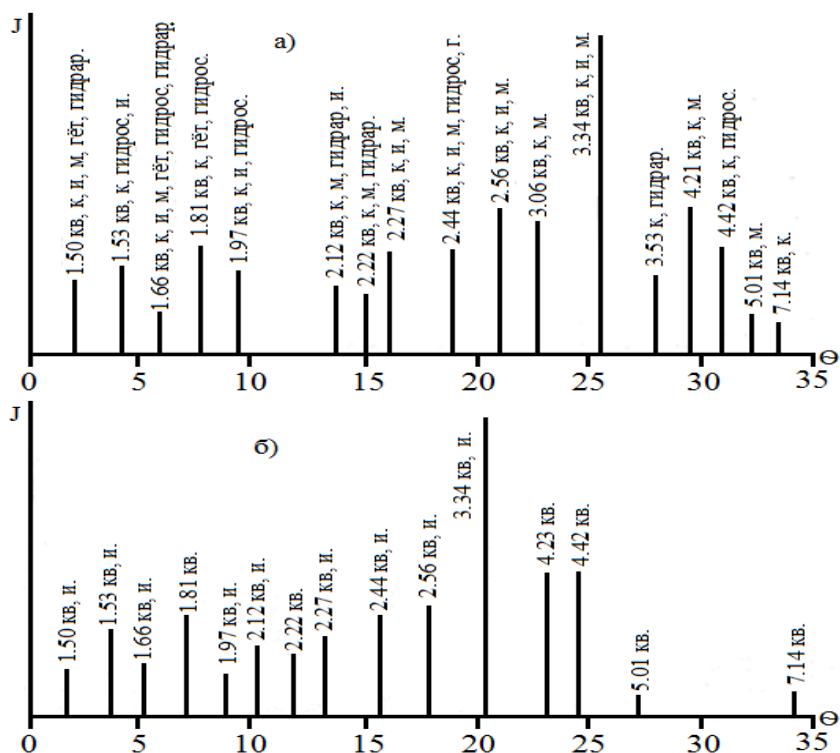


Рисунок 2.3. Штрих-диаграмма исходной каолиновой глины Чашма-Санг (а) и после её прокалики при $t=500^{\circ}\text{C}$ (б) (гидрос. – гидрослюда, г – гематит, гидрар. – гидраргиллит, м – монтмориллонит, кв – кварц; гёт – гётит, и – иллит, к – каолинит).

2.4. Термодинамическая оценка процесса разложения алюмосиликатной руды Таджикистана с использованием минеральных кислот

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

Также в источниках литературы показана перспективность разложения руд с помощью минеральных кислот, а также для процессов разложения руд некоторыми кислотами приводятся их термодинамические оценки.

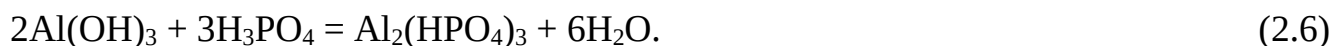
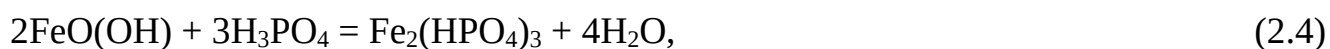
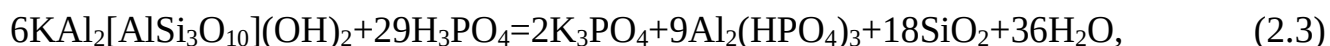
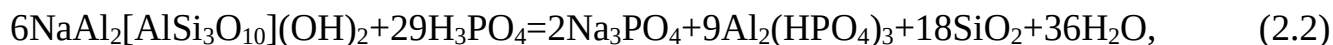
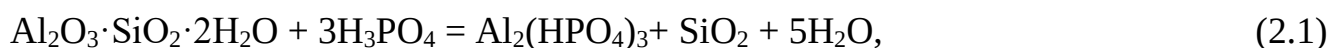
Нами в данной серии исследований для разложения каолиновой глины с использованием соляной и фосфорной кислот приводится термодинамическая оценка данных разложений. Данная термодинамическая оценка является составной частью исследовательской работы при изучении разложения каолиновой глины и минералов её состава, поскольку позволяет определить возможность или не возможность протекания процесса и возможность образования различных минералов при участии HCl и H_3PO_4 .

2.4.1. Термодинамический анализ процессов, которые происходят при разложении каолиновой глины Чашма-Санга с участием фосфорной кислоты [128]

Каолиновая глина Чашма-Санга представлена сложным минералогическим составом. Как показали результаты РФА, проведённого для указанной каолиновой глины, в её составе представлены следующие минералы:

каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), гематит (Fe_2O_3), гётит ($\text{FeO}(\text{OH})$), кварц (SiO_2), монтмориллонит ($(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), иллит ($\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$), гидраргиллит ($\text{Al}(\text{OH})_3$), гидрослюда ($3\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$).

Фосфорная кислота взаимодействует с минералами каолиновой глины согласно химическим реакциям:



Нами обобщены имеющиеся в справочной литературе данные, касающиеся изменения термодинамических характеристик, в частности изменений энтальпии и энтропии, для соединений и минералов каолиновых глин Чашма-Санга (таблица 2.2).

Также для каждой из реакций (2.1)-(2.6) вычислены величины термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса), обобщённые затем в таблицы 2.3 и 2.4.

Таблица 2.2

Термодинамические характеристики для минералов, входящих в состав каолиновой глины Чашма-Санга

№	Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔS°_{298} , Дж/моль·град
1.	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}}$	-4098.6	203
2.	$\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ кр	-5932	284.5
3.	$\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ кр	-5982	306.4
4.	$\text{FeO}(\text{OH})_{\text{кр}}$	-558	60.3
5.	$\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{кр}}$	-822	87.4
6.	$\text{Al}(\text{OH})_{3\text{кр}}$	-1315	70.1
7.	$\text{H}_3\text{PO}_{4\text{ж}}$	-1282.5	110.5
8.	$\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_{3\text{кр}}$	-1733	90.7
9.	$\text{SiO}_{2\text{кр}}$	-910.9	42
10.	$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	-286	70
11.	$\text{Na}_3\text{PO}_{4\text{кр}}$	-1916.9	173.8
12.	$\text{K}_3\text{PO}_{4\text{кр}}$	-2028.3	81.32
13.	$\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_{3\text{кр}}$	-1317.87	80.22

Таблица 2.3

Величины рассчитанных термодинамических характеристик для химических реакций минералов каолиновой глины с H_3PO_4

№ схемы реакции	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔS°_{298} , Дж/моль·град	ΔG°_{298} , кДж/моль
(2.1)	-54.2	191.4	-111.23
(2.2)	-239	669.6	-438.54
(2.3)	-200.4	511.42	-352.803
(2.4)	-49.37	49.42	-64.09
(2.5)	-106.77	62.04	-125.23
(2.6)	6.5	120.1	-29.3

Таблица 2.4

Величины энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль), рассчитанные в диапазоне $t=298-371$ К, при взаимодействии каолиновой глины с H_3PO_4

№ схемы реакции	ΔG°_{298}	ΔG°_{318}	ΔG°_{338}	ΔG°_{358}	ΔG°_{371}
(2.1)	-111,23	-115,06	-118,89	-122,7	-125,2
(2.2)	-438,54	-451,93	-465,32	-478,7	-487,4
(2.3)	-352,803	-363,03	-373,3	-383,5	-390,13
(2.4)	-64,09	-65,08	-66,07	-67,06	-67,7
(2.5)	-125,23	-126,5	-127,7	-128,95	-129,75
(2.6)	-29,3	-31,69	-34,09	-36,496	-38,05

На основании приведённых в таблице 2.3 данных можно констатировать, что, как видно из вычисленных значений термодинамических характеристик для каждой из предполагаемых реакций (2.1)-(2.6), их протекание возможно при стандартных условиях прохождения процесса разложения. Также проведено изучение влияния температуры процесса на изменение величин энергии Гиббса для каждого из минералов каолиновой глины, что отражено на рисунке 2.4 и в табли-

це 2.4. Как можно увидеть из приведённых данных таблицы 2.4 и графического рисунка 2.4, протекание исследуемых реакций (2.1)-(2.6) усиливается с увеличением температуры процесса разложения каолиновой глины с использованием H_3PO_4 .

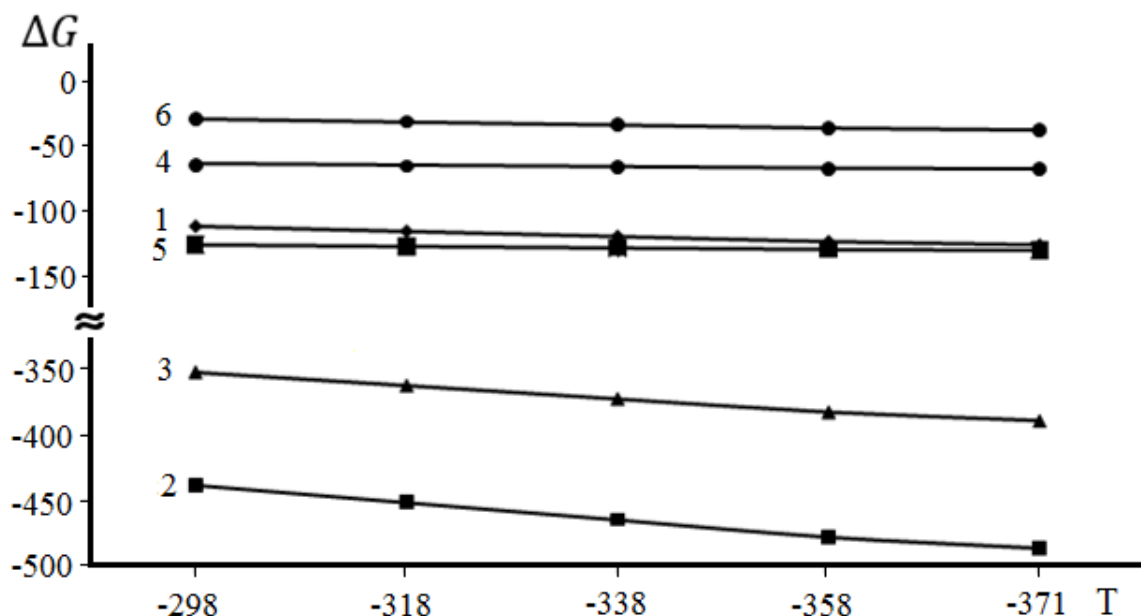


Рисунок 2.4. Влияние температуры разложения на изменение величин ΔG при разложении минералов каолиновой глины с использованием H_3PO_4 :

1 - каолинит, 2 - гидрослюда, 3 - иллит, 4 - гётит, 5 - гематит, 6 – гидраргиллит.

Соответственно, по итогам данного исследования разложения каолиновой глины с использованием H_3PO_4 можно констатировать, что данное разложение является перспективным при проведении его разложения при диапазонах температур от 298 до 371 K, в результате образуются востребованные ценные продукты.

2.4.2. Термодинамический анализ процессов, протекающих при разложении зелёных глин Чашма-Санга с участием соляной кислоты [129]

Соляную кислоту эффективно используют при разложении алюминиевых руд, поскольку она хорошо проявила себя в данных процессах, не загромождает технологические процессы дополнительными стадиями, при её использовании на

начальных стадиях разложения можно выделить из продуктивных растворов необходимые целевые продукты.

Также в источниках литературы [97] показана перспективность разложения зелёной глины руд с помощью соляной кислоты.

Нами в данной серии исследований для разложения зелёной глины с использованием соляной кислоты приводится термодинамическая оценка данных разложений. Данная термодинамическая оценка является составной частью исследовательской работы при изучении разложения зелёной глины и минералов её состава, поскольку позволяет определить возможность или не возможность протекания процесса и возможность образования различных минералов при участии HCl.

Зелёная глина Чашма-Санга представлена сложным минералогическим составом. Как показали результаты РФА, проведённого для указанной зелёной глины, в её составе представлены следующие минералы: каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), гематит (Fe_2O_3), гётит ($\text{FeO}(\text{OH})$), кварц (SiO_2), монтмориллонит ($(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), иллит ($\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$), гидраргиллит ($\text{Al}(\text{OH})_3$), гидрослюда ($3\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$).

Нами обобщены имеющиеся в справочной литературе данные, касающиеся изменения термодинамических характеристик, в частности изменений энтальпии и энтропии, для соединений и минералов зелёной глины Чашма-Санга (таблица 2.5).

Соляная кислота взаимодействует с минералами зелёной глины согласно химическим реакциям:

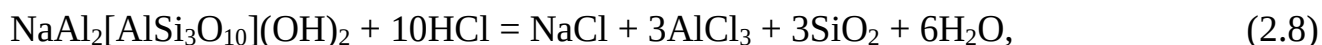
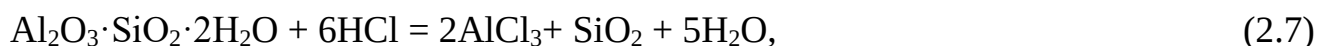


Таблица 2.5

Термодинамические характеристики для минералов, входящих в состав зелёной глины Чашма-Санга

№	Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔS°_{298} , Дж/моль·град
1	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-4098.6	203
2	$\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	-5932	284.5
3	$\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	-5982	306.4
4	$\text{FeO}(\text{OH})$	-558	60.3
5	Fe_2O_3	-822	87.4
6	AlCl_3	-697.4	167
7	HCl	-167.4	55.2
8	$\text{Al}(\text{OH})_3$	-1315	70.1
9	SiO_2	-910.9	42
10	H_2O	-286	70
11	NaCl	-407.5	115
12	KCl	-419	28.12
13	FeCl_3	-547.7	-139.4

Кроме того, имеются, возможно, другие возможности протекания соляно-кислотного разложения зелёной глины с образованием других минералов и других конечных продуктов, но, по нашему мнению, реакции (2.7)-(2.12) являются наиболее возможными для данного процесса.

Также для каждой из реакций (2.7)-(2.12) вычислены величины термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса), обобщённые затем в таблицы 2.6 и 2.7. Расчёты выполнялись с использованием только термодинамических характеристик для каждого из минералов, влияние температуры и характеристик теплообразования при этом не учитывались, также в расчётах не учитывались поглощение или отдача тепла при фазовых переходах минералов. В таблице 2.7 и на рисунке 2.5 также приведены вычисленные величины энергии

Гиббса, рассчитанные в диапазоне $t=298-371$ К, при взаимодействии зелёной каолиновой глины с HCl.

Таблица 2.6

Величины рассчитанных термодинамических характеристик для химических реакций минералов зелёной глины с HCl

№ схемы реакции	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔS°_{298} , Дж/моль·град	ΔG°_{298} , кДж/моль
(2.7)	456.2	233.8	386.53
(2.8)	657.3	325.5	560.301
(2.9)	695.8	216.72	631.21
(2.10)	-119	-450.6	15.279
(2.11)	-127	-487.4	18.245
(2.12)	262.1	141.3	219.99

Таблица 2.7

Величины энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль), рассчитанные в диапазоне $t=298-371$ К, при взаимодействии зелёной глины с HCl

№ схемы реакции	ΔG°_{298}	ΔG°_{318}	ΔG°_{338}	ΔG°_{358}	ΔG°_{371}
(2.7)	386.53	381.85	377.17	372.50	369.46
(2.8)	560.301	553.791	547.281	540.771	536.54
(2.9)	631.21	626.88	622.55	618.214	615.4
(2.10)	15.279	24.29	33.302	42.31	48.17
(2.11)	18.245	27.993	37.74	47.489	53.825
(2.12)	219.99	217.166	214.34	211.51	209.67

После анализа данных таблицы 2.7 и рисунка 2.5 можно также сделать заключение, что для минерала гидраргиллита во всём исследованном диапазоне температур - 298-371 К величины энергии Гиббса и являются достаточно близки-

ми между собой. При этом, между величинами энергий Гиббса, характеризующих минералы каолинита, гематита и гётита, видны незначительные расхождения при различных температурах процесса, а для иллита и гидрослюда показано, что их величины энергии Гиббса при увеличении t начинают снижаться. Соответственно, на основании анализа изменения величины энергий Гиббса для всех возможных реакций и образования минералов показал, что среди всех реакций (2.7)-(2.12) возможно лучше всего протекают реакции (2.8) и (2.9), что видно из общей термодинамической оценки всех реакций.

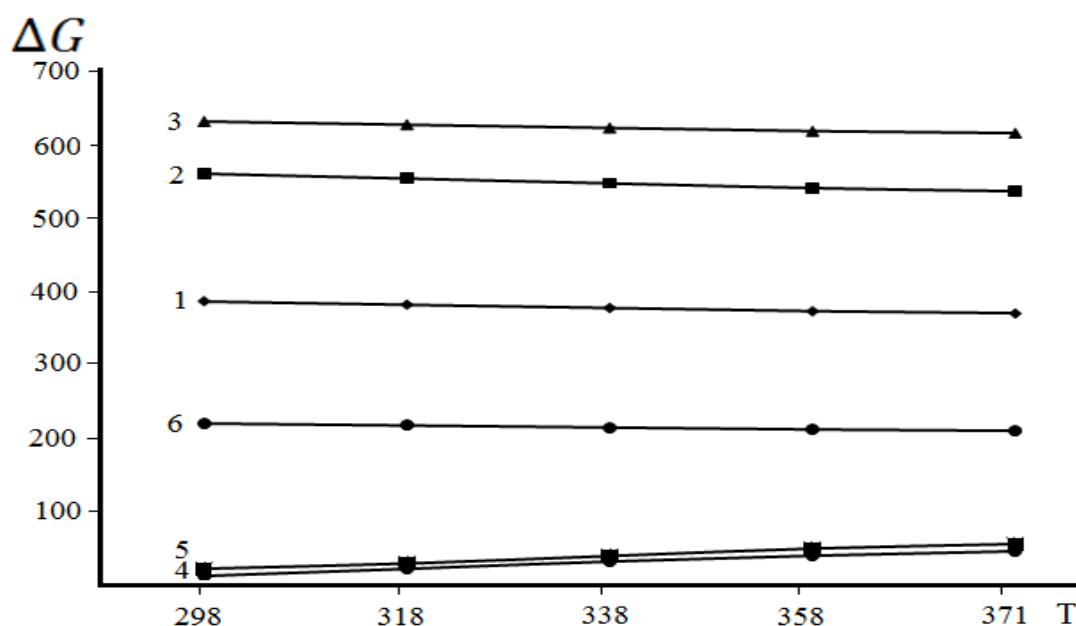


Рисунок 2.5. Влияние температуры разложения на изменение величин ΔG при разложении минералов зелёной глины с использованием HCl:

1 - каолинит, 2 - гидрослюда, 3 - иллит, 4 - гётит, 5 - гематит, 6 – гидраргиллит.

2.4.3. Термодинамический анализ процессов, которые происходят при разложении каолиновой глины Чашма-Санга с участием соляной кислоты [130]

Результаты минералогического состава каолиновой глины Чашма-Санг приведены в подразделе 2.4.1.

Нами обобщены имеющиеся в справочной литературе данные, касающиеся изменения термодинамических характеристик, в частности изменений энтальпии

и энтропии, для соединений и минералов каолиновых глин Чашма-Санга при их разложении HCl (таблица 2.8).

Таблица 2.8

Термодинамические характеристики для минералов, входящих в состав каолиновой глины Чашма-Санга

№	Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔS°_{298} , Дж/моль·град
1.	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}}$	-4098.6	203
2.	$\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2_{\text{кр}}$	-5932	284.5
3.	$\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2_{\text{кр}}$	-5982	306.4
4.	$\text{FeO}(\text{OH})_{\text{кр}}$	-558	60.3
5.	HCl	-92.3	186.8
6.	$\text{SiO}_{2\text{кр}}$	-910.90	42.00
7.	$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	-286	70
8.	$\text{Al}(\text{OH})_3$	-1219.8	91.87
9.	KCl	-436.5	82.55
10.	NaCl	-411.4	72.13
11.	FeCl_3	-399.4	-139.4
12.	AlCl_3	-704.16	109.3

Соляная кислота взаимодействует с минералами каолиновой глины согласно химическим реакциям:



Состояние системы характеризуют термодинамические характеристики: энтальпия, энтропия и энергия Гиббса, на основании которых для каждой их реак-

ций формируется термодинамическое обоснование, определяемое согласно следующим выражениям:

$$\Delta H_p^0 = \sum \Delta_f H_{\text{кон. продукт}}^0 - \sum \Delta_f H_{\text{исх. вещ-во}}^0,$$

$$\Delta S_p^0 = \sum \Delta S_{\text{кон. продукт}}^0 - \sum \Delta S_{\text{исх. вещ-во}}^0, \Delta G_p^0 = \Delta H_p^0 - T \Delta S_p^0.$$

Также для каждой из реакций (2.13)-(2.18) нами вычислены величины термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса), обобщённые затем в таблицы 2.9 и 2.10.

Таблица 2.9

Термодинамические характеристики для минералов, входящих в состав каолиновой глины Чашма-Санга при её разложении с участием HCl

№ схемы реакции	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·град	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
(2.13)	904.23	-0.7134	1116.82
(2.14)	-231.76	0.1575	-278.69
(2.15)	-181.56	-2.4368	544.6
(2.16)	-271.9	-1.24	97.62
(2.17)	-280.25	-1277.05	100.296
(2.18)	-129.72	-0.665	68.45

Величины энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль) и их изменение в зависимости от диапазона температур $t=298-371$ К, при взаимодействии каолиновой глины с HCl для всех предполагаемых реакций (2.13)-(2.18) обобщаются в таблице 2.10.

На основании приведённых в таблице 2.9 данных можно констатировать, что, как видно из вычисленных значений термодинамических характеристик для каждой из предполагаемых реакций (2.13)-(2.18), их протекание возможно при стандартных условиях прохождения процесса разложения. Также проведено изучение влияния температуры процесса на изменение величин энергии Гиббса для каждого из минералов каолиновой глины, что отражено на рисунке 2.6 и в таблице 2.10. Как можно увидеть из приведённых данных таблицы 2.10 и графического рисунка 2.6, протекание исследуемых реакций (2.13)-(2.18) усиливается с увели-

чением температуры процесса разложения каолиновой глины с использованием HCl.

Таблица 2.10

Величины энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль), рассчитанные в диапазоне $t=298-371$ К, при взаимодействии каолиновой глины с HCl

№ схемы реакции	ΔG°_{298}	ΔG°_{318}	ΔG°_{338}	ΔG°_{358}	ΔG°_{371}
(2.13)	1116.82	1131.09	1145.35	1159.62	1168.9
(2.14)	-278.69	-281.845	-284.995	-288.135	-290.192
(2.15)	544.6	593.34	642.07	690.81	722.49
(2.16)	97.62	122.42	146.22	172.02	188.14
(2.17)	100.29	125.83	151.37	176.91	193.51
(2.18)	68.45	81.75	95.05	108.35	116.99

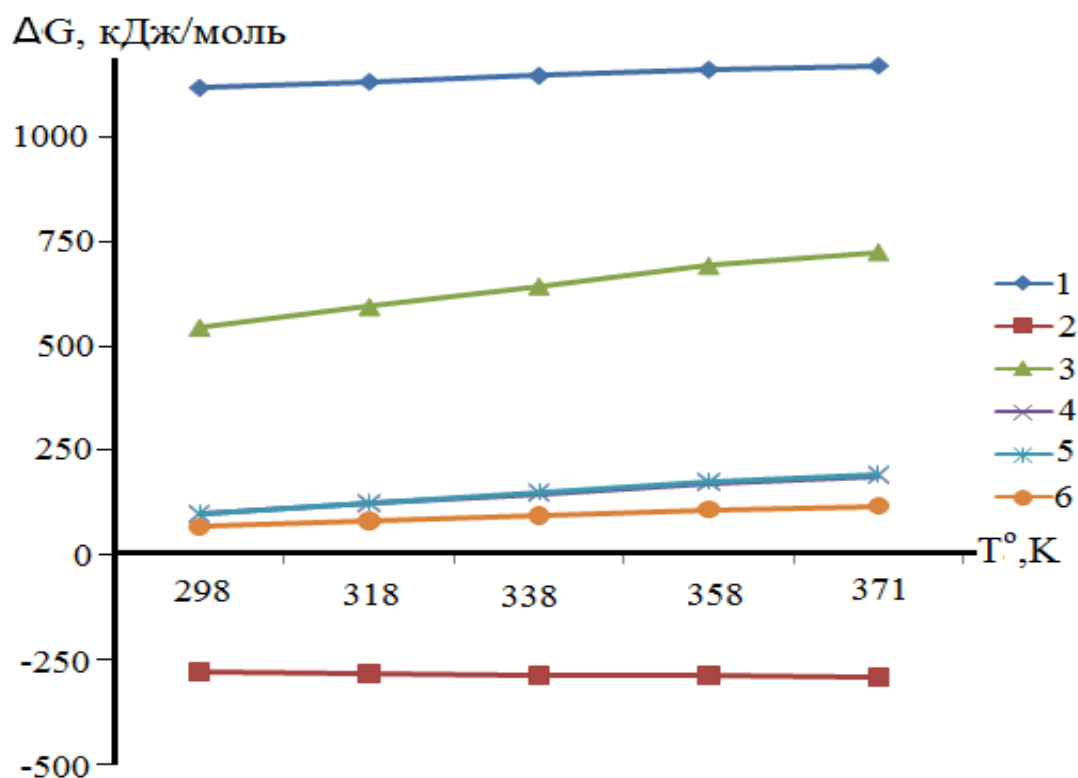


Рисунок 2.6. Влияние температуры разложения на изменение величин ΔG при разложении минералов каолиновой глины с использованием HCl:

1 - каолинит, 2 - гидрослюда, 3 - иллит, 4 –гётит, 5 - гематит, 6 – гидраргилит.

Соответственно, по итогам данного исследования разложения каолиновой глины с использованием HCl можно констатировать, что данное разложение является перспективным при проведении его при диапазонах температур от 298 до 371 К, в результате образуются востребованные ценные продукты.

2.4.4. Термодинамическая оценка разложения нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикистана смесью минеральных кислот

Разложению алюминиевых руд различными минеральными кислотами посвящено достаточное количество исследовательских работ, в частности в [90] и др., где для многих руд различных месторождений Таджикистана определены их характеристики и возможности переработки с использованием минеральных кислот, также для этих руд разработаны возможные схемы их переработки, которые проверены, как теоретическими методами, так и в полупромышленных условиях и рекомендованы к промышленному внедрению. В данном подразделе нами рассматриваются вопросы, посвящённые термодинамическому анализу разложения алюминиевой руды – нефелинового сиенита Турпи сразу несколькими минеральными кислотами. Основные характеристики нефелинового сиенита Турпи приведены в разделе 2.2 и таблице 2.1.

Рентгенофазовым анализом установлено, что в состав нефелиновых сиенитов входят следующие минералы: нефелин $(\text{Na,K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, ортоклаз, микроклин $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, биотит $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, кальцит CaCO_3 .

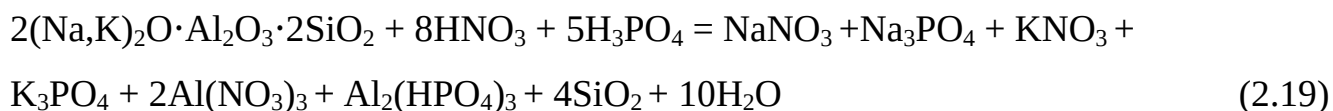
Нами обобщены имеющиеся в справочной литературе данные, касающиеся изменения термодинамических характеристик, в частности изменений энтальпии и энтропии, для соединений и минералов нефелинового сиенита Турпи [119] (таблица 2.11).

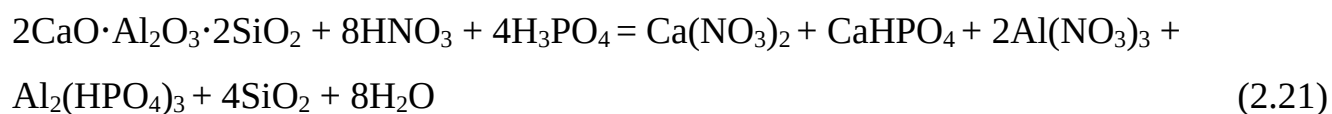
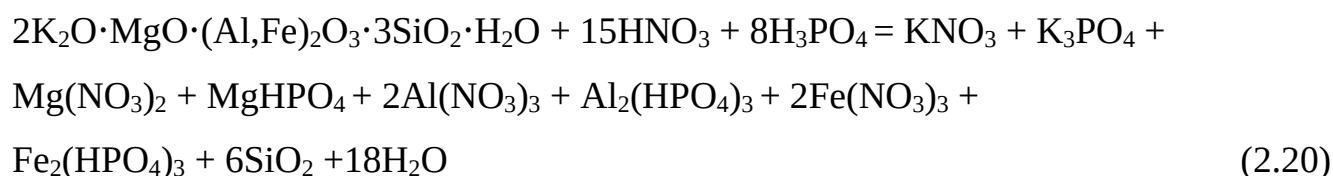
Таблица 2.11

Термодинамические функции минералов нефелиновые сиенитов месторождения Турпи

№	Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔS°_{298} , Дж/моль·град
1	$(\text{Na,K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ кр	-2093	124
2	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{MgO} \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кр	-2336	354.7
3	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ кр	-4222.9	214.8
4	CaCO_3 кр	-1219.7	91.71
5	HNO_3 ж	-204.6	155.6
6	NaNO_3 кр	-447.8	206.12
7	KNO_3 кр	-459.65	248.12
8	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ кр	-1151.9	140.4
9	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ кр	-879.4	164.01
10	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ кр	-728.4	132.6
11	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ кр	-961.6	193.3
12	H_3PO_4 ж	-1282.5	110.5
13	Na_3PO_4 кр	-1916.9	173.8
14	K_3PO_4 кр	-2028.3	81.32
15	$\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$ кр	-1733	90.7
16	$\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3$ кр	-1317.87	80.22
17	CaHPO_4 кр	-1808.56	111.37
18	MgHPO_4 кр	-1756.02	194.8
19	SiO_2 кр	-910.9	42
20	H_2O ж	-286	70
21	CO_2 г	-393.51	213.67

При взаимодействии фосфорной и азотной кислот с минералами нефелиновых сиенитов возможны следующие реакции:





Также для каждой из реакций (2.19)-(2.22) нами вычислены величины термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса), обобщённые затем в таблицы 2.12 и 2.13.

Таблица 2.12

Величины рассчитанных термодинамических характеристик для химических реакций минералов нефелиновых сиенитов со смесью HNO_3 и H_3PO_4

№ схемы реакции	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔS°_{298} , Дж/моль·град	ΔG°_{298} , кДж/моль
(2:19)	-5336.35	0.9	-5604.55
(2:20)	-7428.34	1.16	-7774.02
(2:21)	-1141.96	0.8	-1380.36
(2:22)	-742.87	0.6	-921.67

На основании приведённых в таблице 2.12 данных можно констатировать, что, как видно из вычисленных значений термодинамических характеристик для каждой из предполагаемых реакций (2.19)-(2.22), их протекание возможно при стандартных условиях прохождения процесса разложения. Также проведено изучение влияния температуры процесса на изменение величин энергии Гиббса для каждого из минералов нефелинового сиенита, что отражено на рисунке 2.7 и в таблице 2.13. Как можно увидеть из приведённых данных таблицы 2.13 и графического рисунка 2.7, протекание исследуемых реакций (2.19)-(2.22) усиливается с увеличением температуры процесса разложения нефелинового сиенита смесью HNO_3 и H_3PO_4

Таблица 2.13

Величины энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль), рассчитанные в диапазоне $t=298-371$ К, при взаимодействии минералов нефелинового сиенита при его разложении смесью HNO_3 и H_3PO_4

№ схемы реакции	ΔG°_{298}	ΔG°_{318}	ΔG°_{338}	ΔG°_{358}	ΔG°_{371}
(2:19)	-5604.55	-5622.55	-5640.55	-5658.55	-5676.55
(2:20)	-7774.02	-7797.22	-7820.42	-7843.61	-7866.82
(2:21)	-1380.36	-1396.36	-1412.36	-1428.36	-1444.36
(2:22)	-921.67	-933.67	-945.67	-957.67	-969.67

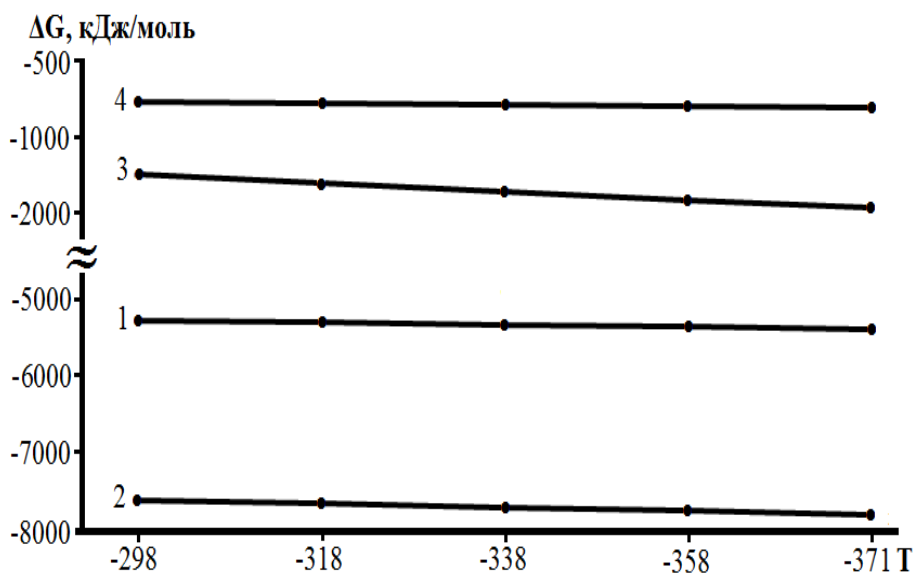


Рисунок 2.7. Влияние температуры разложения на изменение величин ΔG при разложении минералов нефелинового сиенита с использованием смеси кислот $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ (1 - нефелин, 2 - биотит, 3 - анортит, 4 – кальцит).

Соответственно, по итогам данного исследования разложения нефелинового сиенита с использованием смеси кислот $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ можно констатировать, что данное разложение является перспективным при проведении его при диапазонах температур от 298 до 371 К, в результате образуются востребованные ценные продукты.

2.5. Стехиометрический расчёт обработки нефелинового сиенита месторождения Турпи смесью минеральных кислот

Стехиометрические вычисления были проведены для нефелинового сиенита, навеска которого составила 1000 г. Было необходимо определить в навеске нефелинового сиенита содержание каждого из его оксидов (в граммах). Ниже приводим результаты данных вычислений:

$$\text{оксид алюминия} - m(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{1000 \cdot 22.3}{100} = 223\text{г};$$

$$\text{оксид железа} - m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{1000 \cdot 6.4}{100} = 64\text{г};$$

$$\text{оксид кремния} - m(\text{SiO}_2) = \frac{1000 \cdot 53}{100} = 530\text{г};$$

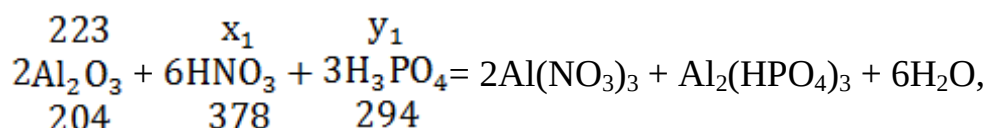
$$\text{оксид натрия} - m(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{1000 \cdot 6.5}{100} = 65\text{г};$$

$$\text{оксид калия} - m(\text{K}_2\text{O}) = \frac{1000 \cdot 6.6}{100} = 66\text{г};$$

$$\text{оксид кальция} - m(\text{CaO}) = \frac{1000 \cdot 2.5}{100} = 25\text{г};$$

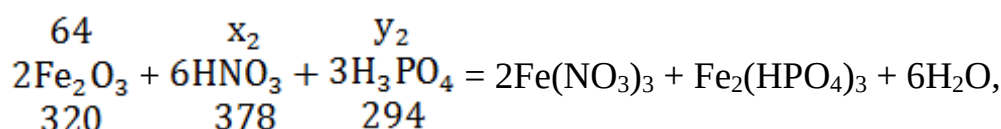
Затем, после вычисления содержания оксидов необходимо выполнить расчёты, соответственно которым вычислить содержания HNO_3 и H_3PO_4 , которые будут необходимы для взаимодействия каждого из оксидов нефелинового сиенита с указанными кислотами. Данные вычисления проводили согласно следующим выражениям:

для оксида алюминия:



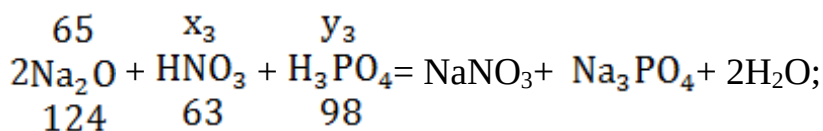
$$x_1 = \frac{223 \cdot 378}{204} = 413.2 \text{ г}; \quad y_1 = \frac{223 \cdot 294}{204} = 321.3 \text{ г};$$

для оксида железа (III):



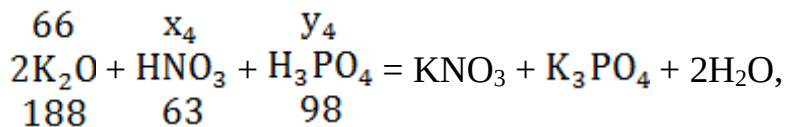
$$x_2 = \frac{64 \cdot 378}{320} = 75.6 \text{ г}; \quad y_2 = \frac{64 \cdot 294}{320} = 58.8 \text{ г};$$

для оксида натрия:



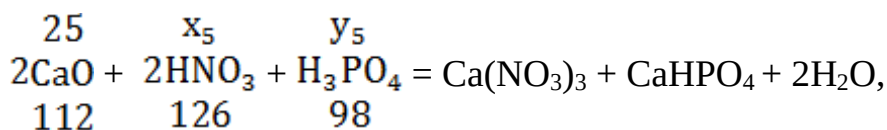
$$x_3 = \frac{65 \cdot 63}{124} = 33 \text{ г}; \quad y_3 = \frac{65 \cdot 98}{124} = 51.3 \text{ г};$$

для оксида калия:



$$x_4 = \frac{66 \cdot 63}{188} = 22.1 \text{ г}; \quad y_4 = \frac{66 \cdot 98}{188} = 34.4 \text{ г};$$

для оксида кальция:



$$x_5 = \frac{25 \cdot 126}{112} = 28.1 \text{ г}; \quad y_5 = \frac{25 \cdot 98}{112} = 21.8 \text{ г};$$

При суммировании каждого из вычисленных количеств HNO_3 и H_3PO_4 , необходимых для взаимодействия с каждым из оксидов состава нефелинового сиенита мы получаем общее количество HNO_3 и H_3PO_4 , необходимое для разложения навески 1000 г нефелинового сиенита, данные вычисления проводили согласно выражению:

$$m_1(\text{HNO}_3) = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5.$$

$$m_1(\text{HNO}_3) = 413,2 + 75,6 + 33 + 22,1 + 28,1 = 572 \text{ г}.$$

$$m_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5.$$

$$m_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = 321,3 + 58,8 + 51,3 + 34,4 + 21,8 = 487,6 \text{ г}.$$

$$m_1(\text{HNO}_3) + m_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = 572 + 487,6 = 1059,6 \text{ г}.$$

Расчёт материального баланса на 1000 г нефелинового сиенита Турпи при его разложении смесью HNO_3 и H_3PO_4

Была поставлена целью расчёта материального баланса на 1000 г нефелинового сиенита Турпи при его разложении смесью HNO_3 и H_3PO_4 . Смесью указанных минеральных кислот готовили, смешивая 40% HNO_3 и 30% H_3PO_4 . Со-

ответственно, для полного разложения нефелинового сиенита в данном случае было израсходовано 1059,6 г 40% HNO_3 + 30% H_3PO_4 .

Материальный баланс для азотно- и фосфорнокислотного разложения (расчёт для 1 кг нефелиновых сиенитов месторождения Турпи) приведён в таблице 2.14.

Таблица 2.14

Материальный баланс для азотно- и фосфорнокислотного разложения нефелинового сиенита Турпи)

Приход	В граммах	%	Расход	В граммах	%
Al_2O_3	223	10.83	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$	398.8	19.36
Fe_2O_3	64	3.1	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3$	147.6	7.17
Na_2O	65	3.16	$\text{NaNO}_3 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4$	130.5	6.34
K_2O	66	3.2	$\text{KNO}_3 \cdot \text{K}_3\text{PO}_4$	109.8	5.33
CaO	25	1.21	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CaHPO}_4$	80.8	3.9
SiO_2	530	25.73	SiO_2 , в том числе непрореагировавшие элементы	899.5	43.67
Кристаллизационная вода	27	1.31	H_2O	77.9	3.78
HNO_3 , 40% H_3PO_4 , 30%	1059.6	51.45	$\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, избыток	214.7	10.42
<i>ИТОГО:</i>	<i>2059.6</i>	<i>100</i>	<i>ИТОГО:</i>	<i>2059.6</i>	<i>100</i>

На основании проведения материального баланса нами определено количество оксида алюминия при разложении нефелинового сиенита указанными количествами HNO_3 и H_3PO_4 , которое составило 47.51%. Соответственно, в эксперименте нами получены соединения $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$, общее количество которых составило 398.8 г, то есть можно констатировать, что от общего количества

Al_2O_3 в реакции взаимодействия со смесью кислот не вступает больше половины оксида алюминия - 52.49%. Такие же эксперименты были проведены для оксида железа при разложении нефелинового сиенита указанными количествами HNO_3 и H_3PO_4 , количество извлекаемого Fe_2O_3 составило 83.5%. Соответственно, в эксперименте нами получены соединения $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3$, общее количество которых составило 147.6 г, то есть можно констатировать, что от общего количества Fe_2O_3 в реакции взаимодействия со смесью кислот не вступает всего 16.6% оксида железа. Также отмечается переход в раствор оксидов кремния, калия, натрия и кальция, а избыток смеси кислот $\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ в расходной части материального баланса для этих оксидов равен величине 214.7г.

ГЛАВА 3. КИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД

3.1. Извлечение глинозёма из алюмосиликатных руд Таджикистана с использованием соляной кислоты [131]

В Таджикистане проводится большой спектр исследовательской деятельности, направленной на переработку различных алюмосодержащих руд страны. Так, в частности, в [71-74] Х.С. Сафиев и сотр. изучили разложение руд - нефелиновых сиенитов с использованием различных кислот. Также имеется много работ [101-106], в которых минеральными кислотами авторы разлагали различные руды – аргиллитовые, каолины при варьировании технологических параметров.

Исходя из выше изложенного, нами в данном подразделе рассматривается разложение алюмосодержащих низкокачественных руд – исходных и предварительно термически обработанных – с использованием HCl при оптимальных параметрах кислотного разложения (время обработки 1 ч 20% соляной кислотой при $t=95-98^\circ\text{C}$, размер фракций руды 0.1 мм и менее).

Для руд месторождений Таджикистана изучены их химико-минералогические составы, которые приводятся в разделе 2.2 (таблица 2.1). Анализ таблицы 2.1 показал, что в алюмосодержащих рудах имеются достаточные содержания глинозёма (20-31.6%), низкие содержания оксида железа (0.7-12.0%), однако ряд руд, в частности нефелиновые сиениты в составе содержат помимо Al_2O_3 и Fe_2O_3 , также оксиды калия, из которых после их извлечения можно получить калийные удобрения, а также другие оксиды, которые также можно использовать для различных целей.

Согласно исследования минералогического состава алюмосодержащих руд, в их составе обнаружены следующие минералы - кремнезём (около 50%), кальцит, каолинит, анортит, биотит, микроклин, ортоклаз, альбит, нефелин и др.

Для исследования процессов разложения алюмосодержащих руд Таджикистана проведён сравнительный анализ переработки указанных в таблице 3.1 руд с использованием HCl , результаты данного анализа также отражены на рисунке 3.1, в котором разлагались исходные руды, а также на рисунке 3.2, в котором приведено сравнение извлечения оксидов алюминия и железа из руд, предварительно

подвергшихся термической обработке при $t=900^{\circ}\text{C}$. Как можно увидеть из рисунка 3.1, обработка руд 20% HCl при $t=95-98^{\circ}\text{C}$ показывает низкие выходы оксидов, не превышающие 50%, а для руды с предварительной термообработкой эти извлечения значительно выше. Полученные нами данные хорошо согласуются с данными, полученными в работах [70, 100].

Данные руды, хотя в их составе и содержатся низкие содержания глинозём-содержащих компонентов, представляют интерес для исследователей и потребителей в связи с содержанием в них кроме глинозёма ряда других востребованных компонентов. В частности, после обработки соляной кислотой указанных руд возможно получение в качестве конечных продуктов хлоридов алюминия и хлоридов железа, которые необходимы для получения смешанных коагулянтов для очистки вод от различных загрязнителей. Смешанный коагулянт, полученный из алюмосодержащих руд позволяет снизить в воде содержание солей железа.

Таблица 3.1

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

№	Алюмосиликатная руда	Исходная руда, % извлечения		Разложение после об- жига, % извлечения	
		Al_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3
1	Нефелиновые сиениты (м. Турпи)	48.7	93.0	96.8	99.0
2	Каолиновые глины (м. Зидды)	10.7	25.1	60.7	47.9
3	Сиаллит (м. Восточные Зидды)	5.2	98.9	84.1	95.0
4	Аргиллиты (м. Чашма-Санг)	20	30	96.0	55.0
5	Аргиллиты (м. Зидды)	18	28	51.0	87.0
6	Зелёные каолиновые глины (м. Зидды)	15	25	30	45
7	Каолиновые глины (м. Чашма-Санг)	12	20	22	40
Примечание: м – месторождение.					

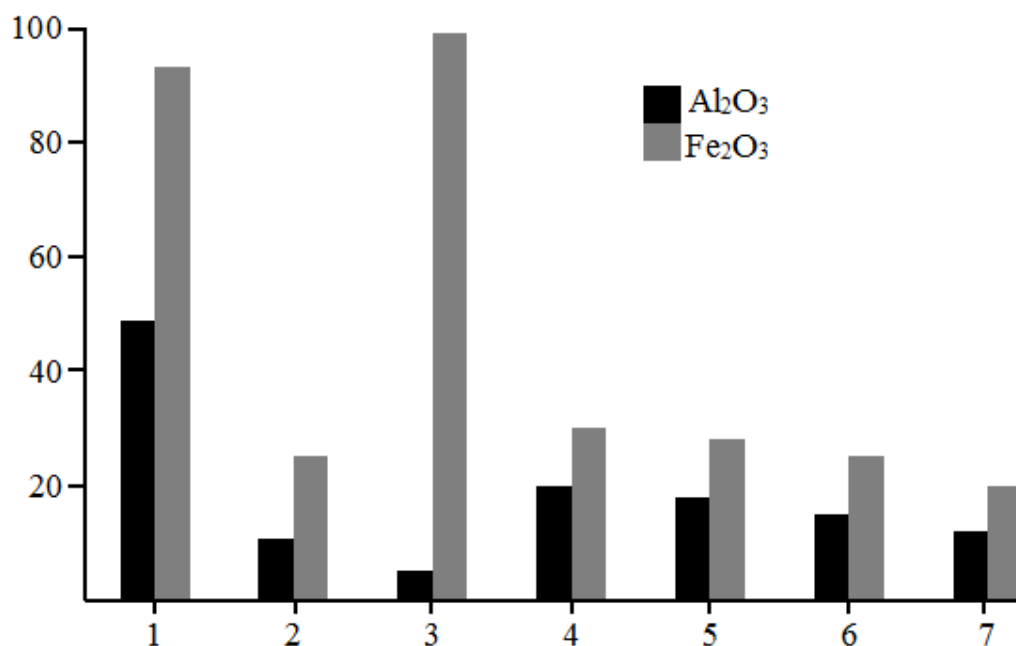


Рисунок 3.1. Исходные алюмосиликатные руды без предварительного обжига: 1. Нефелиновые сиениты (м. Турпи), 2. Каолиновые глины (м.Зидды), 3. Сиаллит (м. Восточные Зидды), 4. Аргиллиты (м. Чашма-Санг), 5. Аргиллиты (м. Зидды), 6. Зелёные каолиновые глины (м. Зидды), 7. Каолиновые глины (м. Чашма-Санг).

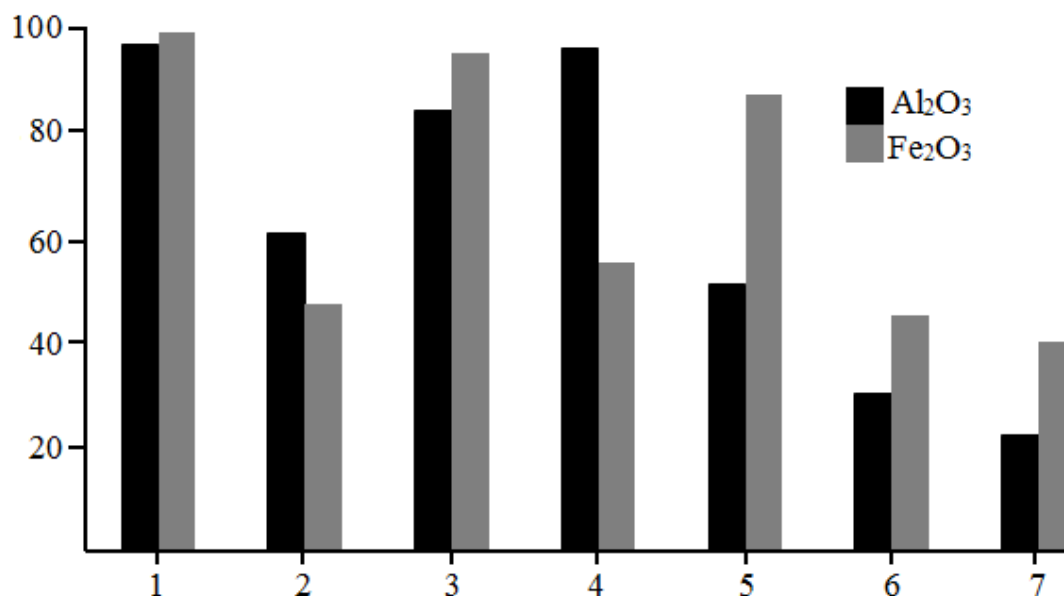


Рисунок 3.2. Алюмосиликатные руды с предварительным обжигом: 1. Нефелиновые сиениты (м. Турпи), 2. Каолиновые глины (м. Зидды), 3. (Сиаллит м. Восточные Зидды), 4. Аргиллиты (м. Чашма-Санг), 5. Аргиллиты (м. Зидды), 6. Зелёные каолиновые глины (м. Зидды), 7. Каолиновые глины (м. Чашма-Санг).

После проведения исследований по комплексной переработке алюминиевых руд с использованием HCl разработана комплексная обобщённая технологическая схема (рисунок 3.3).

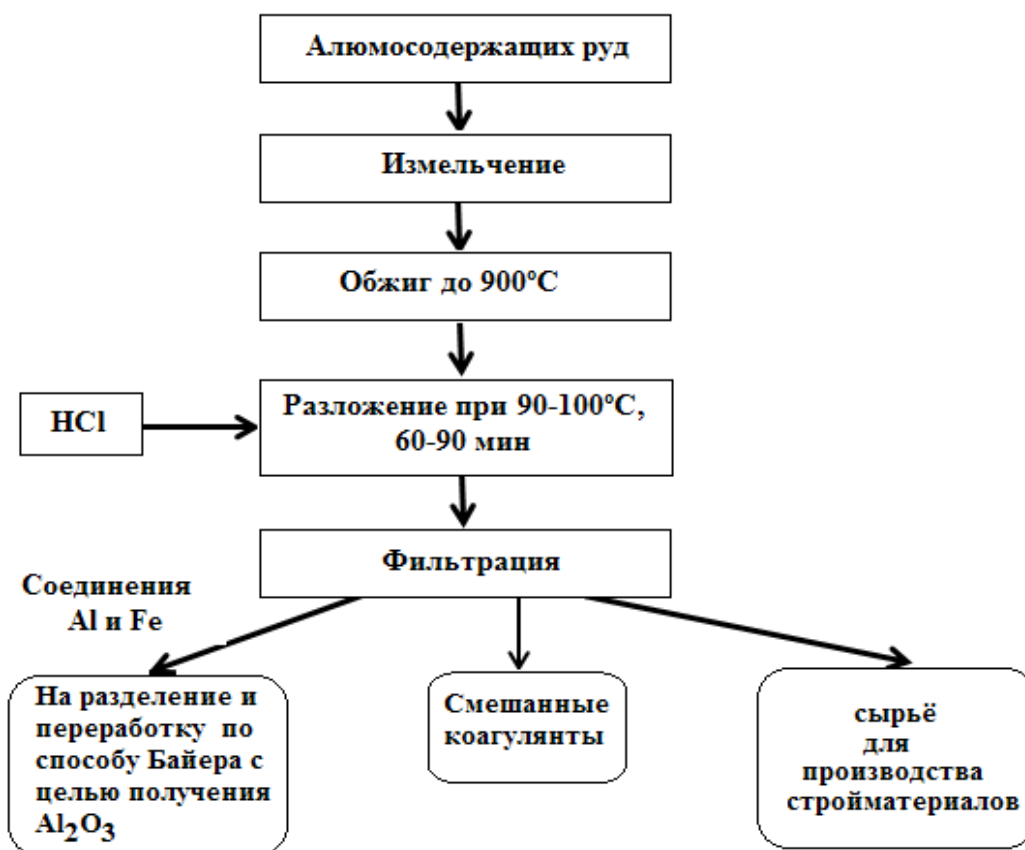


Рисунок 3.3. Обобщённая технологическая схема для комплексной переработки алюминиевых руд с использованием HCl.

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

3.2. Разложение аргиллитов Зидди серной кислотой с предварительным активацией NaOH

Чтобы провести обоснование кислотного разложения алюмосиликатных руд, авторы [140 - 144] рассмотрели свойства ряд изотерм растворимости при различных температурах.

На рисунке 3.4 приводится алюмо-железосодержащая система вида $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, которая была исследована в температурном диапазоне от 20 до 90°C, из которой видно, что при увеличении в системе содержания ионов железа снижается растворимость сернокислого алюминия [143].

На основании изотерм растворимости рассматриваемой алюмо-железосодержащей системы определены для соединений $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=16, 18$) и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ их области кристаллизации, что видно из рисунков 3.5 и 3.6

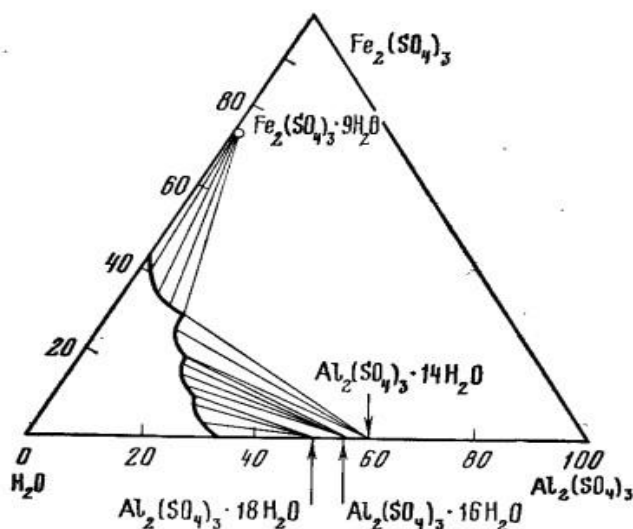


Рисунок 3.4. Вид изотермы растворимости для алюмо-железосодержащей системы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ при температуре, равной 40°C [143].

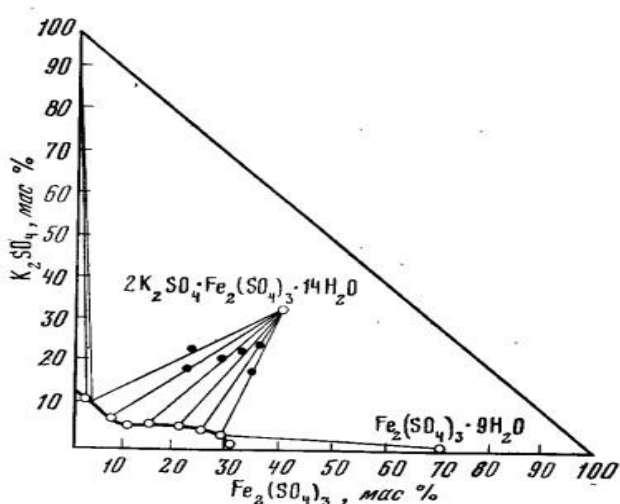


Рисунок 3.5. Вид изотермы растворимости для калий-железосодержащей системы $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ при температуре, равной 40°C [144].

Рассмотреть и обосновать разложение алюмосодержащей руды с использованием серной кислоты позволяют системы, в которых присутствуют сульфаты железа.

Поэтому в данном разделе исследовано разложение аргиллитовой руды Зиддинского месторождения с использованием H_2SO_4 и предварительным активированием исследуемой руды щёлочью NaOH .

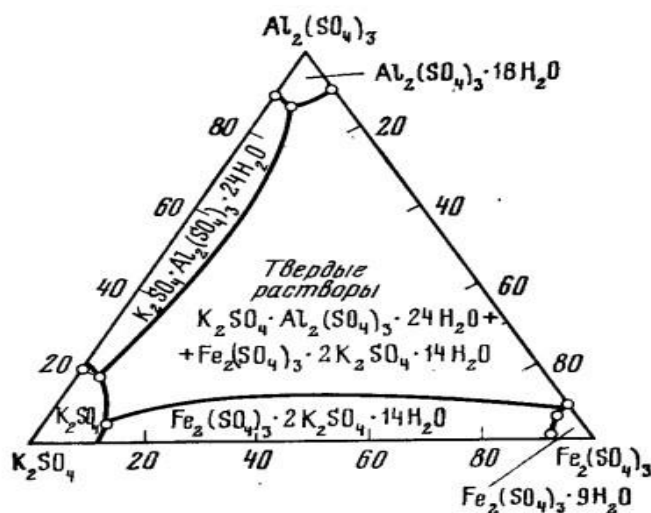


Рисунок 3.6. Вид изотермы растворимости для калий-алюмо-железосодержащей системы $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ при температуре, равной 40°C [144].

Для аргиллитовой руды Зиддинского месторождения определён химико-минералогический состав, результаты которого отражены в разделе 2.2, таблице 2.1.

Спекание аргиллитовой руды со щёлочью NaOH проводили при $t=800\text{-}850^\circ\text{C}$, далее полученный спёк промывали водой и обрабатывали 1 час при $t=98^\circ\text{C}$ с добавлением в 40% H_2SO_4 .

Для процесса разложения аргиллитовой руды изучено влияние некоторых параметров на извлечение из этой руды оксидов, результаты исследования оформлены в рисунке 3.7, из которого видно, что для увеличения степеней извлечения оксидов варьировали такие параметры, как диапазон температур разложения, продолжительность процесса разложения, концентрация H_2SO_4 .

Как видно из рисунка 3.7а, извлечение оксидов (Al_2O_3 и Fe_2O_3) из аргиллитовой руды месторождения Зидды при увеличении t в диапазоне 20-98°C также увеличивается, при этом для изучаемой руды Зидды максимальное извлечение достигается при $t=98^\circ\text{C}$ по оксиду алюминия – 92%, по оксиду железа – 56%, что видно из кривых 1 и 2, соответственно (рисунок 3.7а).

Как видно из рисунка 3.7б, на нём приводятся результаты, характеризующие влияние температурного режима, времени кислотной обработки серной кислотой в диапазоне 15-60 минут на извлечение оксида алюминия и оксида железа из аргиллитовой руды. Данные исследования показали, что при обработке руды в течение 15 минут при $t=98^\circ\text{C}$ результаты следующие: извлечение по оксиду алюминия – 88%, по оксиду железа – 43%, соответственно, при увеличении времени обработки руды до 1 ч извлечения оксидов увеличиваются, составляя по оксиду алюминия 92%, по оксиду железа 56%, что видно из линий 1 и 2 рисунка 3.7б.

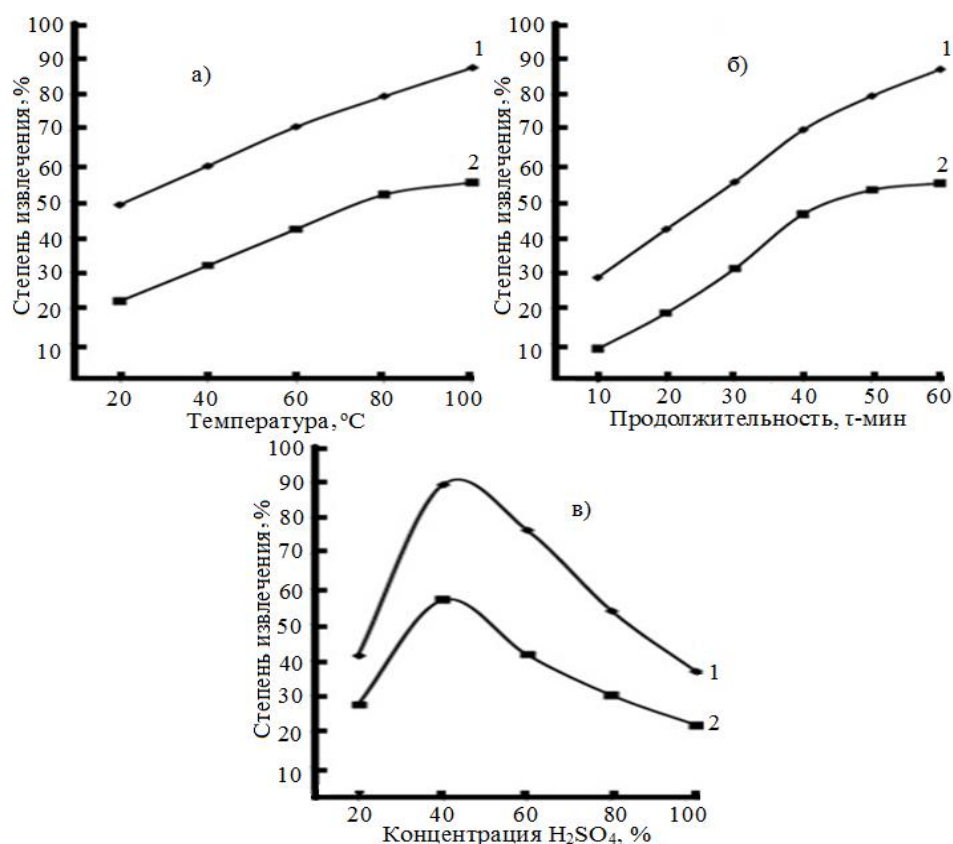


Рисунок 3.7. Влияние температуры (а), времени обработки (б), концентрации H_2SO_4 (в) на извлечение оксидов из аргиллитовой руды Зиддинского месторождения (1 - Al_2O_3 , 2 - Fe_2O_3).

Соответственно было исследовано влияние концентрации H_2SO_4 на процесс разложения указанных аргиллитовых руд. При исследовании меняли концентрацию серной кислоты в пределах 20-96.5%.

Для аргиллитовых руд также исследовано влияние концентрации H_2SO_4 на степени извлечения из них оксидов. Как видно из рисунка 3.7в, извлечение оксидов (Al_2O_3 и Fe_2O_3) из аргиллитовой руды при увеличении концентрации H_2SO_4 в диапазоне 20-40% также увеличивается. Так, при обработке руды 20% H_2SO_4 извлечение по оксиду алюминия составило 90%, по оксиду железа – 46%, при увеличении концентрации H_2SO_4 до 40% извлечение увеличилось до следующих показателей: по оксиду алюминия – до 92% и по оксиду железа – до 56%, при увеличении концентрации H_2SO_4 до 96.5% извлечения начинают заметно снижаться, составляя по оксиду алюминия – 35% и по оксиду железа 20-25%, что видно из кривых 1 и 2, соответственно (рисунок 3.7в). Соответственно, показано, что при увеличении в процессе разложения концентрации H_2SO_4 свыше 40% не позволяет увеличиваться степеням извлечения указанных оксидов данный механизм можно объяснить тем, что твёрдая фаза начинает преобладать над жидкой, то есть соотношение Т:Ж изменяется в сторону увеличения твёрдой фазы, из-за чего в процессе разложения пульпа начинает плохо перемешиваться, замедляя извлечение оксидов.

Изучалось влияние размера фракций руды на извлечение оксидов из аргиллитовой руды при её переработке с использованием H_2SO_4 и показано, что оптимальными фракциями руды являются её размеры не более 0.1 мм.

Соответственно, на основании проведённых опытов по разложению аргиллитовой руды Зидды при переработке её серной кислотой определены и рекомендованы оптимальные параметры её разложения, а именно: предварительное спекание руды со щёлочью NaOH при $t=800-850^\circ\text{C}$, обработка горячей (80°C) водой в течение 30-35 мин, разложение 40% H_2SO_4 в течение 1 ч при $t=90-98^\circ\text{C}$, размер фракций руды ниже 0.1 мм, с соблюдением данных параметров из аргиллитовой руды руд извлекается Al_2O_3 - 92%, Fe_2O_3 – 56.6%.

3.3. Технологические аспекты переработки алюмосиликатных руд серной кислотой

В настоящем подразделе приведены результаты исследования разложения алюмосиликатных руд (исходных и обожжённых) с использованием H_2SO_4 . Также проведён сравнительный анализ, касающийся извлечению оксидов из составов различных алюминиевых руд Таджикистана.

Для сравнительного анализа нами были выбраны алюминиевые руды нескольких месторождений – проведено исследование нефелиновые сиенитов Турпи, сиаллитовых руд и каолиновых глин Зидды, а также аргиллитовых руд Зидды и Чашма-Санг.

Сравнительный анализ переработки указанных руд с использованием H_2SO_4 отражён на рисунке 3.8, в котором разлагались исходные руды, а также на рисунке 3.9, в котором приведено сравнение извлечения оксидов алюминия и железа из руд, предварительно подвергшихся термической обработке при $t=700-900^\circ\text{C}$. Как можно увидеть из рисунка 3.8, обработка руд H_2SO_4 при $t=95-98^\circ\text{C}$ показывает низкие выходы оксидов, не превышающие 50%, кроме бентонитовых глин и цеолитовых руд, показавшие более высокие выходы оксидов. Для руд с предварительной термообработкой эти извлечения значительно выше.

Анализ результатов исследования позволяет сделать заключение о том, что аргиллитовые руды и каолиновые глины целесообразнее перерабатывать с предварительной термической обработкой и последующей обработкой H_2SO_4 , при этом отмечаются более высокие выходы основных продуктов – глинозёма и Fe_2O_3 .

Как видно из диаграмм, представленных на рисунках 3.8 и 3.9, предварительная термообработка руд оказывает значительное влияние на извлечение компонентов из руд, при этом максимальные извлечения компонентов - Al_2O_3 и Fe_2O_3 отмечаются для каолиновой глины и аргиллитовой руды Чашма-Санг.

Как известно, сиаллитовые руды, являющиеся одними из основных типов каолинсодержащего сырья, в своём составе имеют значительные содержания железа, что затрудняет их использование для производства фаянсовых и фарфоро-

вых изделий. Из рисунков 3.8 и 3.9 можно увидеть, что при переработке данного типа сырья в нём отмечается полное обезжелезование под воздействием серной кислоты, следовательно, из сиаллитовых руд можно получать как побочные продукты сырьё для фаянсово-фарфоровых производств. Кроме того, из рисунка 3.9 можно сделать заключение, что бентонитовые глины и цеолитовые руды не нуждаются в предварительной термообработке, из них даже в исходном виде после сернокислотной обработки извлекается свыше 89% глинозёма.

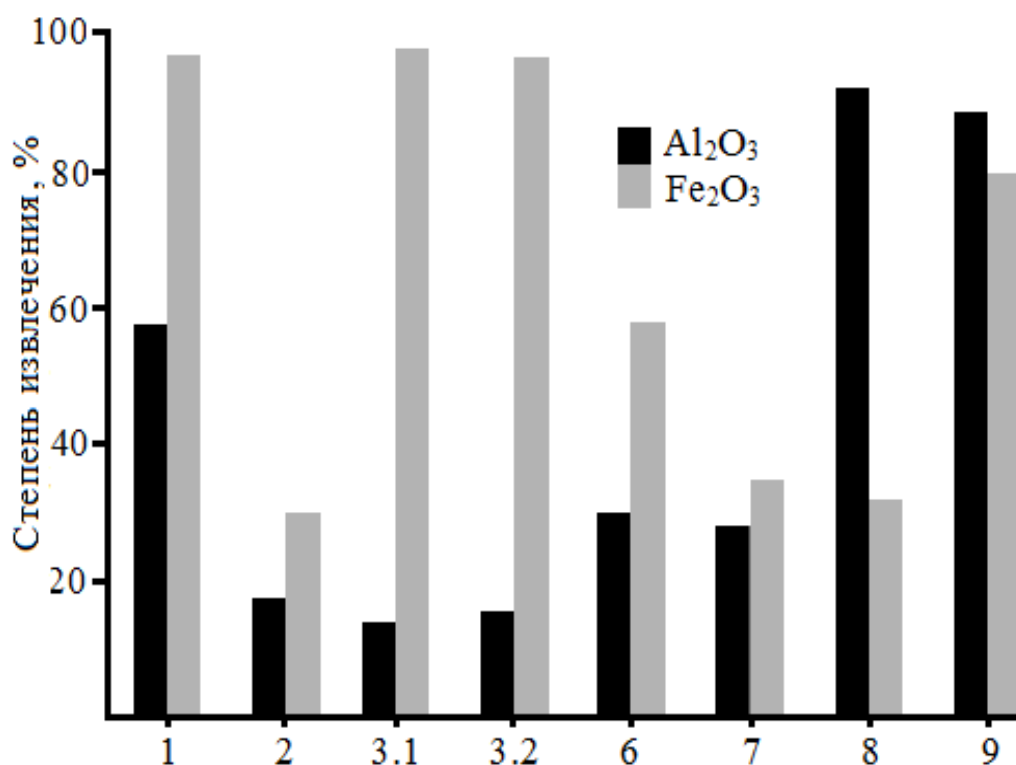


Рисунок 3.8. Степень извлечения оксидов алюминия и железа из необо-
жженных алюмосиликатных руд (1 - нефелиновые сиениты (м. Турпи), 2 - каоли-
новые глины (м. Зидды), 3.1 - (м. Миёнаду), 3.2 - (м. Восточные Зидды), 6 - зелё-
ные каолиновые глины (м. Чашма-Санг), 7 - каолиновые глины (м. Чашма-Санг),
8 - цеолиты, 9 - бентониты (м. Шаршар).

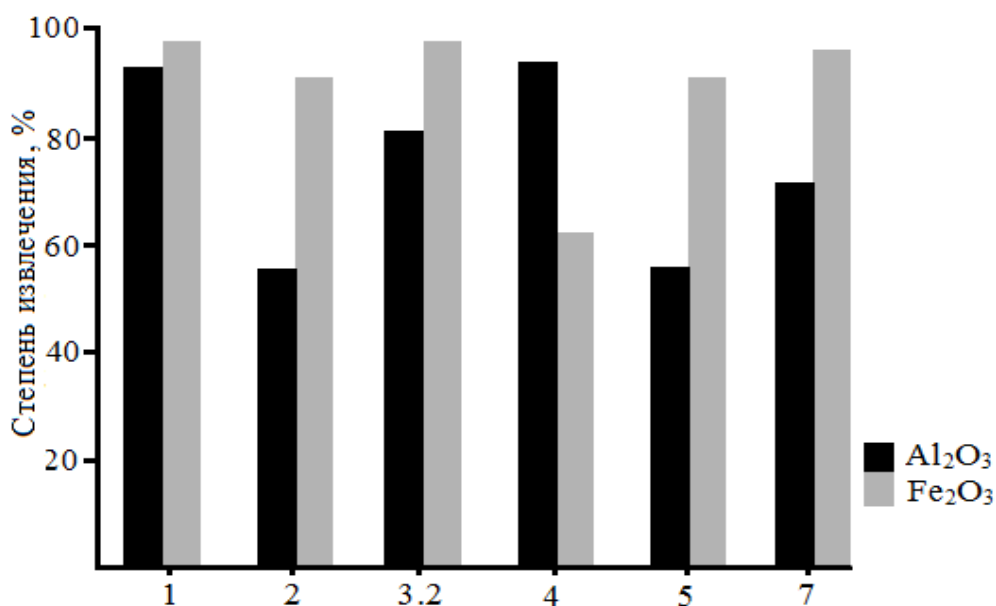


Рисунок 3.9. Степень извлечения оксидов алюминия и железа из обожженных алюмосиликатных руд (1- нефелиновые сиениты (м. Турпи), 2 - каолиновые глины (м. Зидды), 3.2 - (м. Восточные Зидды), 4 - аргиллиты (м. Чашма-Санг), 5 - аргиллиты (м. Зидды), 7 - каолиновые глины (м. Чашма-Санг)).

На основании полученных оптимальных параметров предлагается разработанная схема по комплексному разложению аргиллитовой руды Чашма-Санг с использованием минеральных кислот, которая схематически приводится на рисунке 3.6.

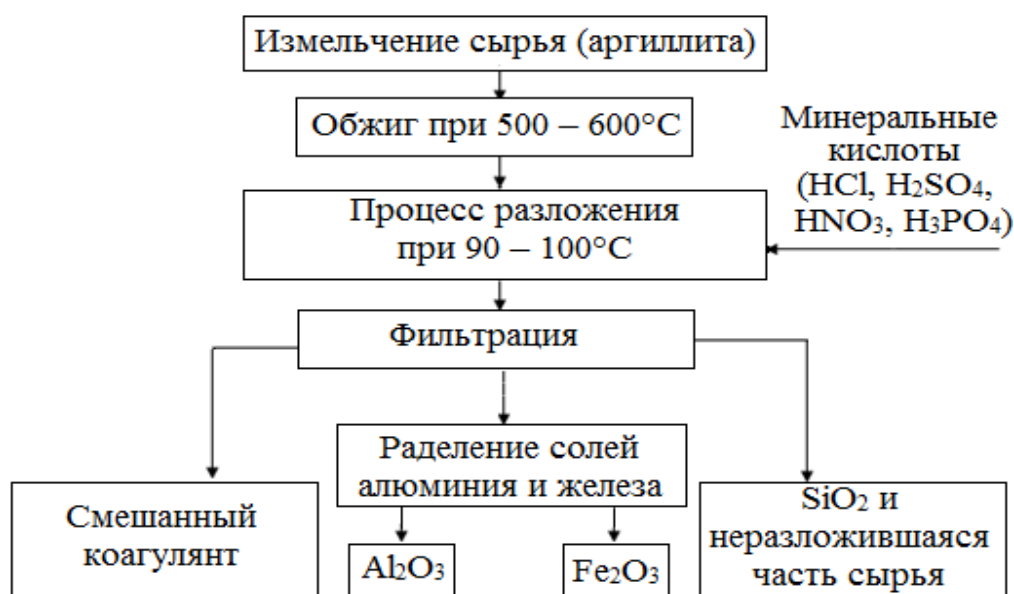


Рисунок 3.10. Схема для комплексного разложения аргиллитовой руды Чашма-Санг с использованием минеральных кислот.

3.4. Разложение зелёных глин серной кислотой с предварительной активацией NaOH

В рамках нашего исследования также была поставлена задача по изучению физико-химических основ разложения сырья месторождения Чашма-Санг - зелёной глины с использованием H_2SO_4 , а также с предварительной активацией зелёной глины щёлочью (NaOH).

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

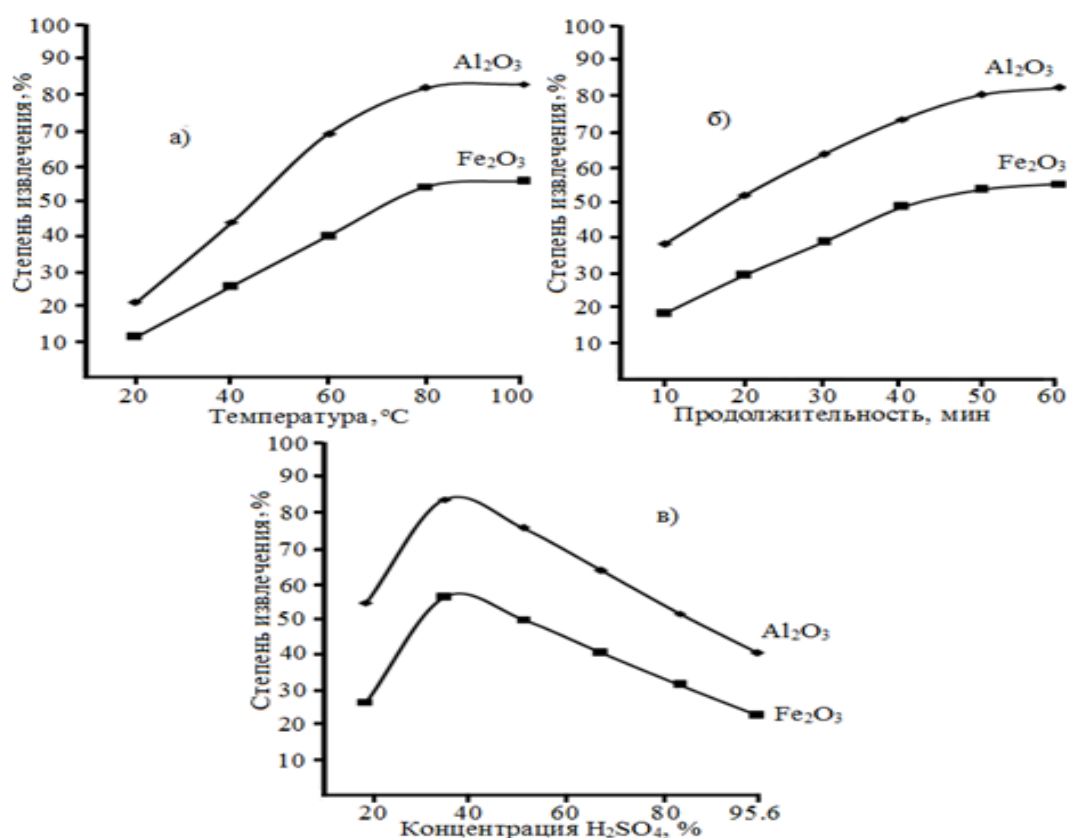


Рисунок 3.11. Влияние температуры (а), времени обработки (б), концентрации H_2SO_4 (в) на извлечение оксидов из зелёной глины Чашма-Санг.

Для процесса разложения зелёной глины изучено влияние некоторых параметров на извлечение из этой руды оксидов, результаты исследования оформлены в рисунках 3.11 и 3.12, а также в таблице 3.2, из которых видно, что для увеличения степеней извлечения оксидов варьировали такие параметры, как диапазон температур разложения, продолжительность процесса разложения, концентрация H_2SO_4 .

Таблица 3.2

Влияние некоторых технологических параметров на извлечение оксидов из зелёной глины при её разложении с использованием H_2SO_4

П/№	Продолжительность разложения, мин	Извлечение, в %	
		Al_2O_3	Fe_2O_3
1	10	35.5	18.6
2	20	48.2	27.7
3	30	58.0	35.5
4	40	68.3	44.0
5	50	76.0	49.5
6	60	83.0	56.58
П/№	Температура разложения, °C	Al_2O_3	Fe_2O_3
1	20	21.2	11.5
2	40	44.0	25.8
3	60	64.0	36.0
4	80	73.5	45.8
5	98	83.0	56.58
П/№	Концентрация кислоты, %	Al_2O_3	Fe_2O_3
1	20	54.0	26.11
2	40	83.0	56.58
3	60	67.5	45.5
4	80	53.4	34.0
5	96	38.5	26.5

Как видно из рисунка 3.11а, извлечение оксидов (Al_2O_3 и Fe_2O_3) из зелёной глины при увеличении t в диапазоне 20-98°C также увеличивается, при этом для изучаемого сырья максимальное извлечение достигается при $t=98^\circ\text{C}$ по оксиду алюминия – 83%, по оксиду железа – 57%.

Как видно из рисунка 3.11б, на нём приводятся результаты, характеризующие влияние времени кислотной обработки H_2SO_4 в диапазоне 15-60 минут на извлечение оксида алюминия и оксида железа из зелёной глины. Данные исследования показали, что при обработке зелёной глины в течение 1 ч извлечения оксидов увеличиваются по сравнению с извлечениями в течение 15 мин.

Соответственно было исследовано влияние концентрации H_2SO_4 на процесс разложения указанных зелёных глин. При исследовании меняли концентрацию серной кислоты в пределах 20-96.5%. Const в данном процессе являлись такие технологические параметры, как $t=98^\circ\text{C}$, время обработки кислотой 30-50 мин. Показано, что максимальные извлечения оксидов достигаются при обработке зелёной глины 40% H_2SO_4 .

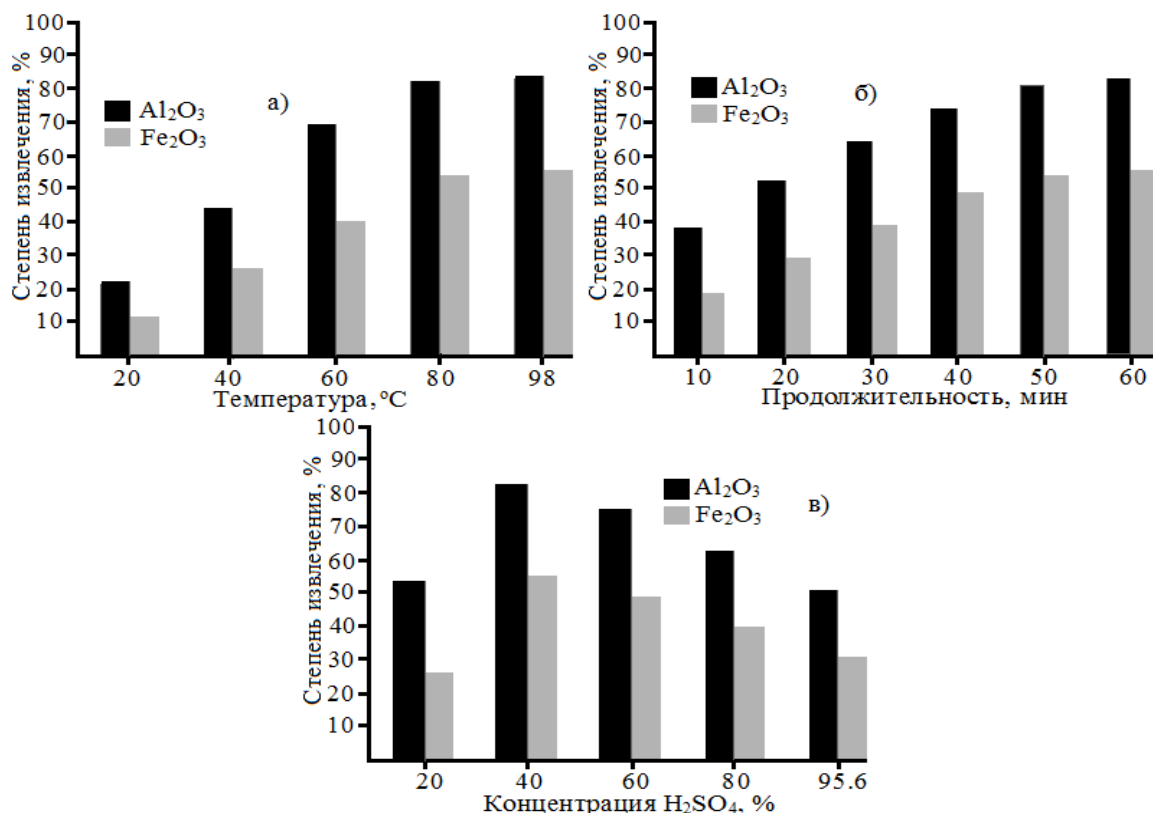


Рисунок 3.12. Влияние t процесса (а), времени обработки кислотой (б), концентрации H_2SO_4 (в) на извлечение оксидов из зелёной глины при разложении её серной кислотой.

На основании проведённых исследований по переработке зелёной глины Чашма-Санг с использованием H_2SO_4 и предварительной термообработкой NaOH для активации процесса проведена разработка технологической схемы для данного процесса. В данной схеме для разложения предложены следующие стадии:

- дробление до фракций 0,1 мм;
- перемешивание NaOH с зелёной глиной с соотношением компонентов 1:1;
- термообработка спеканием при 800-850°C;
- дробление спёка и его промывка в течение 30-50 мин горячей (80°C) водой;
- фильтрация продуктивного раствора;
- выделение из твёрдой фазы алюмината натрия с использованием 8-12% NaOH ;
- разложение с использованием H_2SO_4 (40%);
- отстаивание и фильтрация пульпы (рисунок 3.13).

Таким образом, при разложении зелёной глины с использованием H_2SO_4 , помимо оксидов алюминия и оксидов железа, в продуктивных растворах находятся также различные сульфаты – это сульфаты Al , Fe , Na , K . Осадок представляет собой в основном оксид кремния - SiO_2 , в комплексном методе переработки зелёных глин его можно направлять, как составной элемент строительных материалов. Кроме того, в осадке присутствуют сульфаты Ca , а также ряд других соединений.

Продуктивные растворы, имеющие в своём составе в основном сульфаты алюминия и сульфаты железа, а также незначительные содержания сульфатов калия и сульфатов натрия, рекомендовано направлять на получение из них смешанного коагулянта для очистки вод от различных загрязнений. Кроме того, при дальнейшей переработке продуктивного раствора, представляющего собой смесь различных сульфатов, с использованием NaOH выпадает осадок (с содержанием $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$), а также в растворе находятся Na_2SO_4 , K_2SO_4 , KOH .

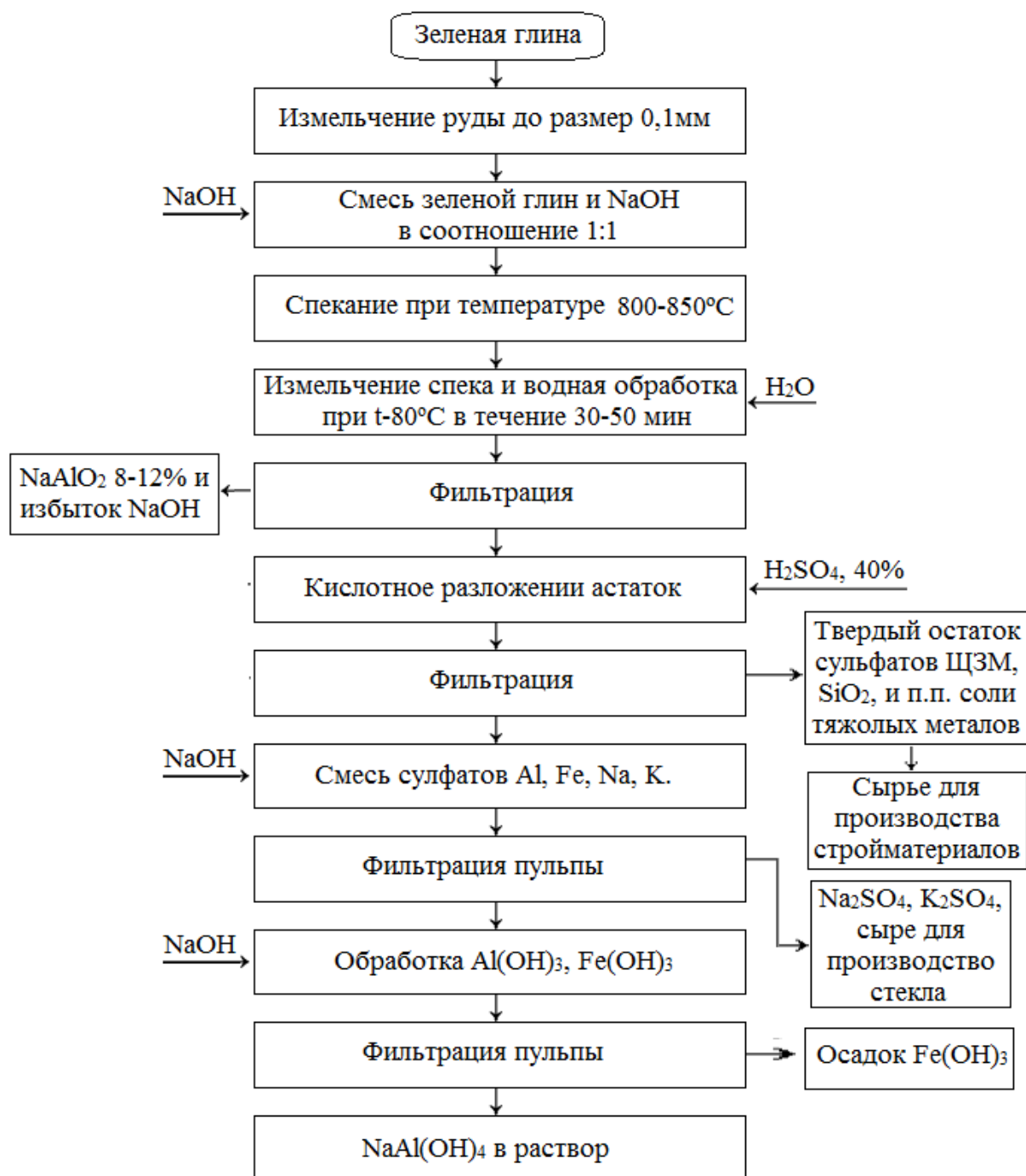


Рисунок 3.13. Схема для разложения зелёной глины Чашма-Санг с использованием H_2SO_4 и предварительной термообработкой NaOH для активации процесса.

Из продуктивного раствора фильтрацией выделяют твёрдый остаток, в составе которого присутствуют Al(OH)_3 и Fe(OH)_3 , в продуктивном растворе остаются соединения Na_2SO_4 , K_2SO_4 , затем из раствора можно извлечь Fe(OH)_3 , который является нерастворимым и выпадает в осадок при изменении pH раствора.

Также из продуктивного раствора извлекается тетрагидроксоалюминат натрия – $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, его нагревание приводит к образованию воды и Al_2O_3 . Соответственно, дополнительные содержания Al_2O_3 , полученные из продуктивных растворов, также находят применение в указанных выше отраслях, а также при получении Al металлического.

Соответственно, на основании проведённых опытов по разложению зелёной глины Чашма-Санг при переработке её серной кислотой и предварительной термообработкой NaOH для активации процесса, определены и рекомендованы оптимальные параметры её разложения, а именно: предварительная активация в течение 1 ч при $800-850^\circ\text{C}$ с соотношением реагентов (зелёная глина: NaOH), равным 1:1; обработка горячей (80°C) водой в течение 30-50 мин, разложение 40% H_2SO_4 в течение 1 ч при 98°C , размер фракций руды ниже 0.1 мм, с соблюдением данных параметров из зелёной глины извлекается 83% Al_2O_3 и 57% Fe_2O_3 .

3.5. Разложение каолиновых глин месторождения Чашма-Санг азотной кислотой с предварительной активацией NaOH

В рамках нашего исследования также была поставлена задача по изучению физико-химических основ разложения сырья месторождения Чашма-Санг - каолиновой глины с использованием HNO_3 , а также с предварительной активацией каолиновой глины щёлочью (NaOH).

Как показал анализ данного разложения, азотная кислота оказывает большое влияние на извлечение из каолиновой глины оксидов. Были проведены опыты по активации данного сырья с использованием NaOH , но без участия HNO_3 со следующими условиями: предварительная термообработка в течение 1 ч при $800-850^\circ\text{C}$, обработка водой – при этом отмечено очень низкое извлечение Al_2O_3 , всего 10-12%, а Fe_2O_3 в раствор не извлекался.

Для процесса разложения каолиновой глины изучено влияние некоторых параметров на извлечение из этого сырья оксидов, результаты исследования оформлены в рисунках 3.14 и 3.15, из которых видно, что для увеличения степе-

ней извлечения оксидов варьировали такие параметры, как диапазон температур разложения, продолжительность процесса разложения, концентрация HNO_3 .

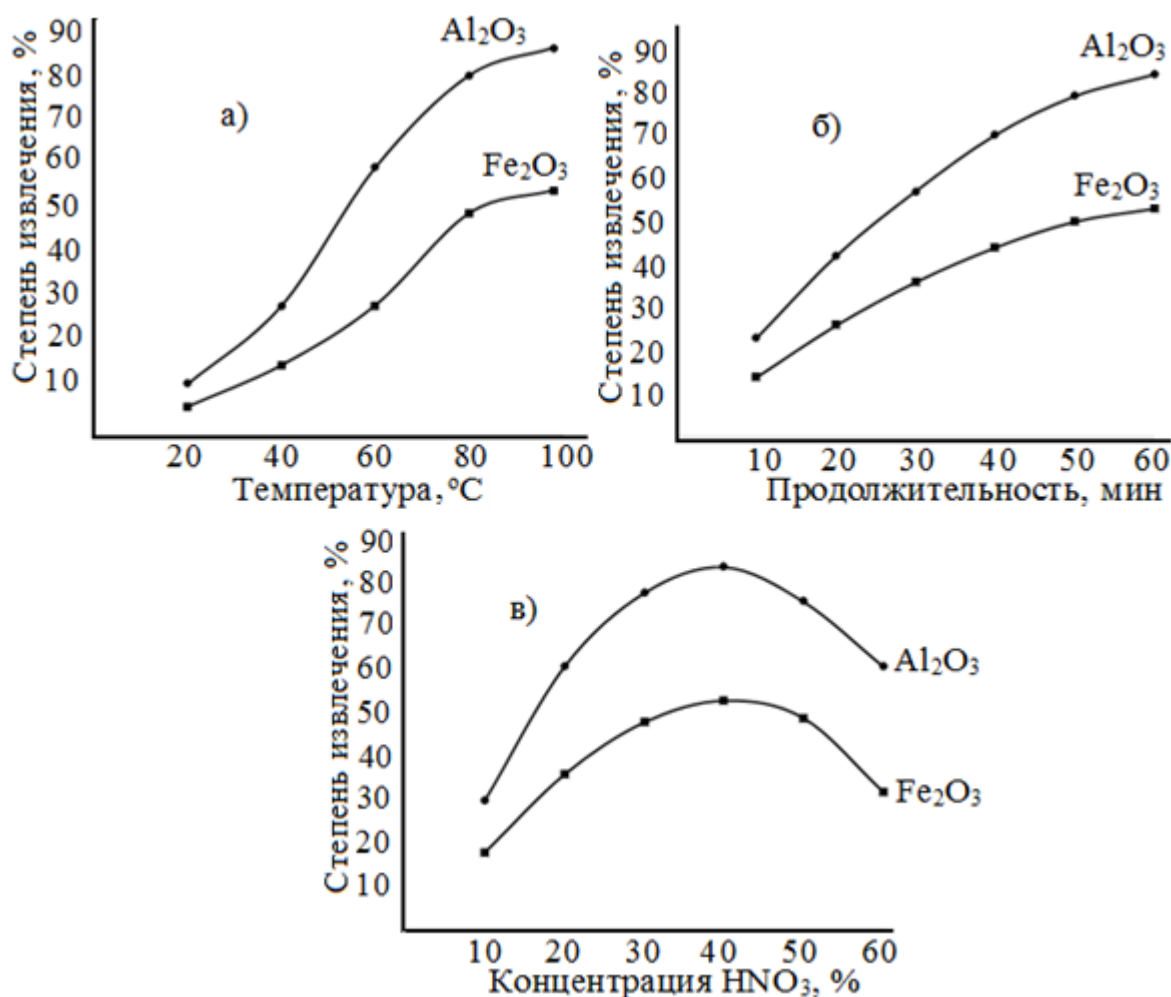


Рисунок 3.14. Влияние температуры (а), времени обработки (б), концентрации HNO_3 (в) на извлечение оксидов из каолиновой глины Чашма-Санг.

Как видно из рисунка 3.14а, извлечение оксидов (Al_2O_3 и Fe_2O_3) из каолиновой глины при увеличении t в диапазоне 20-98°C также увеличивается, при этом для изучаемого сырья максимальное извлечение достигается при 98°C по оксиду алюминия – 84%, по оксиду железа – 53%.

Как видно из рисунка 3.14б, на нём приводятся результаты, характеризующие влияние времени кислотной обработки HNO_3 в диапазоне 15-60 минут на извлечение оксида алюминия и оксида железа из каолиновой глины. Данные иссле-

дования показали, что при обработке каолиновой глины в течение 1 ч извлечения оксидов увеличиваются по сравнению с извлечениями в течение 15 мин.

Соответственно, было исследовано влияние концентрации HNO_3 на процесс разложения указанных каолиновых глин (рисунок 3.14в). При исследовании меняли концентрацию азотной кислоты в пределах 10-60%. Const в данном процессе являлись такие технологические параметры, как $t=98^\circ\text{C}$, время обработки кислотой 30-50 мин. Показано, что максимальные извлечения оксидов достигаются при обработке каолиновой глины 40% HNO_3 .

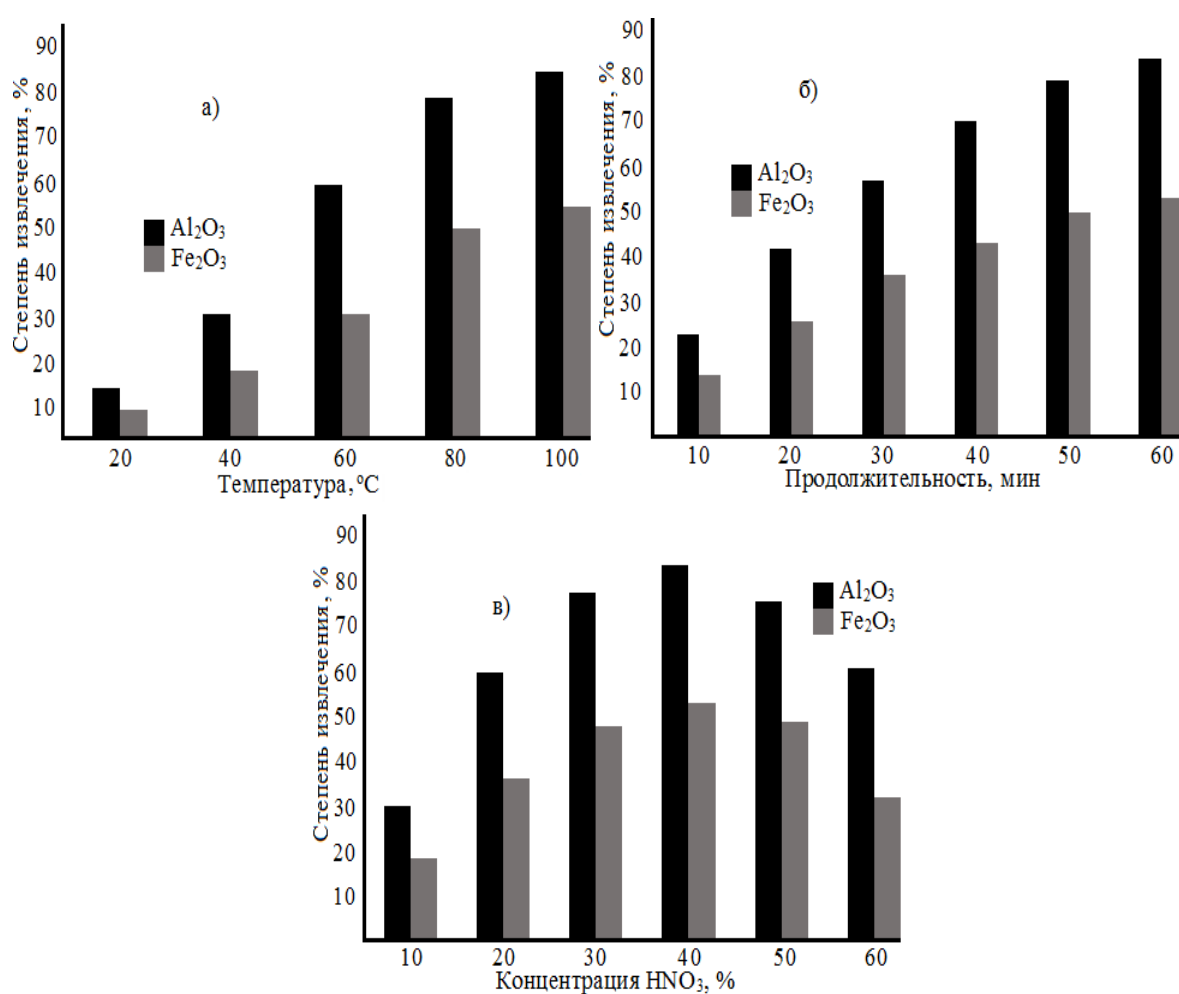


Рисунок 3.15. Влияние t процесса (а), времени обработки кислотой (б), концентрации HNO_3 (в) на извлечение оксидов из каолиновой глины при разложении её азотной кислотой.

На основании проведённых исследований по переработке каолиновой глины Чашма-Санг с использованием HNO_3 и предварительной термообработкой NaOH для активации процесса проведена разработка технологической схемы для данного процесса. В данной схеме для разложения предложены следующие стадии:

- дробление до фракций 0,1 мм;
- перемешивание NaOH с каолиновой глиной с соотношением компонентов 1:1;
- термообработка спеканием при 800-850°C;
- дробление спёка и его промывка в течение 30-50 мин горячей (80°C) водой;
- фильтрация продуктивного раствора;
- выделение из твёрдой фазы алюмината натрия с использованием 8-12% NaOH ;
- разложение с использованием HNO_3 (40%);
- отстаивание и фильтрация пульпы (рисунок 3.16).

Таким образом, при разложении каолиновой глины с использованием HNO_3 , помимо оксидов алюминия и оксидов железа, в продуктивных растворах находятся также различные нитраты – это нитраты Al, Fe, Na, K. Осадок представляет собой в основном оксид кремния - SiO_2 , в комплексном методе переработки каолиновых глин его можно направлять, как составной элемент строительных материалов. Кроме того, в осадке присутствуют нитраты Ca, а также ряд других соединений.

Продуктивные растворы, имеющие в своём составе в основном нитраты алюминия и нитраты железа, а также незначительные содержания нитратов калия и нитратов натрия, рекомендовано далее перерабатывать гидроксидом натрия. При этом в растворе происходит накопление соединений NaNO_3 , KNO_3 , KOH , а в осадок из продуктивного раствора выпадают соединения $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

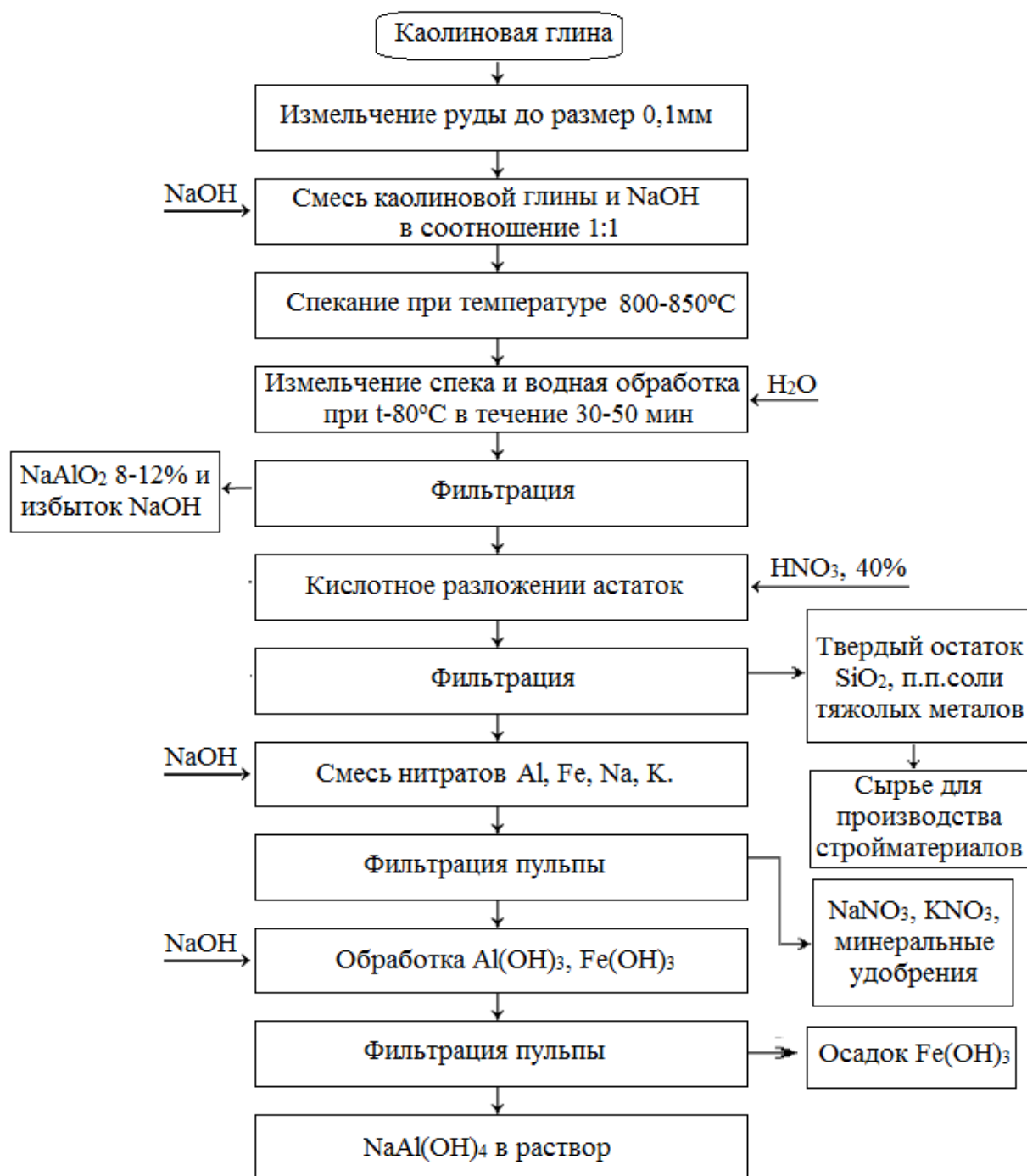


Рисунок 3.16. Схема для разложения каолиновой глины Чашма-Санг с использованием HNO_3 и предварительной термообработкой NaOH для активации процесса.

Из продуктивного раствора фильтрацией выделяют твёрдый остаток, в составе которого присутствуют Al(OH)_3 и Fe(OH)_3 , в продуктивном растворе остаются соединения NaNO_3 , KNO_3 , затем из раствора можно извлечь Fe(OH)_3 , который является нерастворимым и выпадает в осадок при изменении pH раствора.

Также из продуктивного раствора извлекается тетрагидроксоалюминат натрия – $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, его нагревание приводит к образованию воды и Al_2O_3 . Соответственно, дополнительные содержания Al_2O_3 , полученные из продуктивных растворов, также находят применение в указанных выше отраслях, а также при получении Al металлического.

Соответственно, на основании проведённых опытов по разложению каолиновой глины Чашма-Санг при переработке её азотной кислотой и предварительной термообработкой NaOH для активации процесса, определены и рекомендованы оптимальные параметры её разложения, а именно: предварительная активация в течение 1 ч при $800\text{--}850^\circ\text{C}$ с соотношением реагентов (каолиновая глина: NaOH), равным 1:1; обработка горячей (80°C) водой в течение 30-50 мин, разложение 40% HNO_3 в течение 1 ч при 98°C , размер фракций руды ниже 0.1 мм, с соблюдением данных параметров из каолиновой глины извлекается 84% Al_2O_3 и 53% Fe_2O_3 .

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

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

Кинетические процессы, протекающие при указанном разложении каолиновой глины Чашма-Санг, были исследованы на основании кинетических кривых, которые строились непосредственно для данного процесса и приведены на рисунках 3.17а и 3.18а. Характер кинетических кривых на рисунках 3.17а и 3.18а подтверждает технологические параметры, ранее определённые опытным путём и

можно утверждать на основании этих кривых, что из каолиновой глины при её обработке HNO_3 при $t=98^\circ\text{C}$ максимальное извлечение Al_2O_3 составляет 82-84% в течение 1 ч. Максимальное извлечение в течение 1 ч для Fe_2O_3 составило 51-53%. Однако, как видно из рисунков 3.17а и 3.18а и подтверждено опытным путём, при снижении t процесса до 80°C извлечение оксида алюминия также снижается, составляя при этом величины в пределах 76-78%, оксида железа – снижается до 45-47%.

Как можно увидеть из рисунков 3.17б и 3.18б, на них графически приводится изменение значений $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени обработки каолиновой глины. Линии на графике имеют отрицательный наклон ($K/2.303$) и представляют до 40°C прямые линии, а при 60°C и выше – прямые линии переходят в параболы, поскольку при температуре $>60^\circ\text{C}$ в каолиновой глине происходит полное разложение её глинозёмсодержащих минералов. Рисунки 3.17в и 3.18в представляют собой изменение обратной абсолютной t от величины $\lg K_{\text{ср}}$. Соответственно, константы скоростей от температуры процессов для данного разложения каолиновой глины с использованием азотной кислоты подчиняются закону, который впервые открыл С. Аррениус. Описание линий на рисунке 3.17 проводили с использованием уравнения 1-го порядка согласно следующей формуле:

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

где: α - степень разложения;

τ – время, мин;

K – константа скорости разложения, мин.

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

Для исследуемого процесса разложения каолиновой глины руды с использованием HNO_3 и предварительной термообработкой NaOH для активации процесса, а также выделением оксида алюминия и оксида железа, вычислена величина энергии активации и величина предэкспоненциального множителя (K_0) указанного процесса разложения согласно следующей формуле (уравнение 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.

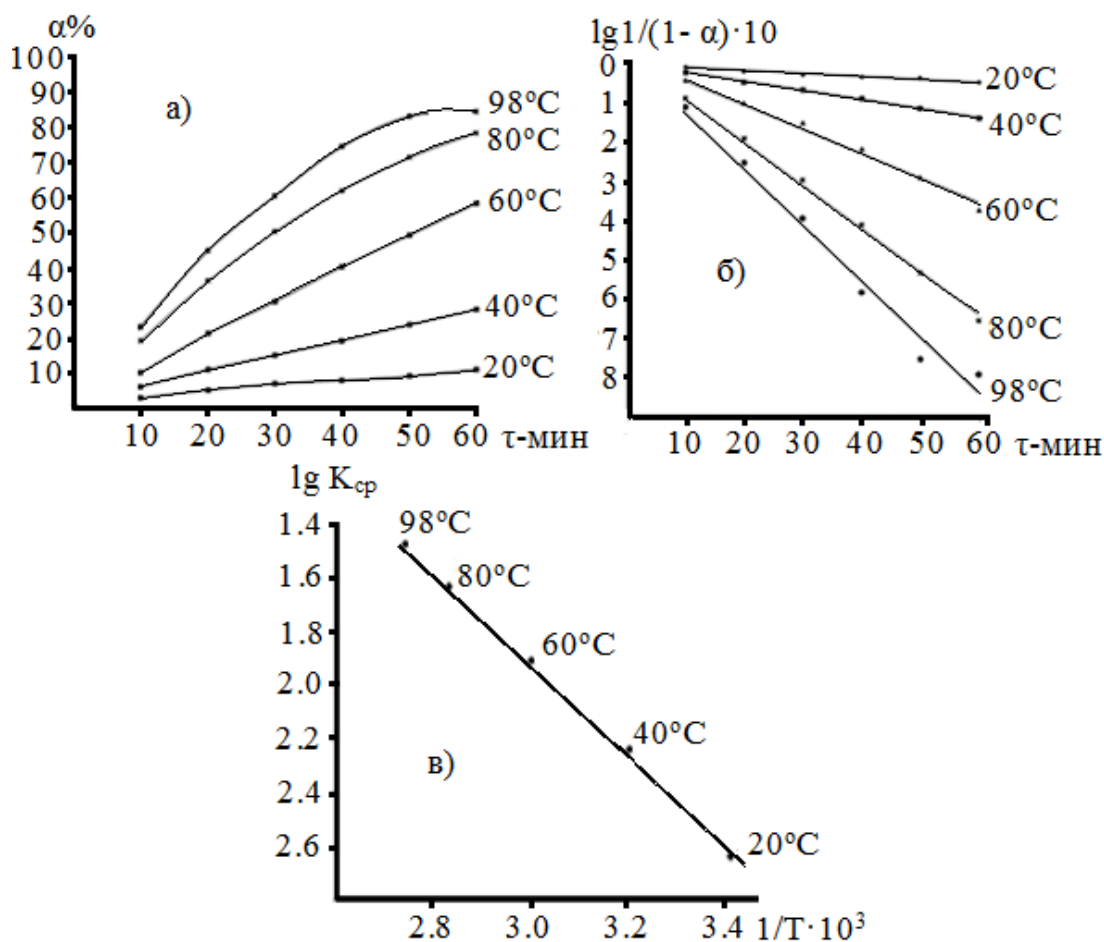


Рисунок 3.17. Влияние времени обработки (а), значений $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени обработки (б) и изменений $\lg K_{cp}$ (в) на извлечение оксида алюминия при переработке каолиновой глины с использованием 40% HNO_3 и предварительной термообработкой NaOH для активации процесса.

Соответственно, значения энергии активации данного процесса составили по оксиду алюминия - 28,36 кДж/моль, по оксиду железа - 27,79 кДж/моль, вычисление которых были осуществлены на основании построения кинетических

кривых процесса. Рассчитанные величины энергии активации подтверждают, что процесс разложения проходит в смешанной области, ближе к диффузионной.

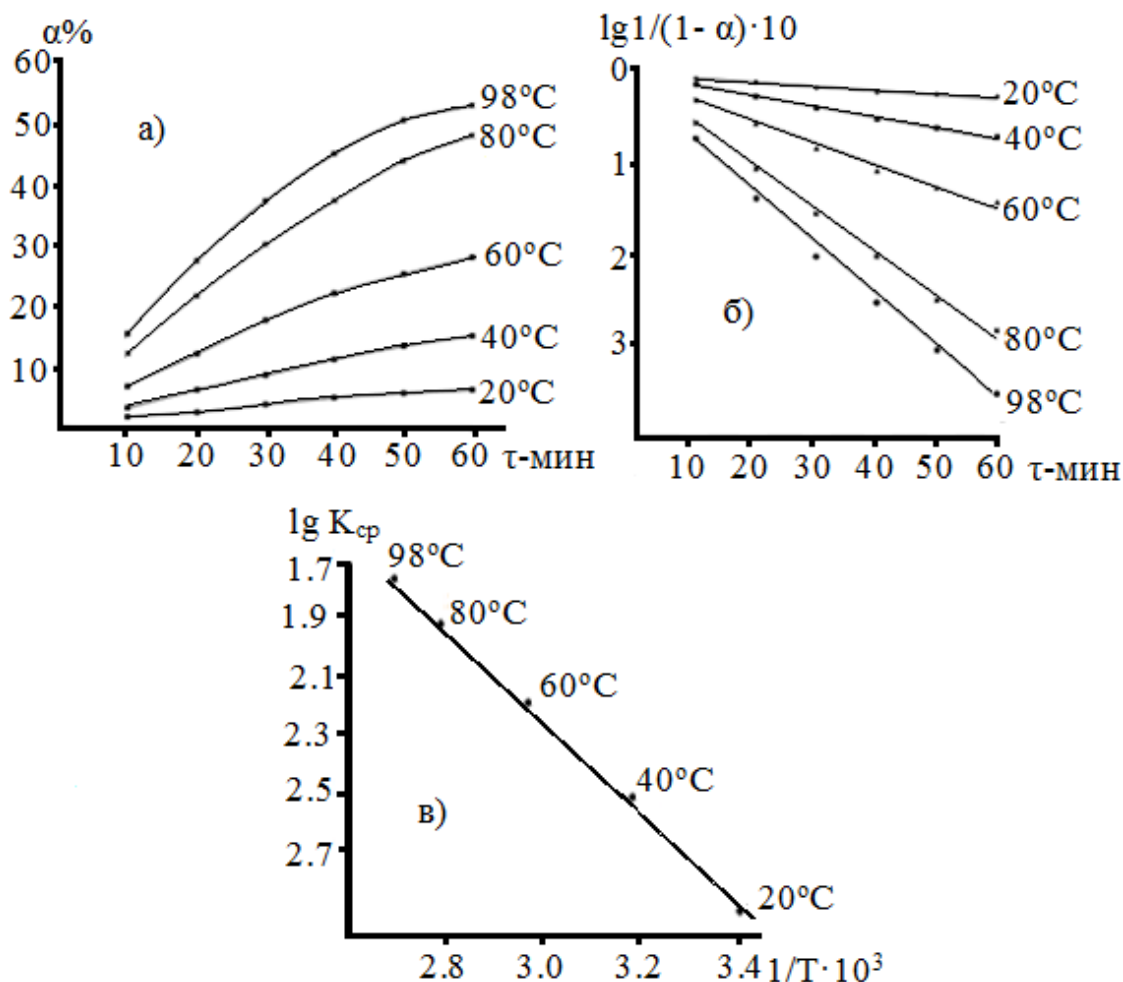


Рисунок 3.18. Влияние времени обработки (а), значений $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени обработки (б) и изменений $\lg K_{sp}$ (в) на извлечение оксида железа при переработке каолиновой глины с использованием 40% HNO_3 и предварительной термообработкой NaOH для активации процесса.

Соответственно, в текущем подразделе приводятся результаты по исследованию кинетических процессов, которые проходят при разложении каолиновой глины с использованием 40% HNO_3 и предварительной термообработкой NaOH для активации процесса и определению оптимальных параметров, при которых из указанного сырья извлекаются максимальные содержания Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Полученные экспериментальные данные подтверждают протекание азотнокислотного разложения каолиновой глины руды в смешанной области, ближе к диффузион-

ной, что видно из величин энергий активаций рассматриваемых процессов, которые составили 28.36 и 27.79 кДж/моль для Al_2O_3 и Fe_2O_3 , соответственно.

В работах [138-141] авторами приводятся обоснования кислотного разложения алюмосодержащих руд на основании исследования следующих двойных и более сложных систем: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Na}(\text{K})\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Также авторами [139-141] для каждой из указанных выше систем определены их кристаллизационные области. Так, для системы $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кристаллизация протекает в области $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot n$ (при значениях $n=6, 8, 9$). Для системы $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кристаллизация протекает в области $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (при значениях $n=6, 8, 9$), что видно из рисунка 3.19.

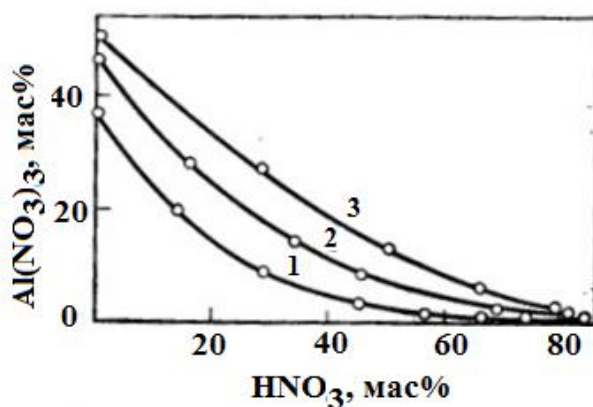


Рисунок 3.19. Изменение растворимости $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в HNO_3 при различных температурах процесса: (1 – 0°C, 2 – 20°C, 3 – 60°C).

Также с целью обоснования разложения алюминиевых руд с использованием кислот исследованы системы, в составе которых присутствует $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - нитрат железа. Обоснование было построено на основании таких сложных систем, как: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Механизм растворимости нитрата железа в азотной кислоте отличается от механизма растворимости для нитрата алюминия в HNO_3 . Согласно рисунку 3.20 можно заключить, что растворимость $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ при увеличении в растворе кон-

центрации азотной кислоты сначала снижается до минимальных величин, потом начинает плавно возрастать.

Для указанной выше сложной системы $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ построены её изотермы растворимости в диапазоне температур 0-20-40°C и обнаружены кристаллизационные области для некоторых смешанных кристаллов в соединениях $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, что видно из рисунка 3.20.

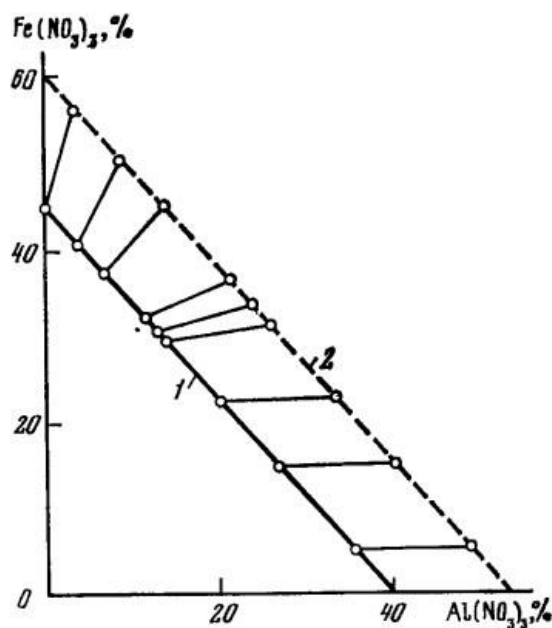


Рисунок 3.20. Изотерма растворимости в системе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ при температуре 20°C (1 – кривая ликвидуса; 2 – непрерывный твёрдый раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Соответственно, для изучения растворимости сложной системы $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-HNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ построены её изотермы растворимости при $t=20$ и 40°C, в указанной системе отмечается наличие твёрдых растворов (рисунок 3.21).

Таким образом, после изучения растворимости нитратных сложных систем было изучено разложение аргиллитовой руды Зидды с использованием HNO_3 . Для указанной аргиллитовой руды было определено содержание химического состава (таблица 3.3).

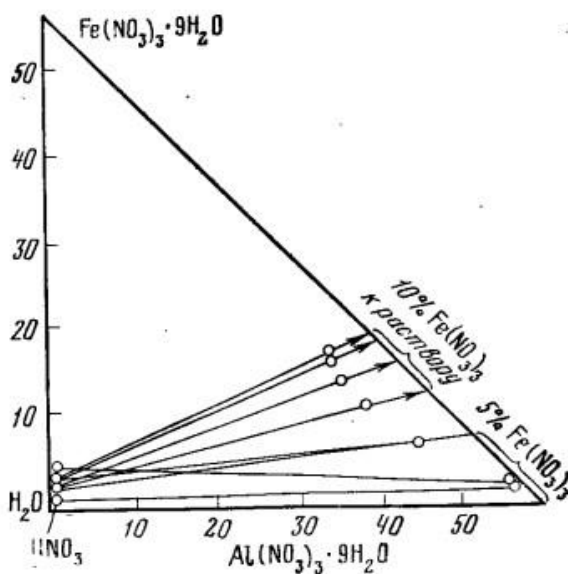


Рисунок 3.21. Изотерма растворимости в системе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-HNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ при температуре 20°C.

Таблица 3.3

Содержание оксидов в аргиллитовой руде месторождения Зидды

Компоненты	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	П.п.п
Mac%	19.75	4.99	60.0	0.1	1.2	1.0	1.0	10.0

Минералогические составляющие аргиллитовой руды Зиддинского месторождения приводятся в разделе 2.2 и таблице 2.1.

В рамках данного исследования также была поставлена задача исследовать переработку аргиллитовой руды с использованием HNO_3 . Предварительно руду дробили в шаровой мельнице, отсеивали фракции 0.1 мм и менее, фракции руды более 0.1 мм отбраковывались.

Изучены зависимости степеней извлечения компонентов из аргиллитовой руды после их предварительного обжига от технологических параметров – t предварительного обжига, t процесса разложения, времени обработки кислотой, концентрации HNO_3 .

В частности, аргиллитовую руду предварительно обжигали при 500-600°C с целью более высоких выходов оксидов из её состава. Обжиг проводили в течение 1 ч стехиометрическим количеством HNO_3 . Показано, что при предварительном

обжиге аргиллитовой руды и соблюдении указанных технологических параметров из неё извлекается 48-52% оксида алюминия и 86-88% оксида железа, что значительно выше показателей, полученных при переработке указанным способом руды без предварительной термической обработки, для сравнения эти показатели составили по оксиду алюминия – 3-4%, по оксиду железа – 10-12%.

После предварительной термообработки аргиллитовая руда обрабатывалась в течение 1 ч 40% HNO_3 при 95-98°C. Полученные результаты оформлены в рисунке 3.22.

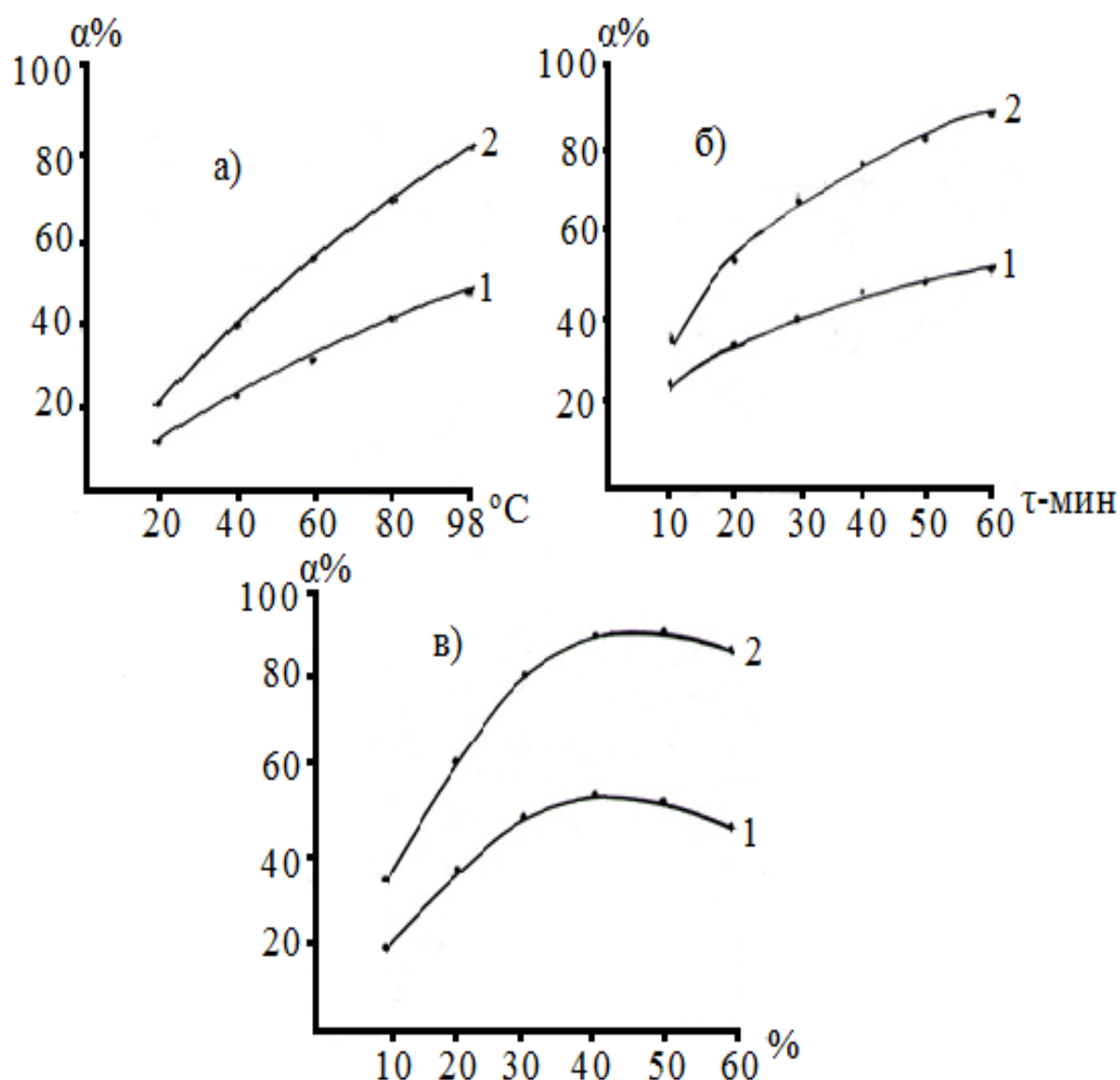


Рисунок 3.22. Влияние температуры (а), времени обработки кислотой (б), концентрации HNO_3 (в) на извлечение оксидов из аргиллитовой руды Зидды при её разложении их азотной кислотой (1 - Al_2O_3 , 2 - Fe_2O_3).

Как видно из рисунка 3.22а, извлечение оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 из состава аргиллитовой руды при увеличении такого важного технологического параметра, как температура, также увеличивается. Данная серия опытов проводилась при варьировании температуры в пределах 20-98°C. Соответственно, при 98°C было достигнуто максимальное извлечение, составившее по оксиду алюминия 52% и по оксиду железа 86%.

Важное значение для извлечения различных составляющих из каолиновой глины имеет такой технологический фактор, как время обработки руды азотной кислотой (рисунок 3.22б). В частности, для сравнения степеней выделения компонентов аргиллитовую руду обрабатывали кислотой в течение 10 минут и 1 часа. Соответственно, при обработке каолиновой глины в течение 10 минут HNO_3 извлечение для оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 были очень низкими, а при обработке азотной кислотой в течение 1 часа для указанных оксидов, извлечения соответственно, были 48% и 88%, то есть можно увидеть, что оксиды Al_2O_3 и Fe_2O_3 значительно увеличивают своё извлечение при переработке аргиллитовой руды в течение 1 часа. Как показало дальнейшее увеличение времени обработки, максимальным временем обработки для аргиллитовой руды является переработка в течение 1 часа.

Как видно из рисунка 3.22в, на нём приводятся результаты изучения влияния такого технологического параметра, как концентрация HNO_3 , и влияние её на процесс разложения указанной руды. Концентрация HNO_3 варьировалась в пределах 20-58%. Const в данном процессе являлись такие технологические параметры, $t=98^\circ\text{C}$, время обработки кислотой 1 ч. Показано, что в интервале концентраций HNO_3 20-58% наблюдаются максимальные извлечения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 , составившие, соответственно, 51 и 87%.

Соответственно, на основании проведённых опытов по разложению аргиллитовой руды при переработке её азотной кислотой определены оптимальные параметры её разложения, а именно: предварительная термическая обработка руды при 500-600°C, разложение аргиллитовой руды с использованием HNO_3 в течение 1 ч при $t=95-98^\circ\text{C}$, концентрация используемой азотной кислоты 40%, размер фракций руды 0.1 мм.

На основании проведённых исследований по переработке аргиллитовой руды с использованием HNO_3 проведена разработка технологической схемы для данного процесса. В данной схеме для разложения предложены следующие стадии (рисунок 3.23):

- дробление до фракций 0,1 мм;
- термическая обработка при 500-600°C, время обработки 1 ч;
- разложение аргиллитовой руды с использованием HNO_3 в течение 1 ч при $t=95-98^\circ\text{C}$;
- фильтрование и разделение конечных продуктов.

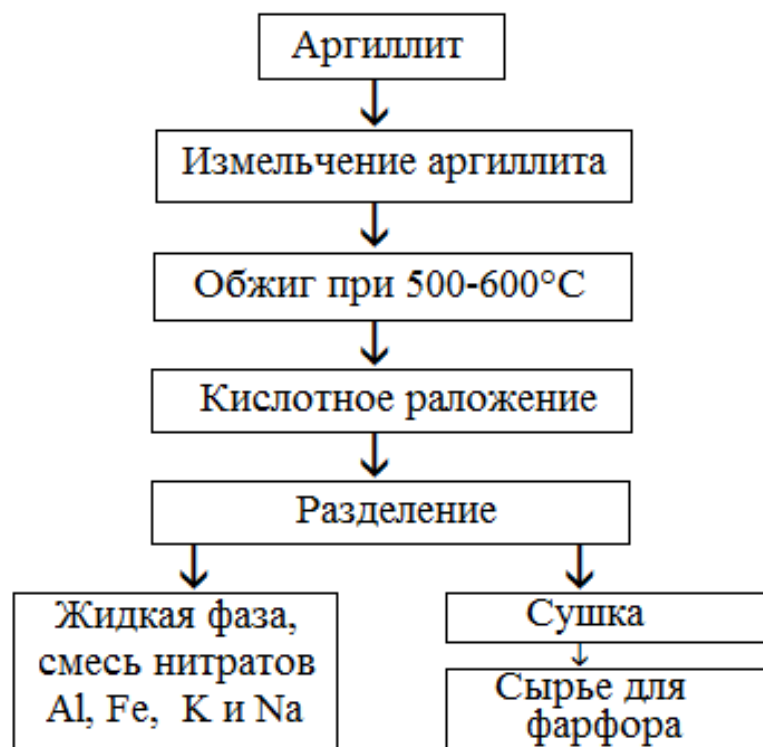


Рисунок 3.23. Схема для разложения аргиллитовой руды Зидды с использованием HNO_3 и предварительной термообработкой для активации процесса.

Таким образом, при разложении аргиллитовой руды с использованием HNO_3 , помимо оксидов алюминия и оксидов железа, возможно получение таких востребованных продуктов, как нитраты Al, Fe, Na, K, которые используются, как минеральные нитратные удобрения, широко востребованные в народно-хозяйственном комплексе страны. Оксид кремния, находящийся в осадке, направляется в качестве сырья в фаянсово-фарфоровое производство.

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

В работах [79, 97] было изучено разложение каолиновой глины и аргиллитовой руды Чашма-Санга с использованием минеральных кислот. В [97] изучены спекательные способы разложения алюмосиликатных руд различными реагентами.

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

Для процесса разложения аргиллитовой руды изучено влияние некоторых параметров на извлечение из этой руды оксидов, результаты исследования оформлены в рисунке 3.24, из которого видно, что для увеличения степеней извлечения оксидов варьировали такие параметры, как диапазон температур разложения, продолжительность процесса разложения, концентрация HCl.

Как видно из рисунка 3.24а, извлечение оксидов (Al_2O_3 и Fe_2O_3) из аргиллитовой руды при увеличении t в диапазоне 20-98°C также увеличивается, при этом для изучаемого сырья максимальное извлечение достигается при $t=98^\circ\text{C}$ по оксиду алюминия – 89%, по оксиду железа – 65%.

Как видно из рисунка 3.24б, на нём приводятся результаты, характеризующие влияние времени кислотной обработки HCl в диапазоне 15 мин – 1 ч на извлечение оксида алюминия и оксида железа из аргиллитовой руды. Данные исследования показали, что при обработке аргиллитовой руды соляной кислотой в течение 1 ч извлечения оксидов увеличиваются по сравнению с извлечениями в течение 15 мин.

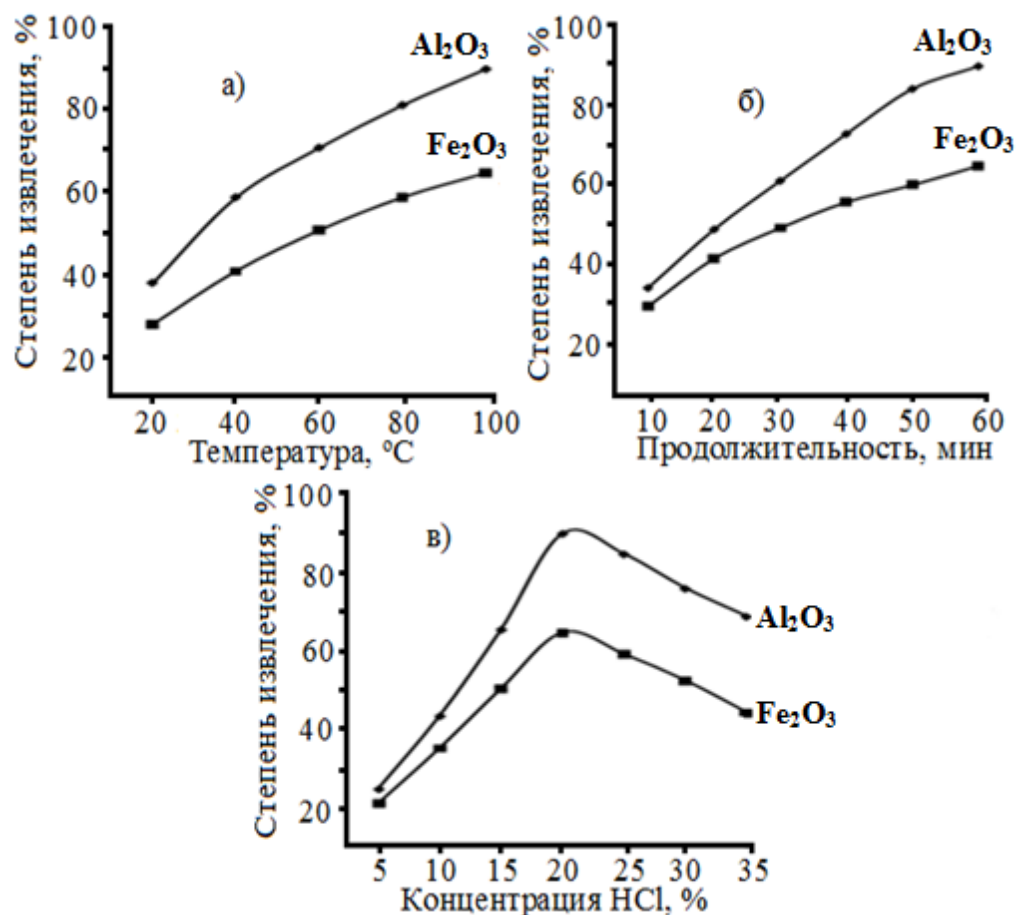


Рисунок 3.24. Влияние температуры (а), времени обработки (б), концентрации HCl (в) на извлечение оксидов из аргиллитовой руды.

Соответственно было исследовано влияние концентрации HCl на процесс разложения указанных аргиллитовых руд. При исследовании меняли концентрацию соляной кислоты в пределах 5-35. Показано, что максимальные извлечения оксидов достигаются при обработке аргиллитовой руды 20% HCl.

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

3.7. Физико-химические основы разложения нефелинового сиенита месторождения Турпи Таджикистана с использованием смеси минеральных кислот [136]

Высококремнистые алюминиевые руды рекомендовано разлагать с получением глинозёма согласно способа Байера, как одного из самых известных, проработанных и эффективных способов. Алюминиевые низкокачественные руды в основном перерабатывают минеральными кислотами, такими, как серная, азотная, соляная, реже фосфорная. Использование указанных минеральных кислот в процессе переработки позволяет практически полностью выделять глинозём из состава руд, технологические схемы данных процессов являются простыми, и глинозём выделяется из руд при непосредственной кислотной обработке, сразу после стадии дробления руды.

В Таджикистане имеется много месторождений, в которых представлены низкокачественные алюминиевые руды, в частности, рассмотрим месторождение Турпи, в котором в большом количестве имеются алюминиевые руды - нефелиновые сиениты. Комплексная переработка указанных руд позволит получить ценные востребованные продукты – это, во-первых, глинозём, как основной продукт, а также целый спектр других важных продуктов – коагулянты для очистки вод от загрязнителей, различные виды удобрений, стройматериалы и др. Исходя из этого, указанные руды рекомендовано для их промышленной переработки перерабатывать комплексно, что является актуальным для нашей страны.

Авторами [70, 74] изучены различные параметры, которые оказывают существенное влияние на разложение нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикистана, были изучены изменения t , длительности обработки кислотами, а также концентрации кислот. Найдены оптимальные параметры извлечения компонентов из руды, на основании которых проведена разработка технологических схем для разложения указанных руд.

Также в работе [74] проведено изучение физико-химических основ для каждой из стадий технологических процессов, касающихся разложения алюминиевых руд с использованием соляной и серной кислот, также авторы для каждого из по-

лучаемых продуктов описали их физико-химические свойства и предложили пути применения готовых продуктов.

Значительные объёмы исследовательских работ, касающихся разложению алюминиевых руд при использовании различных кислот, также выполнены Ю.А. Лайнером, по праву считающимся основателем и ведущим специалистом в области комплексного использования минерального и вторичного сырья [39]. Также значительный вклад в изучение технологических и физико-химических основ при разложении различных алюминиевых руд при их переработке растворами серной кислоты внесли А.К. Запольский и В.С. Сажин [49].

Нами после изучения литературных источников, касающихся переработки алюминиевых руд не обнаружены сведения по разложению нефелиновых сиенитов с использованием смеси минеральных кислот.

В данном разделе исследовано разложение алюмосиликатной руды - нефелинового сиенита с использованием смеси минеральных кислот с целью выделения из их состава, как глинозёма, так и других перспективных востребованных продуктов, включая минеральные удобрения для народно-хозяйственного комплекса страны.

Технологические процессы для указанной переработки разрабатывались, учитывая физико-химические характеристики нефелинового сиенита, а также его химический состав и минералогические составляющие (таблица 3.4).

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

Нефелиновый сиенит был исследован с использованием рентгенофазового анализа (РФА) и показано, что полученные результаты хорошо согласуются с данными, представленными в [73].

Нефелиновый сиенит разлагали смесью $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ с варьированием их концентраций. Кислоты в экспериментах использовались марки “хч”.

Предварительно нефелиновый сиенит подвергали термообработке в муфельной печи в течение 1 ч при 500-600°C, далее обрабатывали смесью кислот

$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ и определяли процентное извлечение из данной руды Al_2O_3 , Fe_2O_3 и др. соединений.

Таблица 3.4

Содержание компонентов химического и минералогического составов нефелинового сиенита Турпи, согласно [73]

Название поро- ды	Содержание компонентов, мас%						
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	п.п.п
Нефелиновые сиениты	22.3	6.4	53.0	6.5	6.6	2.5	2.7
Минералы	Формула					Содержание (мас%)	
Нефелин	$(\text{Na},\text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$					25.5	
Альбит	$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$					25.8	
Ортоклаз, Микроклин	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$					35.1	
Биотит	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot (\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$					6.9	
Анортит	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$					4.6	
Кальцит	CaCO_3					2.0	
	Итого:					99.9	

Как показал анализ данного разложения, смесь кислот оказывает большое влияние на извлечение из нефелинового сиенита оксидов. Были проведены опыты по разложению исходного сырья и с предварительной его термообработкой и показано, что термообработка оказывает положительное воздействие на извлечение оксидов, то есть извлечение значительно увеличивается.

Для процесса разложения нефелинового сиенита изучено влияние некоторых параметров на извлечение из этого сырья оксидов, результаты исследования оформлены в рисунке 3.25, а также в таблице 3.5, из которых видно, что для увеличения степеней извлечения оксидов варьировали такие параметры, как диапа-

зон температур разложения, продолжительность процесса разложения, концентрация $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$.

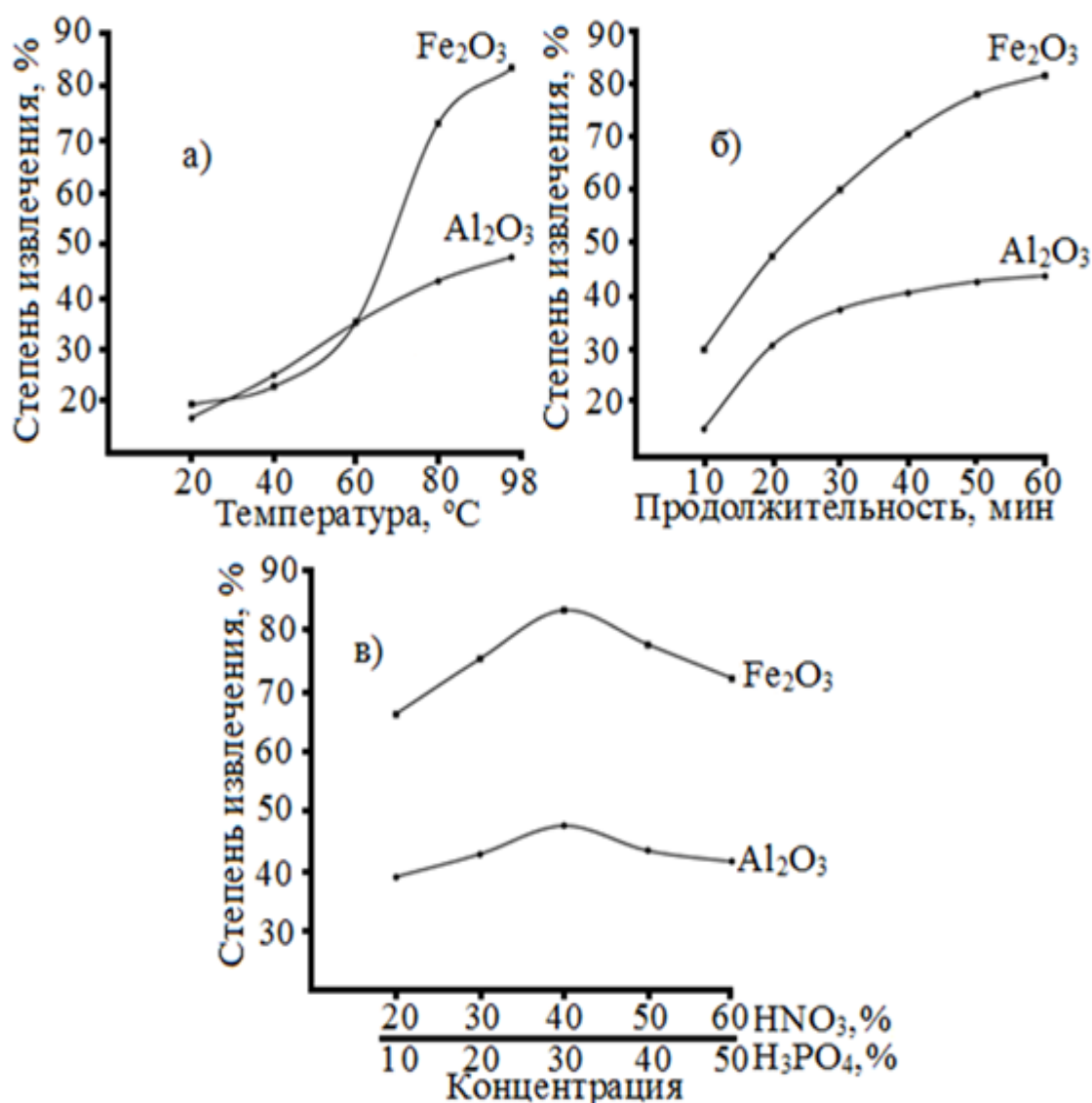


Рисунок 3.25. Влияние температуры (а), времени обработки (б), концентрации $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ (в) на извлечение оксидов из нефелинового сиенита.

Как видно из рисунка 3.25а, извлечение оксидов (Al_2O_3 и Fe_2O_3) из нефелинового сиенита максимальное извлечение достигается при $t=98^{\circ}\text{C}$ по оксиду алюминия – 47.51%, по оксиду железа – 83.5%.

Таблица 3.5

Сравнительный анализ разложения нефелинового сиенита различными концентрациями смеси кислот $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$

Наименование кислоты	Содержание оксидов, %				
	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
HCl - 20% [74]	-	71.8	39.5	98.8	50.8
H ₂ SO ₄ - 50% [74]	-	-	-	65.45	44.6
HNO ₃ - 40% [100]	-	-	-	80.67	40.43
H ₃ PO ₄ - 30%	-	-	-	55.55	43.43
HNO ₃ +H ₃ PO ₄ - смесь 40+30%	-	-	-	83.5	47.51

Как видно из рисунка 3.25б, на нём приводятся результаты, характеризующие влияние времени кислотной обработки $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ в диапазоне 10-60 минут на извлечение оксида алюминия и оксида железа из нефелинового сиенита. Данные исследования показали, что при обработке нефелинового сиенита в течение 1 ч смесью 30% $\text{H}_3\text{PO}_4 + 40\%$ HNO_3 извлечения оксидов является максимальным.

Соответственно было исследовано влияние концентрации $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ на процесс разложения указанных нефелиновых сиенитов. При исследовании меняли концентрацию H_3PO_4 в пределах от 10 до 50%, HNO_3 – в пределах от 20 до 60%. Const в данном процессе являлись такие технологические параметры, как $t=98^\circ\text{C}$, время обработки кислотой 1 ч. Показано, что максимальные извлечения оксидов достигаются при обработке нефелинового сиенита смесью 30% $\text{H}_3\text{PO}_4 + 40\%$ HNO_3 .

Проведён сравнительный анализ переработки нефелинового сиенита без предварительной термообработки и с предварительной термообработкой при 500-600 $^\circ\text{C}$, обработка смесью $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ была проведена в обоих вариантах, полученные результаты оформлены в виде гистограммы на рисунке 3.26.

Показано увеличение процентного извлечения из нефелинового сиенита оксидов при предварительной термообработке, а также использование смеси кислот

$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ также увеличивает выход оксидов по сравнению с выходами оксидов, полученными при обработке нефелинового сиенита отдельными кислотами, исключение составило разложение с использованием HCl .

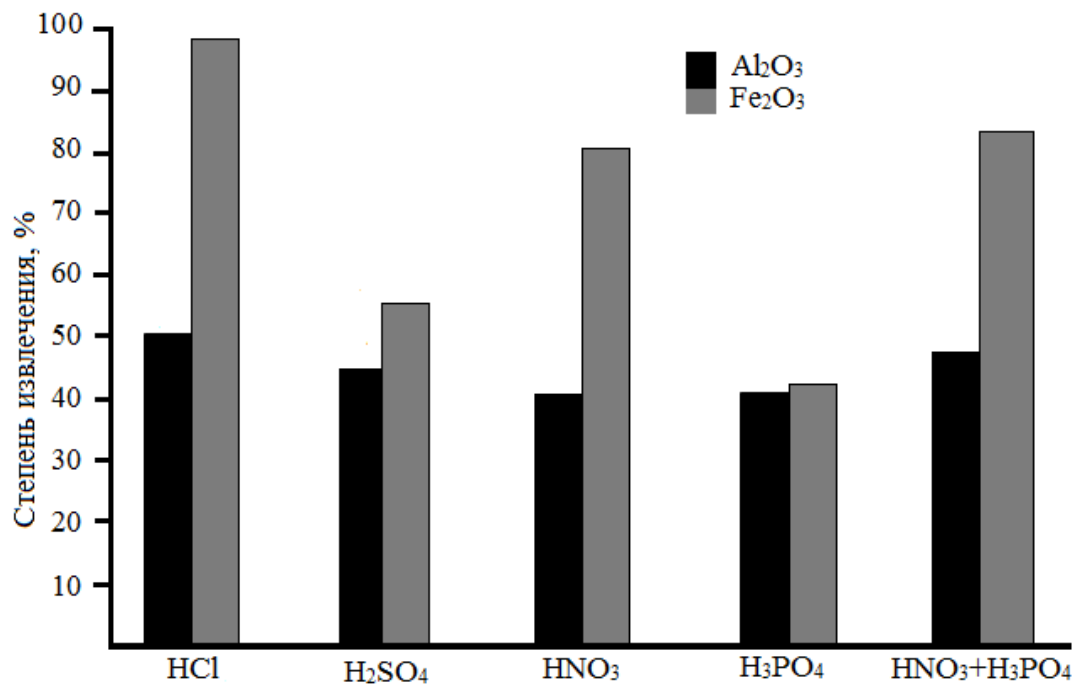


Рисунок 3.26. Влияние минеральных кислот и смеси $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ на извлечение из нефелинового сиенита оксидов Al и Fe.

Соответственно, на основании проведённых опытов по разложению нефелинового сиенита Турпи при переработке его смесью $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ и предварительной термообработкой для активации процесса, определены и рекомендованы оптимальные параметры его разложения, а именно: предварительная термообработка в течение 1 ч при 500-600°C, разложение смесью 30% H_3PO_4 + 40% HNO_3 в течение 1 ч при 98°C, размер фракций руды ниже 0.1 мм, с соблюдением данных параметров из нефелинового сиенита извлечение по Al_2O_3 составляет 47.51%, по оксиду железа – 83.5%.

На основании проведённых исследований по переработке нефелинового сиенита Турпи с использованием смеси $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ и предварительной термообработкой проведена разработка технологической схемы для данного процесса (рисунок 3.27). В данной схеме для разложения предложены следующие стадии:

- дробление до фракций 0,1 мм;

- предварительная термообработка в течение 1 ч при 500-600°C;
- разложение смесью 30% H_3PO_4 + 40% HNO_3 ;
- разделение отстаиванием;
- разделение фильтрацией.

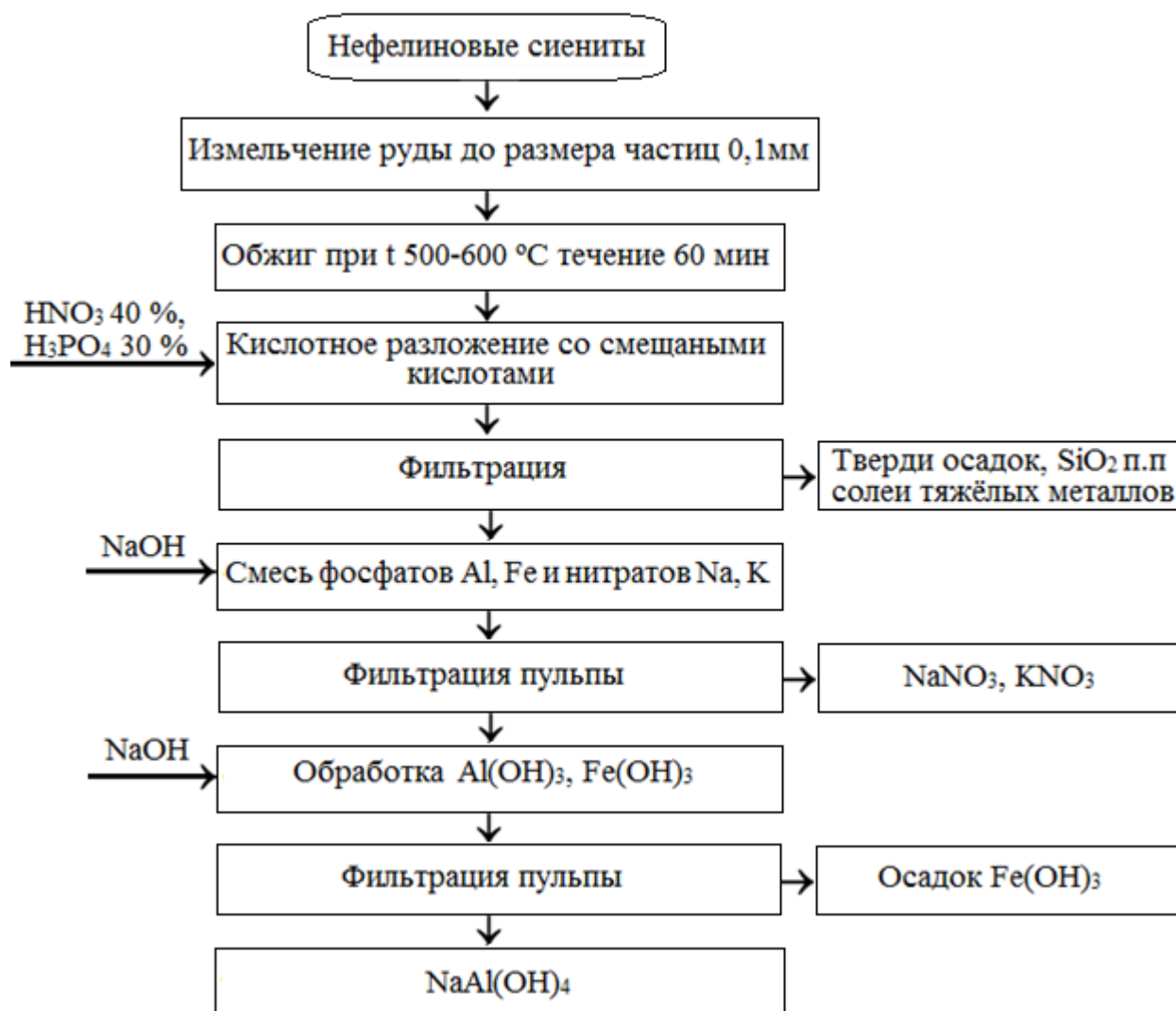


Рисунок 3.27. Схема для разложения нефелинового сиенита Турпи с использованием смеси $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ и предварительной термообработкой.

Из продуктивного раствора фильтрацией выделяют твёрдый остаток, в составе которого присутствуют $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, оксид кремния, соли тяжёлых металлов. В продуктивном растворе остаются соединения – фосфаты AlPO_4 , FePO_4 , нитраты NaNO_3 , KNO_3 . Также из раствора после добавления в него NaOH осадением можно извлекать гидроксиды $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Также можно использовать в промышленных целях и образованный при данном процессе твёрдый остаток, имеющий в составе нитраты и фосфаты Ca, он находит применение в строительстве (стройматериалы).

Затем из раствора можно извлечь $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который является нерастворимым и выпадает в осадок при изменении pH раствора. Также из продуктивного раствора извлекается тетрагидроксоалюминат натрия – $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, его нагревание приводит к образованию воды и Al_2O_3 . Соответственно, дополнительные содержания Al_2O_3 , полученные из продуктивных растворов, также находят применение, например, при получении Al металлического.

Соответственно, на основании проведённых опытов по разложению нефелинового сиенита Турпи при переработке его смесью $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ и предварительной его термообработкой, определены и рекомендованы оптимальные параметры его разложения, а именно: предварительная термообработка в течение 1 ч при 500-600°C, разложение смесью 30% H_3PO_4 + 40% HNO_3 в течение 1 ч при 98°C, размер фракций руды ниже 0.1 мм, с соблюдением данных параметров из нефелинового сиенита извлечение по оксиду алюминия составляет 83%, по оксиду железа - 57%.

Таким образом, в данном разделе установлена перспективность разложения нефелинового сиенита с использованием смеси $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ с целью выделения из их состава, как глинозёма, так и других перспективных востребованных продуктов, включая фосфорные и азотные удобрения для народно-хозяйственного комплекса страны.

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

Общеизвестным является факт, что кинетика химических реакций – это один из разделов физической химии, в котором изучаются химические реакции и их закономерности протекания во времени, влияние на протекание химических реакций внешних условий, также изучает химические превращения и механизмы, по которым они протекают.

Кинетические параметры при разложении алюминиевых руд подробно освещены в [70]. Кинетические параметры при разложении аргиллитовой руды Чашма-Санг с использованием H_2SO_4 исследовались в [83], кинетические параметры при разложении аргиллитовой руды с использованием HCl исследовались в [109]. При разложении аргиллитов минеральными кислотами процесс разложения протекает в диффузионной области.

Кинетика азотнокислотного разложения аргиллитов изучена в работе [104, 109]. В книге [97] обобщены кинетические аспекты разложения алюмосиликатных руд Таджикистана.

В настоящей работе изучен процесс разложения нефелинового сиенита Турпи Таджикистана минеральными кислотами: HNO_3 и H_3PO_4 . Выбор указанных кислот обусловлен тем, что при комплексной переработке нефелиновых сиенитов наряду с другими компонентами можно получать комплексное удобрение.

Нефелиновые сиениты месторождения Турпи содержат в своем составе более 20% глинозёма и считаются низкокачественным сырьём [70]. Комплексная переработка этих руд с целью получения различных полезных компонентов является целесообразной.

Учитывая, что в составе нефелиновых сиенитов содержится до 6% соединений калия, при их переработке можно получать калийные удобрения.

Кинетические процессы, протекающие при указанном разложении нефелинового сиенита, были исследованы на основании кинетических кривых, которые строились непосредственно для данного процесса и приведены на рисунках 3.28а и 3.29а. Характер кинетических кривых на рисунках 3.28а и 3.29а подтверждает технологические параметры, ранее определённые опытным путём и можно утверждать на основании этих кривых, что из нефелинового сиенита при его обработке смесью 30% H_3PO_4 + 40% HNO_3 при 98°C максимальное извлечение по Al_2O_3 составляет 48% в течение 1 ч, а по Fe_2O_3 – 83%.

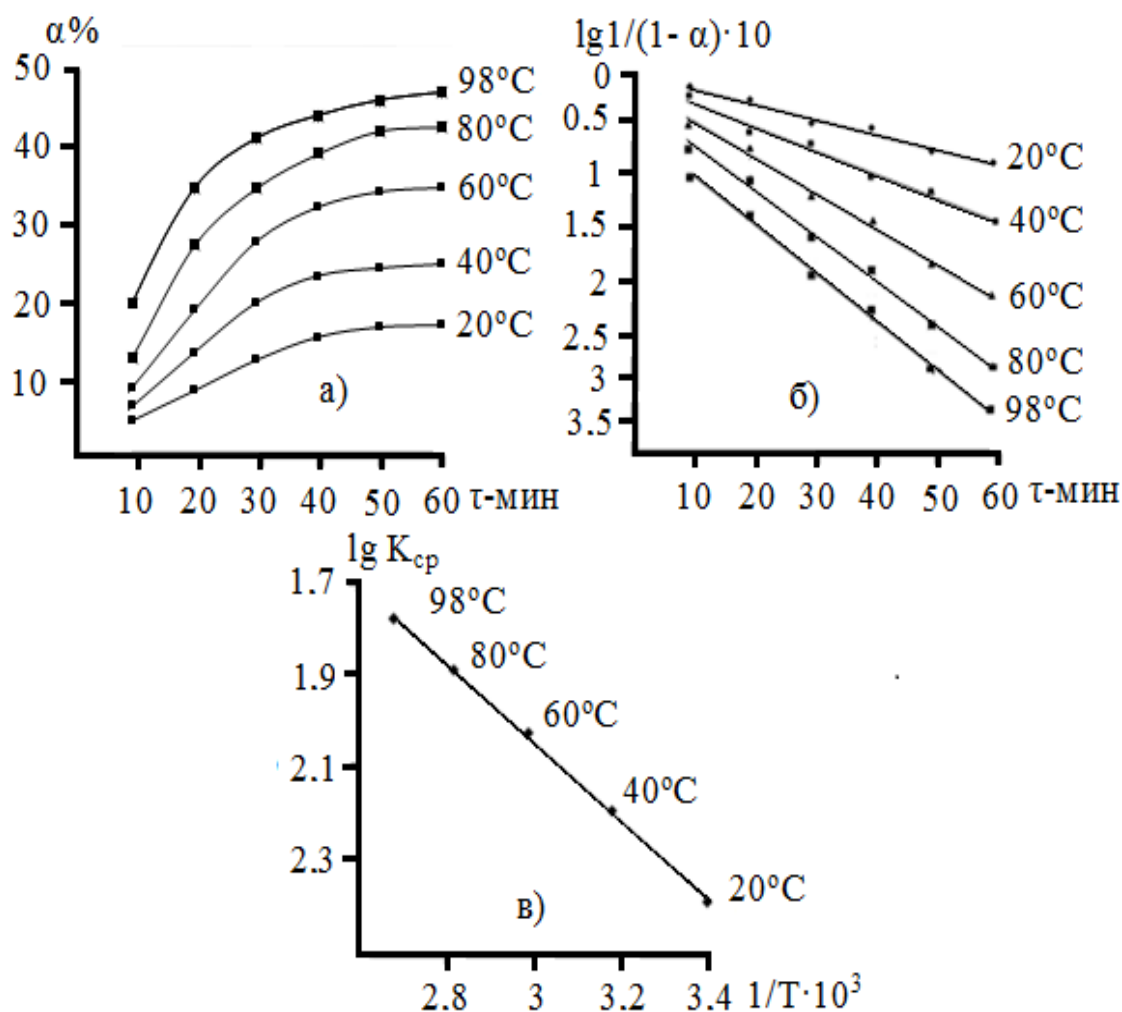


Рисунок 3.28. Влияние времени обработки (а), значений $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени обработки (б) и изменений $\lg K_{cp}$ (в) на извлечение оксида алюминия при переработке нефелинового сиенита с использованием смеси 30% H_3PO_4 + 40% HNO_3 .

Как можно увидеть из рисунков 3.28б и 3.29б, на них графически приводится изменение значений $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени обработки нефелинового сиенита. Линии на графике имеют отрицательный наклон (К/2.303) и представляют для Al_2O_3 прямые линии с наклоном 33-35°, для Fe_2O_3 – прямые линии с наклоном 45-50°.

Рисунки 3.28в и 3.29в представляют собой изменение обратной абсолютной температуре от величины $\lg K_{cp}$. Соответственно, константы скоростей от температуры процессов для данного разложения нефелинового сиенита с использованием смеси $H_3PO_4 + HNO_3$ подчиняются закону Аррениуса.

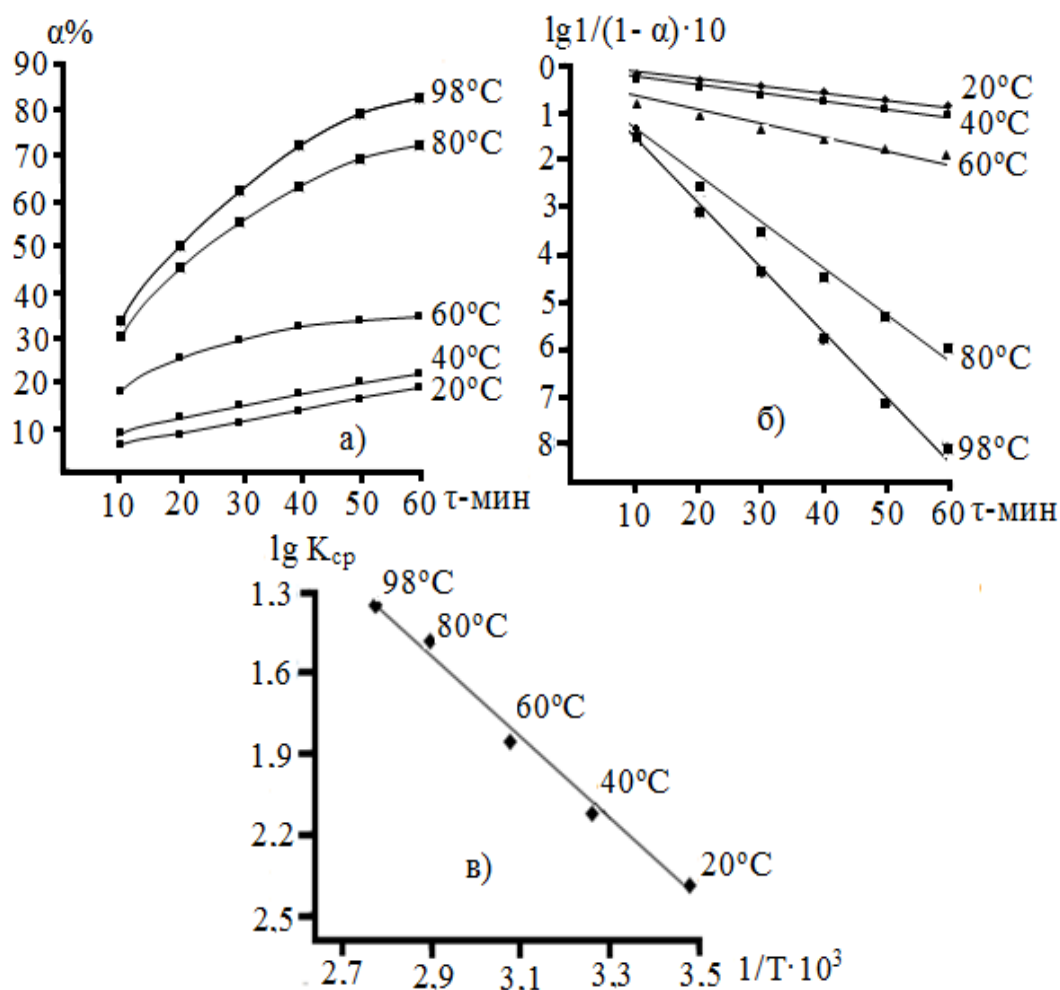


Рисунок 3.29. Влияние времени обработки (а), значений $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени обработки (б) и изменений $\lg K_{cp}$ (в) на извлечение оксида железа при переработке нефелинового сиенита с использованием смеси 30% H_3PO_4 + 40% HNO_3 .

Для исследуемого процесса разложения нефелинового сиенита с использованием смеси $H_3PO_4 + HNO_3$ вычислены величины энергий активации. Соответственно, значения энергии активации данного процесса составили по оксиду алюминия – 16.12 кДж/моль, по оксиду железа – 23.33 кДж/моль, вычисление которых были осуществлены на основании построения кинетических кривых процесса. Рассчитанные величины энергии активации подтверждают, что процесс разложения по оксиду алюминия проходит в диффузионной, ближе к смешанной области, а разложение по оксиду железа проходит в смешанной, ближе к диффузионной области.

Соответственно, в текущем подразделе приводятся результаты по исследованию кинетических процессов, которые проходят при разложении нефелинового сиенита с использованием смеси 30% H_3PO_4 + 40% HNO_3 и предварительной термообработкой, а также по определению оптимальных параметров, при которых из указанного сырья извлекаются максимальные содержания Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Полученные экспериментальные данные подтверждают протекание разложения нефелинового сиенита при его обработке смесью $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ на границе смешанной и диффузионной областей.

3.8. Кинетические аспекты разложения алюминиевых руд Таджикистана с использованием минеральных кислот [137]

Исследование в гетерогенных реакциях кинетических процессов, которые могут проходить на границах раздела фаз, позволяет для каждого из процессов определить механизм его протекания, а также установить области прохождения химических реакций (диффузионная, смешанная или кинетическая).

В рамках нашего диссертационного исследования исследованы кинетические процессы, протекающие при разложении минеральными кислотами аргиллитовой руды Чашма-Санг, а также каолиновой глины и зелёной глины при разложении их HCl и HNO_3 .

Полученные для указанного в данном подразделе сырья величины энергий активаций их процессов обобщены в таблице 3.6 и на рисунке 3.30.

В соответствии с величинами энергий активаций для всех трёх видов рассматриваемого сырья можно сделать заключение, что разложение аргиллитовой руды с использованием H_2SO_4 происходит на границе кинетической и смешанной областей, с использованием HNO_3 – кинетической, с использованием HCl – в диффузионной области.

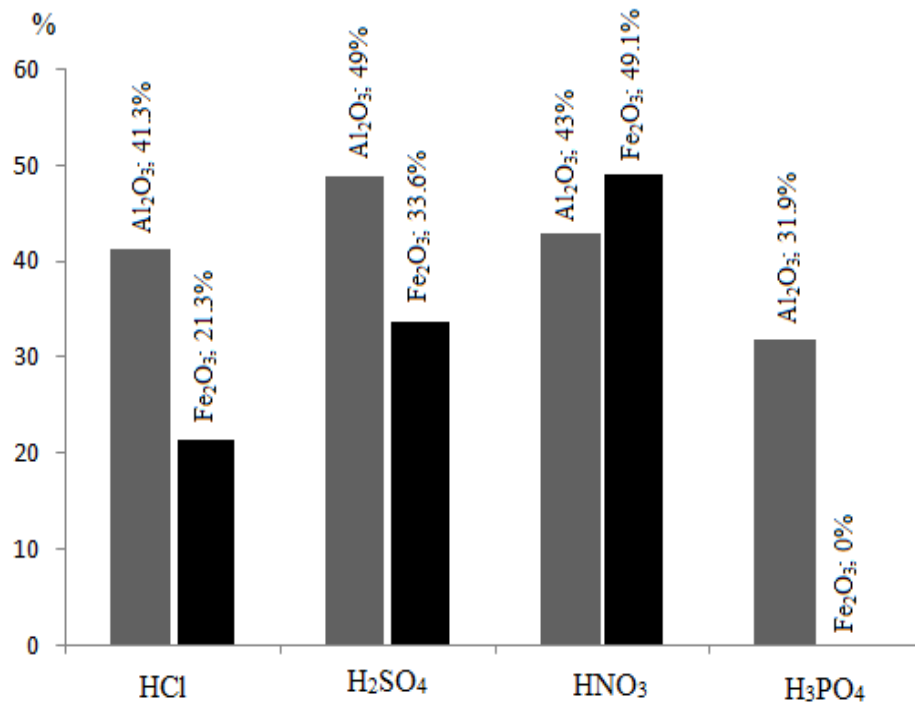


Рисунок 3.30. Изменение величин энергий активаций процессов разложения аргиллитовой руды от использования различных минеральных кислот.

Таблица 3.6

Значения энергий активаций процессов разложения алюминиевых руд с использованием различных минеральных кислот

Кислоты	HCl		H_2SO_4		HNO_3		H_3PO_4	
Алюмосиликатная руда	Al_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3
Аргиллиты	41.3	21.3	49.0	33.6	43.0	49.1	31.9	-
Каолиновые глины	44.5	39.6	-	-	45.4	50.5	34.5	-
Зелёные каолиновые глины	39.6	44.5	-	-	39.7	43.6	-	-

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

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

В работе также проведено изучение для сырья месторождений Таджикистана – аргиллитовой руды, каолиновой глины, нефелинового сиенита их физико-химических характеристик. Для процессов разложения алюминиевых руд представлен термодинамический анализ, на основании которого определена возможность или не возможность протекания процесса и возможность образования различных минералов при участии минеральных кислот.

Показано, что кислотные способы разложения нефелиновых сиенитов, аргиллитовых руд и каолиновых глин представляются перспективными при их переработке комплексными методами с извлечением широко спектра востребованных продуктов.

Исследовано разложение некоторых алюминиевых руд Республики Таджикистан с предварительной термообработкой и предварительной активацией с использованием NaOH.

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

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

Изучены влияния таких технологических параметров, как t процесса разложения, время обработки кислотой, концентрация кислоты, на извлечение из состава сырья компонентов, проведена разработка технологических схем, в которых

предлагается перерабатывать различные типы алюминиевых руд Таджикистана различными минеральными кислотами.

В работе представлены сравнительные оценки разложения борного сырья Ак-Архарского месторождения и алюмосиликатных руд месторождения Чашма-Санг фосфорной кислотой.

Для исследования выбраны аргиллиты месторождения Чашма-Санг, состав которых приведён в таблице 4.1 и боросиликатная руда (таблица 4.2).

Таблица 4.1

Состав и содержание оксидов в аргиллитовой руде месторождения Чашма-Санг, согласно [97]

	Компоненты							
Содержание компонентов, мас%	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	П.п.п.
	31.6	8.74	0.1	2.95	1.0	1.0	42.86	10.0

Таблица 4.2

Состав и содержание оксидов в боросиликатной руде Ак-Архарского месторождения, согласно [144]

	Компоненты												
Содержание, мас%	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	B ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	П.п.п.
	1.27	2.2	0.03	0.1	19.6	0.75	59.8	10.4	1.39	0.15	0.29	0.11	3.91

Рассматривается разложение аргиллитовой руды (алюминиевая руда) и концентрата предварительно термообработанной данбуритовой руды (боросиликатная руда) с использованием H₃PO₄ с целью выявления извлечений из них оксидов алюминия и железа и определения руды, наиболее эффективной для разложения.

Для процесса разложения аргиллитовой руды с использованием H_3PO_4 изучено влияние некоторых параметров на извлечение из этой руды оксидов, результаты исследования оформлены в рисунке 4.1, из которого видно, что для увеличения степеней извлечения оксидов варьировали такие параметры, как диапазон температур разложения, продолжительность процесса разложения, концентрация H_3PO_4 .

Дозирование H_3PO_4 осуществляли с учётом присутствия в руде фосфатных соединений Al и Fe.

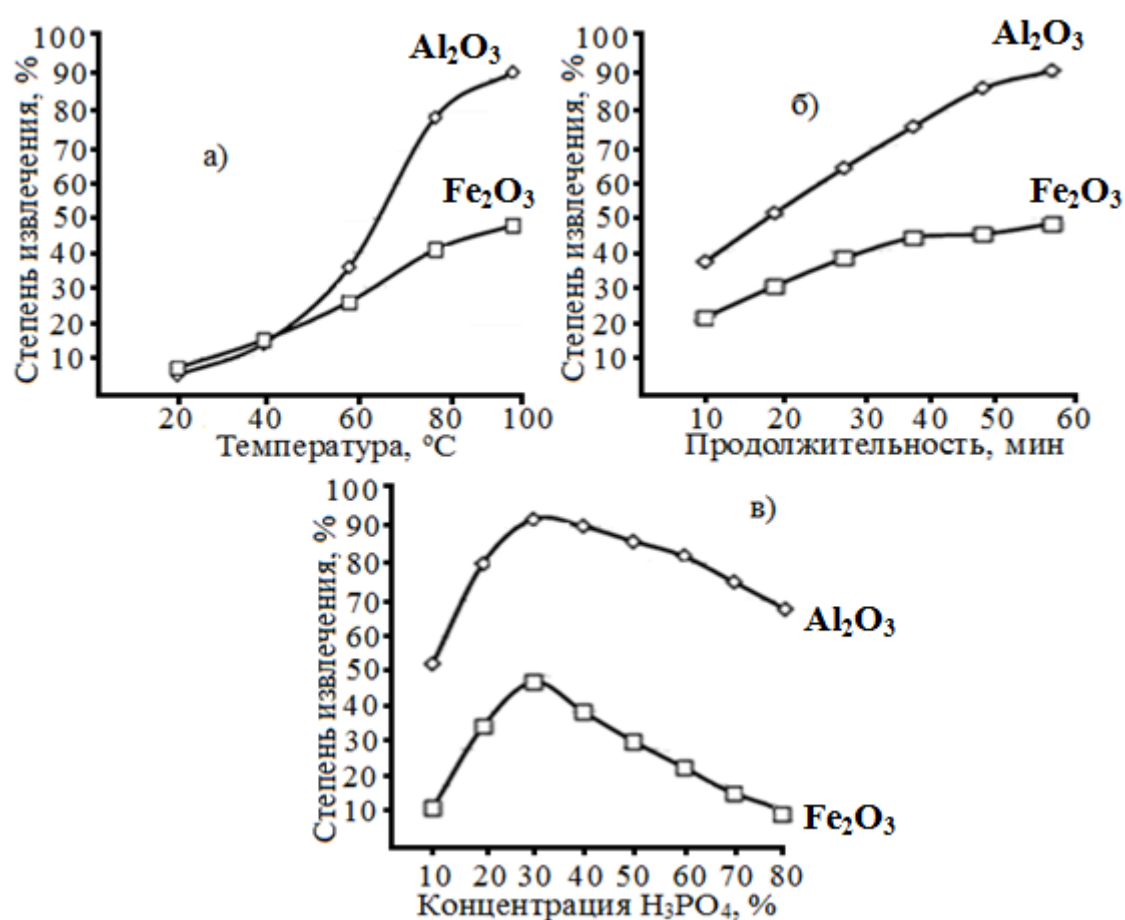


Рисунок 4.1. Влияние температуры (а), времени обработки (б), концентрации H_3PO_4 (в) на извлечение оксидов из аргиллитовой руды Чашма-Санг.

Как видно из рисунка 4.1, извлечение оксидов (Al_2O_3 и Fe_2O_3) из аргиллитовой руды при её переработке с H_3PO_4 при увеличении t в диапазоне 20-98°C также увеличивается, при этом для изучаемого сырья максимальное извлечение дости-

гается при $t=98^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч при обработке 40% H_3PO_4 по оксиду алюминия – 92%, по оксиду железа – 48%.

Для процесса разложения концентрата предварительно термообработанной боросиликатной руды - данбурита также изучено влияние некоторых параметров на извлечение из этого сырья оксидов, результаты исследования оформлены в рисунке 4.2, из которого видно, что для увеличения степеней извлечения оксидов B_2O_3 и CaO варьировали такие параметры, как диапазон температур разложения, продолжительность процесса разложения, концентрация H_3PO_4 .

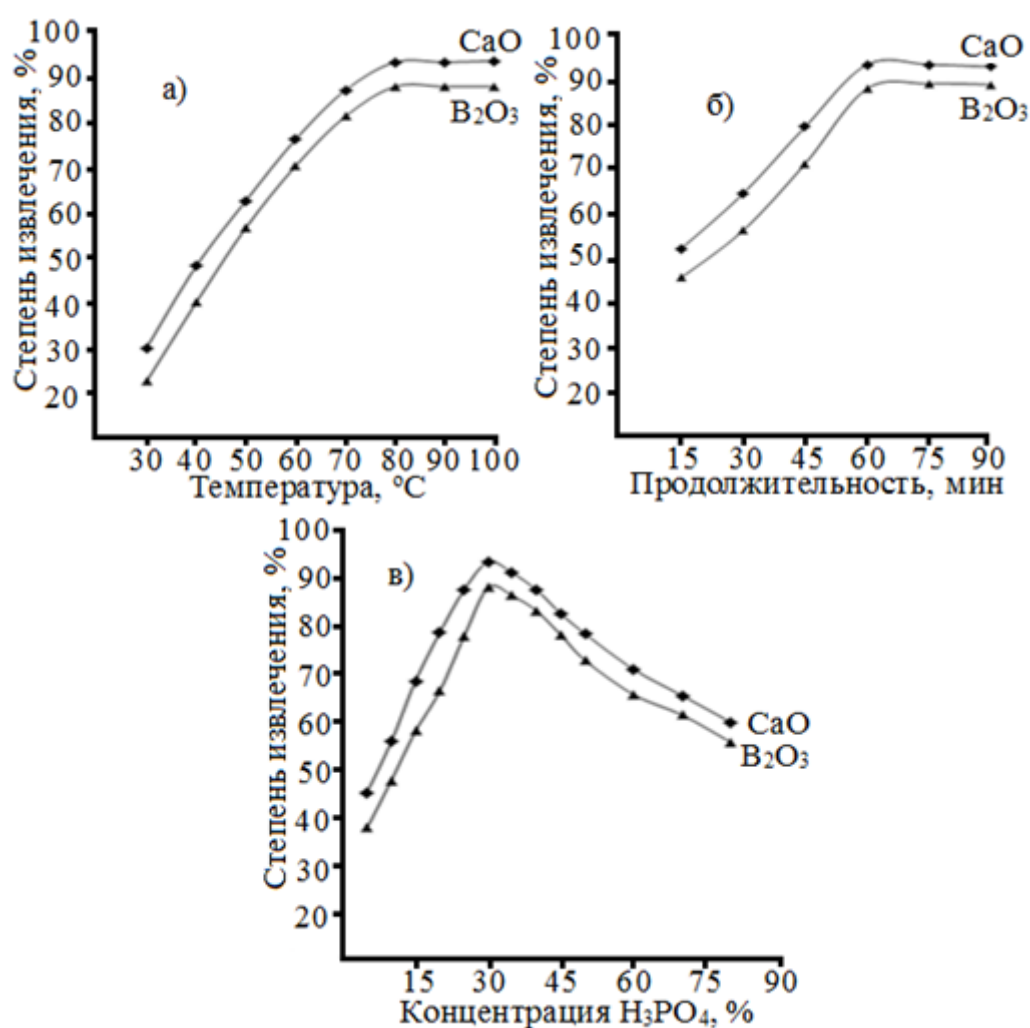


Рисунок 4.2. Влияние температуры (а), времени обработки (б), концентрации H_3PO_4 (в) на извлечение оксидов B_2O_3 и CaO из термообработанного концентрата данбурита.

На рисунке 4.3 представлена сравнительная оценка извлечения полезных компонентов из борного сырья и аргиллитов разложением фосфорной кислотой. Как видно из рисунка 4.3, при оптимальных параметрах из бор- и алюмосиликатных руд выделяется B_2O_3 – 80%, CaO – 85,4%, Al_2O_3 – 92%, и Fe_2O_3 – 48%.

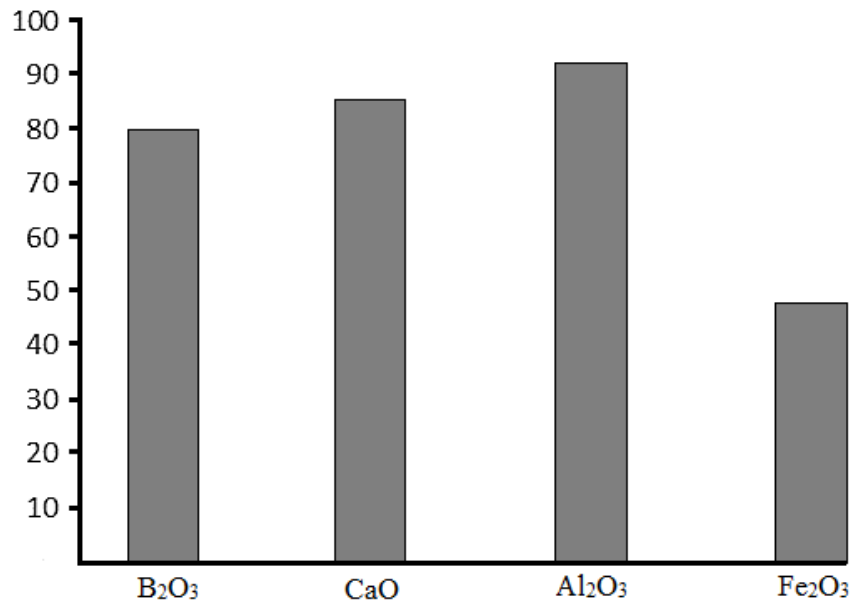


Рисунок 4.3. Сравнительная оценка извлечения оксидов бора, алюминия, железа и кальция из бор- и алюмосиликатных руд разложением фосфорной кислотой.

Разложение борной руды и аргиллитов фосфорной кислотой является перспективным методом, так как используется доступная минеральная кислота – H_3PO_4 , а продукты разложения можно использовать, как фосфорные удобрения.

Процесс производства глинозёма и оксида железа методом активации руды уникален и пригоден для переработки всех видов алюминиевого сырья. На практике его применяют для алюмосиликатных руд с содержанием оксида кремния.

Нами проведён сравнительный анализ разложения нефелинового сиенита, каолиновой глины и зелёной глины с предварительной их активацией с использованием активатора – $CaCl_2$. На основании проведённых исследований по переработке указанных руд с использованием $CaCl_2$ для активации процесса проведена

разработка технологической схемы для данного процесса, включающая активацию с CaCl_2 с последующей водно-кислотной обработкой спёка.

Изучена активация алюмосиликатных руд: нефелиновых сиенитов, аргиллитов, каолиновых глин и зелёных глин с CaCl_2 с использованием литературных источников.

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

Особое значение имеет содержание в рудах K_2O , который в перспективе можно использовать для получения комплексных удобрений.

В литературе имеются отдельные данные по активации CaCl_2 алюмосиликатных руд, которые приводятся в таблице 4.3.

Таблица 4.3

Оптимальные параметры и извлечения оксидов из алюмосиликатных руд активацией с CaCl_2

Руда	Оптимальные параметры						
	Температура спекания, °C	Соотношение CaCl ₂ /руда	Водная обработка после спекания, t=95-98°C	Разложение спёка HCl, %	Степени извлечения		Литература
					Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
Нефелиновые сиениты	850-950	2:1	95-98	20	98.7	99.1	[98]
Каолиновые глины	800	2:1	98	20	90.0	43.1	Наши данные
Зелёные глины с содержанием меди и кобальта	800-850	2:1	95	20	87.2	47.3	Наши данные

Для каолиновых глин и зелёных глин (таблица 4.3) приведены оптимальные параметры протекания процессов и количества извлечённых Al_2O_3 и Fe_2O_3 активацией с CaCl_2 .

На рисунке 4.4 приведён сравнительный анализ извлечения по Al_2O_3 и Fe_2O_3 из различных руд. Как видно из рисунка 4.4, степень извлечения полезных компонентов для нефелиновых сиенитов является максимальной. Для каолиновых глин и зелёных каолиновых глин извлечения составили для Al_2O_3 – 90.1 и 87.2%, для Fe_2O_3 – 43.1 и 47.3%, соответственно. Низкие извлечения оксида железа, по-видимому, связаны со специфичностью минералов в каолиновых глинах.

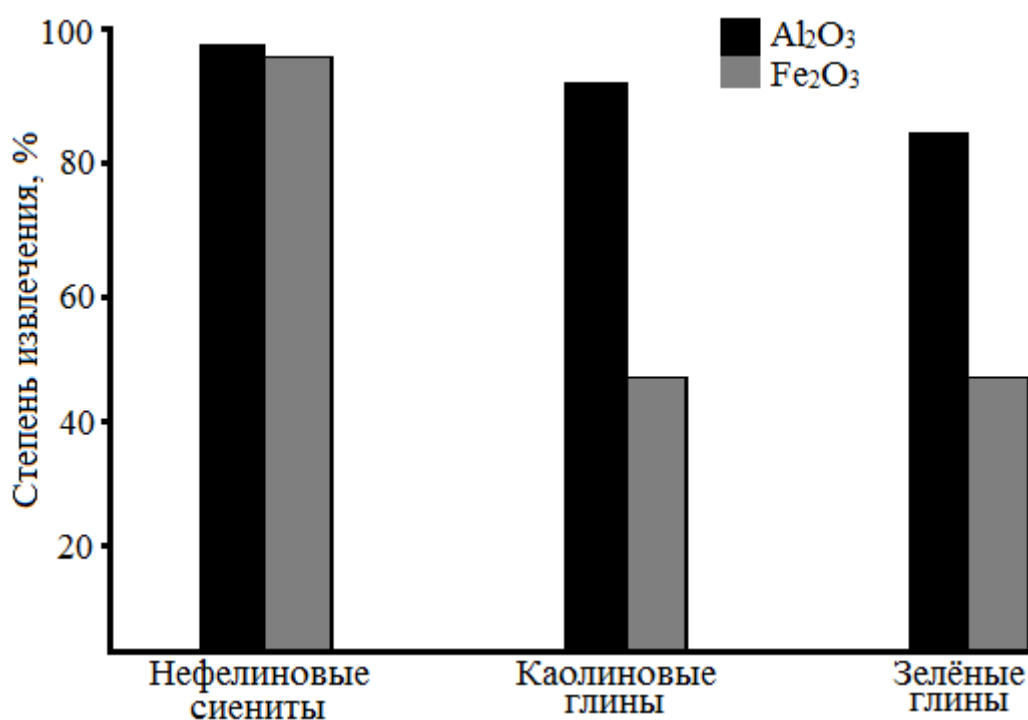


Рисунок 4.4. Сравнительный анализ извлечения оксидов из нефелиновых сиенитов, каолиновых и зелёных глин.

С целью внедрения результатов исследования проведены исследования по получению жидкого стекла из алюмосиликатных руд.

Жидкое стекло, как известно, находит применение в различных отраслях народного хозяйства – из него изготавливают чистящие и моющие средства, клей, силикатные краски, а также используют, как защитное средство для деревьев –

при их обрезке и ранениях, при производстве картонной тары. Также жидкое стекло широко используют в таких отраслях промышленности, как бумажная, текстильная, машиностроительная, химическая, масложировой, мыловаренной. Жидкое стекло используют в литейном производстве при обогащении руд, как флотационный реагент, в чёрной металлургии – в качестве связующего материала при изготовлении металлических стержней и литейных форм.

Жидкое стекло на основе натрия используют для получения жаростойких бетонов. В данном случае используют такой показатель натриевого жидкого стекла, как модуль – это соотношение количества молекул кремнезёма и количества молекул оксида натрия, величина данного показателя для жаростойкого бетона играет важную роль и является одной из основных его технологических характеристик, оптимальное значение данного модуля должно составлять 2,4-3,0. С увеличением в жидком стекле оксида натрия величина модуля снижается, соответственно, снижаются для бетона его огнеупорные характеристики.

Анализируя существующие методы, нами для получения жидкого стекла из алюмосиликатных руд выбран карбонатный способ.

Для получения жидкого стекла из алюмосиликатных руд их подвергают обжигу (700-900°C), затем спёк растворяют в минеральных кислотах (HCl, H₂SO₄), удаляют образовавшиеся соединения железа и алюминия, которые направляют на получение коагулянтов для очистки загрязнённой воды, и осадок обрабатывают карбонатом натрия (сода – Na₂CO₃) при 1000-1300°C.

Расчёт получения жидкого стекла:

1 часть Na₂O, 3-3,5 части SiO₂,

При этом получают так называемую «стеклянную глыбу» при соотношении: SiO₂ – 73-76%, Na₂O – 20-23%, с учетом Na₂O, который содержится в руде.

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

Как показали данное исследование алюминиевые низкокачественные руды в основном перерабатывают минеральными кислотами, такими, как серная, азотная, соляная, реже фосфорная. Использование указанных минеральных кислот в про-

цессе переработки позволит практически полностью выделять глинозём из состава руд, технологические схемы данных процессов являются простыми, и глинозём выделяется из руд при непосредственной кислотной обработке, сразу после стадии дробления руды.

Таким образом, переработки алюминиевых руд с высоким содержанием кремния эффективных методов, является кислотные метод с предварительным активацией NaOH.

ВЫВОДЫ

1. Методами физико-химического анализа (РФА) проведено изучение основных характеристик алюмосиликатных руд Таджикистана. Установлено содержание глинозёма: в нефелиновых сиенитах – 22%, аргиллитах месторождения Чашма-Санг – 31,6%, каолиновой глине Чашма-Санг – 24,8%.
2. Даны термодинамические оценки для разложения различных алюминиевых руд с использованием минеральных кислот с установлением вероятности протекания процессов и образования соединений Al и Fe.
3. Найдены оптимальных параметров для разложения аргиллитовой руды с использованием H_3PO_4 для месторождения Чашма-Санг: предварительная термическая обработка в течение 1 ч при 550-600°C; разложение в течение 1 ч при 95-98°C 30% H_3PO_4 ; размер фракций руды ниже 0.1 мм, с соблюдением данных параметров из аргиллитовой руды извлечение по оксиду алюминия составляет 92,0%, по оксиду железа - 48,0%.
4. Установлены оптимальные параметры выделения полезных компонентов из алюмосиликатных руд разложением серной и соляной кислотами. Оптимальными условиями при солянокислотном разложении алюмосиликатных руд являются: обжиг при 700-900°C, концентрация кислоты 20%, время разложения 1 ч при 98°C, концентрации кислот в пределах 20%. Оптимальными условиями при сернокислотном разложении алюмосиликатных руд являются: обжиг при 700-900°C, концентрация кислоты 40%, время разложения 1 ч при 98°C.
5. Найдены условия активации алюмосиликатных руд с NaOH путём спекания и последующим кислотным разложением сырья и изучена кинетика азотно-кислотного разложения каолиновых глин активацией с гидроксидом натрия.
6. Изучены физико-химические основы переработки нефелиновых сиенитов смесью $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$. Для данного процесса определены оптимальные технологические параметры протекания процесса и изучена кислотная разложения руды смесью кислот.

7. Разработаны принципиальные технологические схемы для разложения алюминиевых руд кислотными способами, которые состоят из следующих процессов: измельчение, обжиг, разложение при 95-100°C, фильтрация, разделение полезных компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каценеленбоген, П.Д. Комплексное использование Кольского нефелинового концентрата / П.Д. Каценеленбоген, В.А. Крочевский, М.И. Смирнов // Легкие металлы. -1957. -№4. -С.37-43.
2. Китлер, И.Н. Нефелины - комплексное сырье алюминиевой промышленности / И.Н. Китлер, Ю.А. Лайнер. - М.: Metallurgizdat, 1962. -237 с.
3. Производство глинозема / А.И. Лайнер, Н.И. Еремин, Ю.А. Лайнер, И.З. Певзнер. - М.: Metallurgiya, 1978. - 394 с.
4. Абрамов, В.Я. Комплексная переработка нефелиноапатитового сырья / В.Я. Абрамов, А.И. Алексеев, Х.А. Бадалянц. - М.: Metallurgiya, 1990. - 392 с.
5. А.с. 126614 СССР, МПК⁶ С 01 F 7/38, С 01 В 33/24, С 01 D 13/00. Способ получения из щелочных алюмосиликатных пород окиси алюминия и щелочных продуктов / М.Н. Смирнов, З.Г. Галкина. № 629099/22; заявл. 23.05.1959; опубл. 01.03.1960. Бюл. №5.
6. Исаков, Е.А. Пикалевское объединение «Глинозем» в новых условиях / Е.А. Исаков // Цветные металлы. -1997. -№4. -С.8.
7. Кузнецов, А.А. Опыт работы ОАО «Пикалевское объединение «Глинозем»» по модернизации и реконструкции производства / А.А. Кузнецов, В.М. Сизяков // Цветные металлы. -1999. -№9. -С.74-78.
8. Некоторые направления развития и производства глинозема в России / В.М. Сизяков [и др.] // Цветные металлы. -1995. -№2. -С.37-40.
9. Об улучшении физико-химических свойств металлургического глинозема / Г.В. Телятников [и др.] // Труды ВАМИ: Сборник научных трудов СПб. – СПб: ВАМИ, 2001. -С.42-49.
10. Сизяков, В.М. О различной устойчивости гидрогранатов и трехкальцевого гидроалюмината в растворах едкого натра / В.М. Сизяков, М.Н. Смирнов // Цветные металлы. -1969. -№10. -С.47-50.
11. Способы комплексной переработки алюмосиликатных пород для производства глинозема и других продуктов / В.М. Сизяков [и др.] // Нефелиновое сырье: Сборник научных трудов. - М.: Наука, 1978. -С.168-172.

12. Манвелян, М.Г. Комбинированный метод комплексной переработки пород типа нефелиновых сиенитов / М.Г. Манвелян // IV Всесоюзное совещание по химии и технологии глинозема: Сборник научных трудов. - Новосибирск: СО АН СССР, 1965. -С.37-41.
13. Манвелян, М.Г. О взаимодействии нефелинового сиенита с растворами едких щелочей при повышенных температурах / М.Г. Манвелян, А.К. Наджарян // Химия и технология глинозема: Сборник научных трудов. - Новосибирск: Наука, 1971. -С.232-238.
14. А.с. 1761671 СССР, МКИ С 01 F 7/26. Способ получения сульфата калия и глинозема из сыннырита / Ю.С. Сафрыгин [и др.]. № 4827152/2-6; заявл. 21.05.1990; опубл. 15.09.1992. Бюл. №34.
15. Исследования по азотно-серноокислотной технологии кальсилитового концентрата / В.И. Захаров [и др.] // Химическая технология редких элементов и минерального сырья: Сборник научных трудов. – Апатиты: КФ АН СССР, 1986. - С.19-22.
16. Пономарев, В.Д. Гидрохимический щелочной способ переработки нефелиновых пород / В.Д. Пономарев, В.С. Сажин // Цветные металлы. - 1957. - №12. -С.45-51.
17. Пономарев, В.Д. Выщелачивание глинозема из нефелинов щелочными растворами в присутствии извести / В.Д. Пономарев, В.С. // Известия вузов. Цветная металлургия. -1958. -№2. -С.93-100.
18. Пономарев, В.Д. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов / В.Д. Пономарев, В.С. Сажин, Л.П. Ни. - М.: Металлургия, 1984. - 105 с.
19. К переработке нефелиновых сиенитов Сандыкского месторождения гидрохимическим способом / В.А. Шестакова [и др.] // Химия и технология глинозема: Сборник научных трудов. - Новосибирск: Наука, 1971. -С.414-415.
20. Сажин, В.С. Новые гидрохимические способы получения глинозема / В.С. Сажин. - Киев: Наукова думка, 1979. - 180 с.

21. Исследование состава устойчивых продуктов взаимодействия $P-C_2S$ и CSH_1 с растворами едкого натра / В.М. Сизяков [и др.] // Цветные металлы. - 1969. - №3. - С.57-60.
22. Каган, Б.И. К проблеме производства силикагеля, пермутита и квасцов из нефелина / Б.И. Каган // Хибинские апатиты и нефелины. Сборник IV: Сборник научных трудов. - Л.: Госхимтехиздат, Лен. отд., 1932. - С.228-238.
23. Волков, П.А. Новые идеи применения нефелина в промышленности / П.А. Волков // Там же. - С.224-228.
24. А.с. 35180 СССР, МКИ⁴ С 01 F 7/34. Способ получения окиси алюминия из нефелина / И.И. Искольдский. № 91763; заявл. 19.07.1931; опубл. 31.03.1934.
25. Искольдский, И.И. К проблеме окиси алюминия / И.И. Искольдский, Б.В. Громов. - М.-Л.: ОНТИ, 1934. - 127 с.
26. Тарасов, Т.Я. Получение окиси алюминия из уррита сернисто-кислотным методом / Т.Я. Тарасов, Н.А. Хмелевская // Журнал прикладной химии. - 1937. - Т.7. - №4. - С.528-534.
27. А.с. 60783 СССР, МПК С 01 F 7/28. Способ получения глинозема / Ф.Н. Строков. № 308045; заявл. 02.02.1940; опубл. 1942.
28. А.с. 72295 СССР, МПК⁶ С 01 F 7/28. Способ переработки нефелина на окись алюминия и другие продукты / Ф.Н. Строков. № 355816; заявл. 17.05.1947; опубл. 1948. Бюл. №8.
29. А.с. 65934 СССР, МПК⁶ С 01 F 7/28, С 01 D 5/14. Способ получения окиси алюминия и солей калия и натрия / З.П. Розенкноп. № 306999; заявл. 28.05.1941; опубл. 1946.
30. Розенкноп, З.П. Комплексная переработка нефелина сернистым газом на глинозем, соли и концентрированный сернистый ангидрид / З.П. Розенкноп, Н.А. Василенко, М.М. Чернобаева. - М.: НИУИФ, 1960. - 60 с.
31. А.с. 182706 СССР, МПК⁶ С 01 F 7/20. Способ кислотной переработки высококремнистого глиноземного сырья / Н.Г. Мантулин, В.Т. Мусиенко. № 914251/23-26; заявл. 27.07.1964; опубл. 09.06.1966. Бюл. №12.

32. Нуркеев, С.С. Сернокислотное выщелачивание глинозема из аноритовой золы экибастузского угля / С.С. Нуркеев, Е.А. Тастанов, Г.Я. Мозговых // *Металлургия и обогащение: Сборник научных трудов*. - Казань: Каз. ПТИ, 1976. - №12. -С.26-30.
33. Нуркеев, С.С. Исследование сернокислотного выщелачивания энергошлаков экибастузских углей / С.С. Нуркеев, Е.А. Тастанов, Г.Я. Мозговых // *Там же*. -С.54-60.
34. Лайнер, А.И. Комплексный сернокислотный способ переработки нефелинового концентрата на глинозем, соду и поташ / А.И. Лайнер, Д.М. Чижи-ков, Ю.А. Лайнер // *Цветные металлы*. -1973. -№4. -С.25-30.
35. Лайнер, Ю.А. Комплексная переработка некоторых видов алюминий-содержащего сырья кислотными способами / Ю.А. Лайнер // *Цветная металлургия Научные поиски, перспективы: Сборник научных трудов*. - М.: Наука, 1976. - С.259.
36. Лайнер, Ю.А. Кислотная переработка алюминийсодержащего сырья с получением глинозема, солей алюминия, соды, поташа и других продуктов / Ю.А. Лайнер. - М.: 1976. - 21 с.
37. Лайнер, А.И. Очистка сернокислых растворов алюминия от кремнезе-ма / А.И. Лайнер, Е.М. Сандлер Ю.А. Лайнер // *Известия вузов. Цветная метал-лургия*. -1971. -№6. -С.54-56.
38. Лайнер, Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сы-рья кислотными способами / Ю.А. Лайнер. - М.: Наука, 1982. - 208 с.
39. Сажин, В.С. О перспективах применения кислотных методов перера-ботки высококремнистого алюминиевого сырья / В.С. Сажин, А.К. Запольский // *Цветные металлы*. -1969. -№2. -С.47-55.
40. Fleiser, A. The kalunite process / A. Fleiser // *Trans. Amer. Inst. Mining and Met Eng.* -1944. -V.159. -P.267-279.
41. Scott, T.R. The acid method of aluminas Production / T.R. Scott // *Journal of Metals*. -1962. -V.14. -№2. -P.9-13.

42. Scott, T.R. The recovery of alumina from its ores by a sulfuric acid process / T.R. Scott // Metallurgy of Aluminium. -1963. -Vol. I Alumina. -P.305-332.
43. Kawecki, W. Hydroliza alum, glinowo-amonowego w roztworach wodnych Cz. 1 / W. Kawecki // Przem. Chem. -1965. -Vol.44. -№11.
44. Bretsznajder, St. Nova metoda otrzymywania hutniczego tlenku glinowego i uraych zwiazkow glinu z glin / St. Bretsznajder, // Przem. Chem. -1963. -Vol.42. -№12. -S.677-683.
45. Bretsznajder, S. Otrzymywanie estow kwasu ortokrzemowego w tazie gazovey / S. Bretsznajder, W. Kawecki // Rocz. Chem. -1955. -№29. -S.287-299.
46. Брегшнайдер, С. Алюминий из глины / С. Брегшнайдер // Проспект химической выставки в Москве. - Варшава, 1965. - 12 с.
47. Запольский, А.К. О выделении глинозема в твердую фазу из сернокислых растворов / А.К. Запольский, В.С. Сажин, Н.Н. Захарова // Украинский химический журнал. -1971. -Т.37. -Вып.4. -С.378-383.
48. Запольский, А.К. Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья / А.К. Запольский. - Киев: Наукова думка, 1981. - 208 с.
49. Запольский, А.К. Кристаллизация основных сернокислых солей алюминия / А.К. Запольский, В.С. Сажин, Н.Н. Захарова // Химия и технология глинозема: Сборник научных трудов. - Новосибирск: Наука, 1971. -С.430-438.
50. Крыжановский, М.М. Влияние сульфатов калия, натрия и аммония на процесс осаждения некоторых солей алюминия / М.М. Крыжановский, Н.И. Еремин // Журнал прикладной химии. -1975. -Т.18. -Вып.12. -С.2593-2595.
51. А.с. 941291 СССР, МКИ³ С 01 F 7/26. Способ получения чистой окиси алюминия / З. Цигенбалыг, Г. Хааке, Г. Гейлер. № 7770389/22-02; заявл. 13.12.1978; опубл. 07.07.1982. Бюл. №25; приор. 13.01.1978, № 203210 (ГДР).
52. Еремин, Н.И. Уравнение степени гидролиза растворов сернокислого алюминия и квасцов / Н.И. Еремин // Цветные металлы. -1968. -№12. -С.52-56.
53. Сажин, В.С. Влияние сульфатов натрия, калия и аммония на гидролиз раствора сернокислого алюминия и изучение некоторых физико-химических

свойств основных солей / В.С. Сажин, А.К. Запольский, Н.Н. Захарова // Журнал прикладной химии. -1968. -Т.XLI. -Вып.7. -С.1420-1423.

54. Сажин, В.С. Кислотный способ переработки алунитов / В.С. Сажин, А.К. Запольский // Цветные металлы. -1968. -№3. –С.46-49.

55. А.с. 228011 СССР, МПК* С 01 F 7/26. Способ переработки алюмосодержащего сырья / А.К. Запольский [и др.]. № 1134956/23-26; заявл. 18.02.1967; опубл. 25.07.1974. Бюл. №27.

56. А.с. 213005 СССР, МПК⁶ С 01 F 7/26. Способ переработки каолина на глинозем / В.С. Сажин, А.К. Запольский, Л.В. Гладушко. № 1087548/23-26; заявл. 29.06.1966; опубл. 25.07.1974. Бюл. №27.

57. Смирнов-Верин, С.С. Алуниты и их использование / С.С. Смирнов-Верин. – М.: ОНТИ, 1938. - 176 с.

58. Лабутин, Г.В. Последние работы в области использования алунитов по аммиачному способу / Г.В. Лабутин, С.Г. Калтыгин // Легкие металлы. - 1936. - №10. –С.41-47.

59. Камецкий, С.П. Щелочной способ получения окиси алюминия из загликской породы / С.П. Камецкий, А.А. Мамуровский // Минеральное сырье. – 1931. -№2. –С.16-23.

60. А.а 76253 СССР, МПК⁶ С 01 F 7/06, 7/30. Способ переработки алунитов по Байеру со спеканием / Г.С. Морозов, Г.В. Лабутин, С.Т. Пучков. № 334650; заявл. 10.11.1942; опубл. 31.08.1949.

61. А.с. 484185 СССР, МКИ⁵ С 01 F 7/38. Способ комплексной переработки алунита / В.Н. Костин [и др.]. № 1831999/23-26; заявл. 28.09.1972; опубл. 15.09.1975. Бюл. №34.

62. Сизяков, В.М. Эффективные способы комплексной переработки небокситового алюминиевого сырья на глинозем и попутные продукты / В.М. Сизяков, Г.З. Насыров // Цветные металлы. -2001. -№12. -С.63-69.

63. Аграновский, А.А. Алуниты - комплексное сырье алюминиевой промышленности / А.А. Аграновский, Л.А. Ключанов, Г.З. Насыров. - М.: Metallurgia, 1989. - 145 с.

64. Лабутин, Г.В. Алуниты / Г.В. Лабутин. - М.: Цветная металлургия, 1965. –С.27.
65. Химико-технологические основы и разработка новых направлений комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов / В.И. Захаров [и др.]. – Апатиты: КНЦ РАН, 1995. –Ч.1. – 181 с.
66. Запольский, А.К. Сернокислотное разложение нефелиновых сиенитов месторождения Турпи ТаджССР / А.К. Запольский, Б. Мирзоев, Х. Сафиев // Доклады АН ТаджССР. –1984. –Т.27. -№11. –С.655-658.
67. А.с. 1668300 СССР. Способ переработки низкокачественного глиноземсодержащего сырья / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А.К. Запольский, У.М. Мирсаидов. – 1989.
68. А.с. 1633748 СССР. Способ переработки алюминийсодержащего сырья / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А.К. Запольский, У.М. Мирсаидов. – 1989.
69. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья / У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 1998. – 238 с.
70. А.с. 586633 СССР. Способ получения коагулянта / А.К. Запольский, Х. Сафиев, В.И. Гладушко. – 1976.
71. Сафиев, Х. Использование фторсодержащих отходов при переработке сиенитов / Х. Сафиев, Б. Мирзоев // IX Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов: Тезисы докладов. – М., 1990. –Ч. 2. –С.291.
72. А.с. 1733381 СССР. Способ переработки алюмосиликатов / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А.К. Запольский, У.М. Мирсаидов. – 1990.
73. Сафиев, Х. Физико-химические основы комплексной переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья: автореф. дис. д-ра хим. наук / Х. Сафиев. – Душанбе, 1997. – 50 с.
74. Сернокислотное разложение каолинсодержащего сырья Таджикистана / Х.Э. Бобоев, Дж.Р. Рузиев, Х. Сафиев, В.А. Кутенец // Доклады АН Республики Таджикистан. –1995. –Т.35. -№3-4. –С.46-50.

75. Сернокислотное разложение каолиновых глин Таджикистана / Х. Сафиев, К. Рахимов, Х.Э. Бобоев, Дж.Р. Рузиев // Научная конференция, посвященная 50-летию Института химии АН РТ: Тезисы докладов. – Душанбе, 1996. –С.91.
76. 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.
77. Сернокислотное разложение зеленых 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.
78. Мирзоев, Д.Х. Сернокислотное разложение аргиллитов Зиддинского месторождения / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№2. –С.81-85.
79. Мирзоев, Д.Х. Получение коагулянтов из каолиновых глин месторождения Чашма-Санг / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, Д.Д. Расулов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№9-10. -С.39-42.
80. Кинетика сернокислотного разложения аргиллитов месторождения Зидды / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№9-10. -С.95-99.
81. Разработка технологических основ получения коагулянтов из алюминийсодержащих руд / Х.Э. Бобоев, Д.Х. Мирзоев, Д.Д. Расулов [и др.]. // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№9-10. -С.34-38.
82. Кинетика сернокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№11-12. -С.60-63.
83. Разработка технологии комплексного использования аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, М.Х. Мирзоев, У.М. Мирсаидов // Горный журнал. -2013. -№3. -С.82-84.
84. Солянокислотное разложение цеолитов / М.А. Баротов, Э.Д. Маматов, Х.А. Рахимов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2003. -Т.46. -№1-2. -С.20-23.

85. Баротов, М.А. Природные цеолиты – материал для очистки воды / М.А. Баротов, Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев // Республиканская научно-практическая конференция «Современное состояние водных ресурсов Таджикистана – проблемы и перспективы рационального использования»: Тезисы докладов. – Душанбе, 2003. -С.102.
86. 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.
87. Солянокислотное разложение минералов нефелиновых сиенитов Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, К. Рахимов, У. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -1995. -Т.38. -№5-6. -С.52-57.
88. Разложение механически активированных нефелиновых сиенитов в растворах соляной кислоты / А. Бергер, В.В. Болдырев, Б. Мирзоев, Х. Сафиев // Журнал прикладной химии. -1990. -№8. –С.1751-1756.
89. Солянокислотное разложение нефелиновых сиенитов / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, К. Рахимов, У. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим. и геол. наук. -1995. -№3. -С.66-68.
90. Физико-химические исследования продуктов солянокислотного разложения нефелиновых сиенитов / М.А. Сатторова, Т. Таджибаев, Х. Сафиев // Комплексное использование минерального сырья. – Алма-Ата. – 1992. -№4. – С.51-53.
91. Рахимов, К.А. Физико-химическое изучение способов получения коагулянтов и сырьевых материалов для производства фарфора из природных алюмосиликатных руд: автореф. дис. ... канд. техн. наук / К.А. Рахимов. – Душанбе, 1998. – 19 с.
92. Бобоев, Х.Э. Кислотное разложение каолиновых глин и сиаллитов: автореф. дис. канд. хим. наук / Х.Э. Бобоев. – Душанбе, 1996. – 22 с.
93. Кислотное разложение каолиновых глин Таджикистана / Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев, Н.В. Гайдаенко // Доклады АН Республики Таджикистан. -1995. -Т.38. -№5-6. -С.57-61.

94. Кислотное разложение предварительно обожжённых каолиновых глин Таджикистана / Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев, Н.В. Гайдаенко // Доклады АН Республики Таджикистан. -1995. -Т.38. -№5-6. -С.67-70.
95. Термообработка и солянокислотное разложение каолинсодержащего сырья / Х.Э. Бобоев, Х. Сафиев, Д.Р. Рузиев, У. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -1995. -Т.38. -№3-4. -С.41-45.
96. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка аргиллитов и каолиновых глин / У.М. Мирсаидов, Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев. – Душанбе: Дониш, 2016. – 97 с.
97. Назаров, Ш.Б. Селективные методы разложения высококремнистых алюминиевых руд минеральными кислотами / Ш.Б. Назаров, Х.С. Сафиев, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -1998. -Т.41. -№1-2. -С.67-71.
98. Назаров, Ш.Б. Селективные методы разложения высококремнистых алюминиевых руд минеральными кислотами / Ш.Б. Назаров, Х.С. Сафиев, У.М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2008. – 236 с.
99. Расулов, Д.Д. Кислотное и хлорное разложение аргиллитов Таджикистана: автореф. дис. канд. техн. наук / Д.Д. Расулов. – Душанбе, 2009. – 27 с.
100. Разработка технологии переработки каолиновых глин месторождения Чашма-Санг азотной кислотой / Д.Х. Мирзоев, М.С. Пулатов, А.М. Каюмов, М.М. Худойкулов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2012. -Т.55. -№1. -С.35-38.
101. Азотнокислотное разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана / А.М. Каюмов, Д.Х. Мирзоев, У.А. Турсунов, А.М. Баротов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2015. -№2(159). –С.17-20.
102. Каюмов, А.М. Кинетика азотнокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг / А.М. Каюмов, Д.Х. Мирзоев, А.М. Баротов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2015. - №2(159). –С.47-51.

103. Разработка принципиальной технологической схемы разложения аргиллитов месторождения Зидды азотнокислотным методом / Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // Материалы XII Нумановских чтений. – Душанбе, 2015. –С.78.

104. 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.

105. 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.

106. Влияние температурного режима на степень извлечения глинозема из аргиллитов и каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана / Д.Х. Мирзоев, Ж.А. Мисратов, Ш.О. Аъзамов [и др.] // Там же. –С.157.

107. 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.

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

109. Разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг Республики Таджикистан ортофосфорной кислотой / Д.Х. Мирзоев, Ш.Д. Отаев, Ш.О. Аъзамов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и тех. наук. -2016. -№3(164). –С.74-78.

110. Physicochemical basis of sulfuric acid decomposition of Tajikistan aluminosilicate ores / D.Kh. Mirzoev, Sh.D. Otaev, S.G. Muhamedova [et al.] // Applied solid state chemistry. -2019. -№4(9). –P.20-24.

111. Разложение аргиллитов фосфорной кислотой / Ш.Д. Отаев, Ш.О. Аъзамов, С.М. Гафорова, Д.Х. Мирзоев // Международная научная конференция

«Роль молодых ученых в развитии науки, инноваций и технологий», посвящ. 20-летию Дня примирения Республики Таджикистан. – Душанбе, 2017. –С.75-76.

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

113. Берг, Г.Г. Введение в термографию. -Изд. 2-е, доп. / Г.Г. Берг. - М.: Наука, 1969. - 396 с.

114. Тейтельбаум, Б.Я. Термомеханический анализ полимеров / Б.Я. Тейтельбаум. – М.: Наука, 1979. - 236 с.

115. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт / Пер. с англ., под ред. В.В. Степанова, В.А. Берштейна. - М.: Мир, 1978. - 456 с.

116. Шестак, Я. Теория термического анализа / Физико-химические свойства твёрдых неорганических веществ / Пер. с англ. Я. Шестак. – М.: Мир, 1987. - 456 с.

117. Альмяшев, В.И. Термические методы анализа: Учебное пособие / В.И. Альмяшев, В.В. Гусаров. - СПб.: Изд-во СПбГЭТУ (ЛЭТИ), 1999. - 40 с.

118. Корзанов, В.С. Термогравиметрия: Учебное пособие для студентов 3 курса химического факультета / В.С. Корзанов, М.Г. Котомцева, Р.И. Юнусов. - Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 2007. - 71 с.

119. Зубехин, А.П. Физико-химические методы исследования тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / А.П. Зубехин, В.И. Страхов, В.Г. Чеховский. – СПб.: Синтез, 1995. - 190 с.

120. Михеев, В.И. Рентгенометрический определитель минералов / В.И. Михеев. – М.: Гостехнико-теоретическое изд-во, 1959. - 868 с.

121. Гиллер, Я.Л. Таблица межплоскостных расстояний / Я.Л. Гиллер. – М.: Недра, 1966. - 180 с.

122. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.
123. Миркин, Л.И. Рентгеноструктурный анализ: Справочное руководство / Л.И. Миркин. – М.: Наука, 1976. – 863 с.
124. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба. – М.: МГУ, 1976. – 232 с.
125. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Учебник. –Т.2 / Под ред. А.А. Ищенко. – М.: Академия, 2018. – 512 с.
126. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Учебник. –Т.1 / Под ред. А.А. Ищенко. – М.: Академия, 2012. – 518 с.
127. Александрова, Э.А. Аналитическая химия: В 2-х книгах: Кн.2. Физико-химические методы анализа: Учебник и практикум / Э.А. Александрова, Н.Г. Гайдукова. – М., 2018. – 355 с.
128. Термодинамический анализ процессов, протекающих при разложении каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана фосфорной кислотой / Ш.Д. Отаев, Д.Х. Мирзоев, Н.М. Джамолов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2019. -Т.62. -№11-12. -С.692-695.
129. Термодинамическая оценка разложения зеленых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана соляной кислотой / Д.Х. Мирзоев, Ш.О. Аъзамов, Н.М. Джамолов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и тех. наук. -2020. -№3(180). –С.170-173.
130. Термодинамический анализ протекающих процессов при разложении каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана соляной кислотой / С.М. Гафорзода, Д.Х. Мирзоев, Д.О. Давлатов [и др.] // Доклады НАНТ. -2022. -Т.65. -№1-2. -С.88-91
131. Извлечение глинозема из алюмосиликатных руд Таджикистана солянокислотным разложением / У.М. Мирсаидов, Д.Х. Мирзоев, Ш.Д. Отаев [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и тех. наук. - 2019. -№2(175). –С.65-70.

132. Физико-химические основы сернокислотного разложения зеленых глин с предварительным спеканием с гидроксидом натрия / Д.Х. Мирзоев, Ш.О. Аъзамов, Н.М. Джамолов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и тех. наук. -2020. -№2(179). –С.81-88.

133. Физико-химические основы переработки каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана спеканием с гидроксидом натрия с последующим азотнокислотным разложением / Ш.Д. Отаев, Д.Х. Мирзоев, Н.М. Джамолов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2020. -Т.63. -№3-4. -С.291-224.

134. Свойства нитратных растворов и азотнокислотное разложение алюмосиликатных руд / А.М. Каюмов, Д.Х. Мирзоев, Н.М. Джамолов [и др.] // Вестник Педагогического университета. –Душанбе. -2021. №1(10-11). –С.119-124.

135. Физико-химические характеристики железо-сульфатных растворов и кислотное разложение аргиллитов месторождения Зидды / Ш.О. Аъзамов, Д.Х. Мирзоев, Н.М. Джамолов [и др.] // Вестник Педагогического университета. Душанбе. -2021. №1(10-11). –С.149-152.

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

137. Кинетические аспекты разложения алюмосиликатных руд Таджикистана минеральными кислотами / Н.М. Джамолов, Д.Х. Мирзоев, М.М. Тагоев [и др.] // Доклады НАНТ. -2021. -Т.64. -№7-8. -С.438-441.

138. Исматов, Х.Р. Системы с участием нитратов калия, алюминия и железа / Х.Р. Исматов, Л.М. Богачева, Р.З. Каримов // Журнал неорганической химии. – 1971. –Т.16. –Вып.12. –С.3330-3334.

139. Исматов, Х.Р. Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-N}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ / Х.Р. Исматов, Л.М. Богачева, Р.З. Каримов // Журнал неорганической химии. – 1973. –Т.18. –Вып.11. –С.3086-3090.

140. Заславский, А.И. Диаграмма растворимости с участием нитрата алюминия / А.И. Заславский, Я.А. Равдин // Журнал неорганической химии. – 1939. – Т.9. –С.1473-1478.

141. Заславский, А.И. Растворимость в системе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ // А.И. Заславский, И.Л. Эттингер, Е.А. Езерова // Журнал неорганической химии. – 1937. –Т.7(69). –Вып.18. –С.2410-2416.

142. Запольский, А.К. Система $\text{Al}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$ / А.К. Запольский, Н.Н. Захарова, Ф.Я. Рыбачук // Украинский химический журнал. -1973. - №6. -С..553-555.

143. Фатеева, З.Т. Растворимость в системе $\text{Al}_2\text{SO}_4\text{-FeSO}_4\text{H}_2\text{O}$ при 25°C / З.Т. Фатеева, С.Л. Кабульникова, В.М. Заднеева // В кн.: Металлургия и обогащение. –Алма-Ата: МВи ССО КазССР, 1969. -Вып.5. -С.47-50.

144. Мирсаидов, У.М. Кислотное разложение боросиликатных руд / У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2015. – 97 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

**РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО**

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Джамолов Н.М.**

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

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

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

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Мирзоев Д.Х., Мисратов Дж.А., Кюмов А.М., Давлатов Д.О.,
Гафорова С.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 предъявляется при реализации прав и льгот,
установленных действующим законодательством.





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) 1145
(51) МПК: C01B 33/32ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 2001479

(22) 13.11.2020

(46) Бюл. 170, 2021

(71)(73) Агентство ядерной и радиационной безопасности Национальной академии наук Таджикистана (ТД)

(72) Мирзоев Д.Х. (ТД); Микратов Дж.А. (ТД); Каюмов А.М. (ТД); Давлатов Д.О. (ТД); Гафорова С.М. (ТД); Джамолов Н.М. (ТД); Назаров К.М. (ТД); Азизов О.А. (ТД); Мирсалиев У.М. (ТД)

(54) Способ получения жидкого стекла из алюмосиликатных руд

(56) 1. Григорьев, П.Н. Растворимое стекло / П.Н. Григорьев, М.А. Митяев. - 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 C1.

(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 сырье (нефелиновое сыениты, 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. Кремнистый осадок после сушки смешивают с карбонатом натрия Na₂CO₃, помещают в печь и сплавляют 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.

«УТВЕРЖДАЮ»



Главный инженер ГУП

«Душанбеводоканал»

Каландаров С.А.

2022 г.

АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательских работ Мирзоева Давлатмурода Хайруллоевича, Каюмова Акмалшо Муминджоновича, Джамолова Нурмухамада Махмаджоновича, Холматова Туйчия Бурихоновича на тему: «Опытно-промышленные испытания способа получения смешанного коагулянта методом кислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг серной кислотой с получением смеси сульфатов алюминия и железа»

Комиссия в составе Начальника департамента по воде ГУП «Душанбеводоканал» Х. Хакимова - председателя; членов комиссии: начальника лаборатории Н.С. Кароматуллоевой; с другой стороны - зав. лабораторией «Комплексная переработка минерального сырья и промышленных отходов» Института химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана (НАНТ), к.х.н. М.М. Тагоева; ведущего научного сотрудника лаборатории Института химии им. В.И. Никитина НАНТ, к.т.н. Д.Х. Мирзоева; соискателя лаборатории Института химии им. В.И. Никитина НАНТ, к.т.н. А.М. Каюмова; соискателя лаборатории Института химии им. В.И. Никитина НАНТ Н.М. Джамолова и докторанта PhD 1-го курса Института химии им. В.И. Никитина НАНТ Т.Б. Холматова свидетельствуют о том, что при личном участии авторов научно-исследовательских работ была изучена коагулирующая способность смешанного коагулянта относительно сульфата алюминия.

Для изучения процесса коагуляции дозу коагулянта определяли методом пробного коагулирования; до осветления мутность воды составляла 1025 мг/дм³.

Сравнительный анализ коагулирующей способности стандартного коагулянта сернокислого алюминия со смешанным алюможелезосодержащим коагулянтом приведён в таблице.

Таблица - Сравнение коагулирующей способности стандартного сернокислого алюминия со смешанным алюможелезосодержащим коагулянтом

№	Доза коагулянта, мг/см ³		τ, мин	Остаточное содержание в воде взвешенных веществ, мг/дм ³	
	Сернокислый алюминий по ГОСТу	Смешанный коагулянт		Сернокислый алюминий по ГОСТу	Смешанный коагулянт
1	1	1	6	340	320
2	2	2	6	104,3	100
3	3	3	6	98,0	96,0
4	4	4	6	92,7	89,5
5	5	5	6	88,5	86,5
6	1	1	12	103,6	101,5
7	2	2	12	97,1	95,4
8	3	3	12	91,9	89,6
9	4	4	12	72,3	69,4
10	5	5	12	69,2	67,5
11	1	1	18	102,5	99,0
12	2	2	18	94,3	90,5
13	3	3	18	85,3	84,0
14	4	4	18	68,7	65,7
15	5	5	18	49,8	47,5
16	1	1	24	98,2	95,4
17	2	2	24	92,6	89,5
18	3	3	24	77,4	74,5
19	4	4	24	56,3	52,6
20	5	5	24	49,1	46,7
21	1	1	30	94,8	92,0
22	2	2	30	92,6	89,0
23	3	3	30	72,3	49,5
24	4	4	30	51,4	49,0
25	5	5	30	45,4	42,0

Из таблицы видно, что основными факторами, влияющими на коагуляцию, являются продолжительность времени и доза коагулянта.

При повышении дозы коагулянта от 1 до 5 мг/см³ содержание взвешенных примесей в воде уменьшается от 320 до 86,5 мг/дм³ при

продолжительности 6 мин. Из проведенных исследований видно, что при повышении дозы коагулянта и продолжительности процесса степень коагуляции увеличивается максимально, так при увеличении дозы коагулянта до 5 мг/см^3 и в течение 30 мин остаток взвешенных веществ в воде составляет 42 мг/дм^3 .

Этот коагулянт эффективен при высокой мутности воды, например, при 1025 мг/дм^3 необходимая доза коагулянта равна 19 мг/дм^3 (по Al_2O_3 и Fe_2O_3), который обеспечивает эффективную очистку до 98,6%. Он устраняет тяжелые металлы, позволяет получать максимальной чистой воды с минимальным содержанием вредных для человеческого организма примесей.

Доза смешанного алюможелезосодержащего коагулянта при очистке воды в 2,5 раза меньше, чем сульфата алюминия и время коагуляции 30 мин, после чего степень очистки составляет 98-98,5%, а для сульфата алюминия степень очистки составляет 89,2%, соответственно.

Таким образом, проведенные исследования показали, что смешанный алюможелезосодержащий коагулянт по своему коагулирующему действию превосходит сернокислый алюминий.

ВЫВОДЫ

На основе опытно-промышленных испытаний способа получения смешанного коагулянта методом кислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг серной кислотой с получением смешанных сульфатов алюминия и железа. Смешанный коагулянт даёт особенно высокий эффект при большой мутности воды. Он безопасен для использования при очистке питьевой и промышленной воды, так и для производственных целей, что обеспечит экономически эффективное и экологически безопасное водопотребление.

По анализу данных выяснилось, что сравнение коагулирующей способности стандартного сернокислого алюминия со смешанным алюможелезосодержащим коагулянтом является перспективным направлением в совершенствовании и интенсификации процессов очистки

поверхностных вод по сезонам. Независимо от высоких значений мутности, эффект отчистки вод достигается при дозе коагулянта 5 мг/см^3 и в течение 30 мин остаток взвешенных веществ в воде составляет 42 мг/дм^3 .

По результатам исследования делаем вывод, что смешанный коагулянт наиболее эффективен по сравнению со стандартным сернокислым алюминием, смешанный коагулянт эффективен при высокой мутности воды. Он устраняет тяжелые металлы, позволяет получить максимально чистую воду с минимальным содержанием вредных для человеческого организма примесей.

Разработаны рекомендации для модернизации схем водоподготовки и улучшения реагентной системы на Очистной станции самотечного водопровода ГУП «Душанбеводоканал».

Председатель комиссии:

Начальник департамента по воде
ГУП «Душанбеводоканал»

Хакимов Х.

Члены комиссии:

Начальник лаборатории
ГУП «Душанбеводоканал»

Кароматуллоева Н.С.

зав. лабораторией «КПМС и ПО»
ИХ им. В.И. Никитина НАНТ

Тагоев М.М.

в.н.с. лаборатории «КПМС и ПО»
ИХ им. В.И. Никитина НАНТ

Мирзоев Д.Х.

соискатель лаборатории «КПМС
и ПО» ИХ им. В.И. Никитина НАНТ

Каюмов А.М.

соискатель лаборатории «КПМС
и ПО» ИХ им. В.И. Никитина НАНТ

Джамолов Н.М.

докторант PhD 1-го курса
ИХ им. В.И. Никитина НАНТ

Холматов Т.Б.