

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

На правах рукописи

УДК 546. 621

АЪЗАМОВ Шохрон Охонович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ АРГИЛЛИТОВ
ЗИДДЫ И КАОЛИНОВЫХ (ЗЕЛЁНЫХ) ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЯ
ЧАШМА-САНГ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН КИСЛОТАМИ И
СПЕКАНИЕМ С NaOH**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук по специальности

05.17.01 – Технология неорганических веществ

Научный руководитель:

доктор химических наук,
профессор, академик НАНТ
Мирсаидов У.М.

Душанбе – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	6
ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СУЛЬФАТНЫХ И НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ АЛЮМИНИЯ (обзор литературы).....	10
1.1. Физико-химические характеристики сульфатных и нитратных растворов алюминия.....	10
1.1.1. Системы с участием сульфатов калия и натрия.....	12
1.1.2. Системы с участием сульфата железа.....	17
1.2. Азотнокислотное разложение алюмосодержащих руд.....	19
1.2.1. Свойства нитратных растворов.....	19
1.2.2. Системы с участием нитрата алюминия.....	21
1.2.3. Системы с участием нитрата железа.....	21
1.2.4. Системы с участием нитратов натрия и калия.....	23
1.3. Теоретические основы щелочной переработки алюмосиликатных руд.....	25
1.4. Гидрохимические способы переработки алюмосиликатных руд.....	28
1.5. Заключение по обзору литературных источников и задачи диссертационной работы.....	29
ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РАЗЛОЖЕНИЯ АРГИЛЛИТОВ И КАОЛИНОВЫХ (ЗЕЛЁНЫХ) ГЛИН.....	31
2.1. Исходные вещества.....	31
2.2. Рентгенофазовый анализ (РФА).....	33
2.3. Дифференциально-термический анализ (ДТА).....	33
2.4. Методы анализа.....	35
2.5. Расчёт материального баланса разложения аргиллитов и зелёных глин.....	36
2.5.1. Расчёт материального баланса сернокислотного разложения на 1 кг аргиллита месторождения Зидды.....	36
2.5.2. Расчёт материального баланса соляноокислотного разложения на 1 кг	

каолинового сырья - зелёных глин Чашма-Сангского месторождения.....	37
2.6. Термодинамическая оценка разложения каолинового сырья - зелёной глины Чашма-Сангского месторождения соляной кислотой.....	38
2.7. Термодинамический анализ протекающих процессов при разложении каолинового сырья - зелёной глины Чашма-Сангского месторождения уксусной кислотой.....	42
2.8. Заключение по второй главе.....	45
ГЛАВА 3. КИСЛОТНОЕ И СПЕКАТЕЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД.....	46
3.1. Физико-химические основы уксуснокислотного разложения каолинового сырья - зелёной глины Чашма-Сангского месторождения.....	46
3.1.1. Уксуснокислотное разложение каолинового сырья - зелёной глины Чашма-Сангского месторождения.....	46
3.1.2. Изучение кинетики разложения каолиновых (зелёных) глин уксусной кислотой.....	49
3.1.3. Разработка принципиальной технологической схемы для переработки каолинового сырья - зелёной глины уксуснокислотным разложением.....	52
3.2. Водно-солянокислотное разложение каолинового сырья - зелёной глины Чашма-Сангского месторождения Таджикистана с предварительным спеканием с гидроксидом натрия.....	53
3.2.1. Стехиометрический расчет соляной кислоты при разложении исходного каолинового сырья – зелёных глин Чашма-Сангского месторождения.....	55
3.2.2. Кинетика солянокислотного разложения каолинового сырья – зелёной глины Чашма-Сангского месторождения с предварительным спеканием с гидроксидом натрия.....	58
3.3. Сернокислотное разложение аргиллитов Зиддинского месторождения с предварительным спеканием с NaOH.....	61
3.3.1. Сернокислотная переработка аргиллитов способом спекания с NaOH.....	61

3.3.2. Стехиометрический расчет серной кислоты при разложении исходного аргиллита месторождения Зидды.....	66
3.3.3. Кинетика сернокислотного разложения аргиллитовой руды Зиддинского месторождения.....	69
3.4. Спекание каолинового сырья - зелёной глины Чашма-Сангского месторождения с гидроксидом натрия с последующим водно-сернокислотным разложением.....	72
3.5. Принципиальная технологическая схема для комплексной переработки аргиллитов Зиддинского месторождения Зидды и каолинового сырья – зелёной глины Чашма-Сангского месторождения серной кислотой.....	76
3.6. Извлечение глинозёма из алюмосиликатных руд Таджикистана солянокислотным разложением.....	79
3.7. Заключение по третьей главе.....	84
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	88
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	90
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	106

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и необходимость проведения исследования. В настоящей работе рассмотрен вопрос комплексной переработки глинозёмсодержащих руд - каолиновых (зелёных) глин и аргиллитов месторождений Таджикистана кислотными методами и спеканием. Эти виды сырья приобретают определённое значение в связи с уменьшением запасов традиционного сырья – качественных бокситов, и в условиях Республики Таджикистан снижают стоимость транспортных расходов на глинозём.

Использование каолиновых (зелёных) глин и аргиллитов держивается, прежде всего, отсутствием эффективных способов их переработки. Эти виды сырья являются низкокачественными, содержащими большие количества кремнезёма и малые количества глинозёма по сравнению с бокситами.

В предлагаемой работе предложен кислотный и спекательный способы переработки каолиновых (зелёных) глин и аргиллитов, так как при кислотном способе уже в самом начале технологического процесса можно провести селективное выделение кремнезёма и, тем самым, сократить материальный поток. Однако при кислотном разложении указанных руд существуют свои проблемы – отделение и промывка кремнезёмистого шлама, очистка растворов алюминия от железа.

Спекательный способ также является перспективным способом, так как при спекании разрушаются каркасы минералов руд и, тем самым, можно достичь высокой степени извлечения полезных компонентов.

Исследованы процессы разложения алюминийсодержащих руд: аргиллитов и каолиновых (зелёных) глин месторождений Таджикистана минеральными кислотами и методы спекания с NaOH с целью получения ценных продуктов, что является актуальной задачей.

Степень изученности научной проблемы. Ранее [1-15] были изучены кислотные и хлорные методы переработки алюминийсодержащих руд, которые расширяют сырьевую базу алюминиевой, химической и фарфорово-фаянсовой промышленности. В указанных работах [1-15] исследована комплексная переработка руд: низкокачественных бокситов, алунитов, сиаллитов и каолиновых глин. Хотя указанные руды достаточно бедны оксидом алюминия, в их составе присутствуют другие полезные составляющие. Переработка аргиллитов и каолиновых зелёных глин Таджикистана изучена недостаточно.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью исследования является разложение алюмосиликатных руд кислотами и спекательными методами с установлением оптимальных параметров переработки, изучение кинетических процессов, происходящих при разложении, а также поиск рациональных путей для переработки.

Объектом исследования является получение оксидов алюминия и железа путем спекания аргиллитов Зидды и каолиновых (зелёных) глин месторождения Чашма-Санг.

Предмет исследования. Переработка аргиллитов Зидды и каолиновых (зелёных) глин месторождения Чашма-Санг для получения оксидов алюминия и железа. Разработка эффективных способов получения этих соединений.

Задачи исследования:

- исследование характеристик алюминий содержащих руд – аргиллитов и каолинового сырья – зелёных глин месторождений Таджикистана (химические и минералогические характеристики);
- изучение разложения аргиллитов и каолиновых (зелёных) глин минеральными кислотами и спеканием с NaOH;
- изучение поведения сырья при обжиге высокими температурами;
- изучение кинетики процесса разложения руды кислотным методом и методом спекания с NaOH и обработкой спека кислотным способом;
- разработка технологических основ переработки алюмосиликатной руды уксусной кислотой;
- разработка принципиальной технологической схемы по переработке алюмосиликатной руды спеканием с NaOH и дальнейшей обработкой спека реагентами.

Методы исследования. Физико-химические исследования сырья и продуктового переработки проведены с применением современных методов и оборудования, рентгенофазового анализа (РФА), дифференциально-термический анализ (ДТА). Применялся механохимический метод с использованием шаровой

мельницы и химические методы анализа. Расчёт материального баланса аргиллитов и зелёных глин, термодинамическая оценка разложения каолиновых (зелёных) месторождения Чашма-Санг соляной кислотой.

Отрасль исследования относится к задачам комплексной переработки алюмосиликатных руд Таджикистана.

Этапы исследования включают изучение литературных источников по теме комплексной переработки минерального сырья, отходов алюминиевой промышленности, разработку методов анализа, постановку эксперимента по переработке алюмосиликатных руд кислотными методами и спеканием, обработку спёков кислотным разложением. Разработку принципиальных технологических схем переработки алюмосиликатных руд.

Основная информационная и экспериментальная база охватывает поиск исследовательских работ через научные журналы с использованием международных информационных систем. Особое внимание уделено электронным научным материалам, использованию компьютерных сетей. Работа выполнена в основном на базе лаборатории переработки минерального сырья и промышленных отходов Института химии им В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана. Экспериментальная база института позволяет проводить исследования по анализу руд и изучению физико-химических свойств алюмосиликатных руд. В институте имеются приборы для РФА и ДТА анализа. Разработаны эффективные методы переработки бор- и алюмосиликатных руд.

Достоверность диссертационных результатов. Подтверждается параллельными экспериментами и химическими анализами нескольких образцов и контролируемых методом физико-химического анализа.

Научная новизна исследования. Изучена переработка алюмосиликатных руд кислотными методами и спеканием, выявлены механизмы, которые происходят при переработке руд, с привлечением современных методов. Проведена разработка принципиальной технологической схемы для переработки алюмосиликатных руд различными методами.

Теоретическая ценность исследования. Теоретическая ценность работы - это раскрытие механизмов кислотного разложения и спекания аргиллитов и каолиновых (зелёных) глин Таджикистана, термодинамическая оценка протекающих процессов кислотными методами и спеканием аргиллитов и каолиновых (зелёных) глин.

Практическая ценность исследования заключается в том, что на основе проведенных исследований разработана малоотходная технология переработки аргиллитов и каолиновых глин Таджикистана кислотными методами и спеканием, которая обеспечивает их комплексную переработку. При внедрении разработанные способы могут дать определенный экономический эффект.

Положения, выносимые на защиту:

- итоги изучения аргиллитов и каолинового сырья – зелёных глин различными методами (химическими физико-химическими и минералогическими), включая продукты их разложения;
- результаты кислотного и спекательного методов разложения исходного и обожжённого алюмосодержащего сырья с минеральными кислотами, а также с NaOH;
- оптимальные параметры, найденные для процесса кислотного разложения и спекательного метода в зависимости от различных характеристик проведения процесса (температуры, времени проведения и соотношения руд и реагентов);
- результаты изучения кинетики процессов, которые происходят при кислотном и спекательном разложении алюмосиликатных руд;
- результаты предложенной технологической схемы переработки минерального сырья кислотным методом и спеканием.

Личный вклад соискателя. Охватывает постановку задач исследования, анализ литературных источников по теме диссертации, определение методов решения поставленных задач и обработку экспериментальных данных.

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на: Респ. науч.-практ. конф. «Проблемы материаловедения в Республике

Таджикистан», посв. Дню химика и 80-летию со дня рождения д.т.н., проф., академика МИА А.В. Вахобова. Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2016); VIII Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования», посв. 25-летию Государственной Независимости Республики Таджикистан и 60-летию Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими (Душанбе, 2016); XIII Нумановских чтениях «Достижения химической науки за 25 лет Государственной Независимости Республики Таджикистан. Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2016); Межд. науч. конф. «Роль молодых учёных в развитии науки, инноваций и технологий», посв. 20-летию Дня примирения Республики Таджикистан (Душанбе, 2017); Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан». Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2018); IV Межд. науч. конф. «Вопросы физической и координационной химии», посв. памяти д.х.н., проф. Х.М. Якубова и З.Н. Юсуфова. Таджикский национальный университет (Душанбе, 2019); XV Нумановских чтениях «Современное состояние химической науки и использование её достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан». Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2019).

Опубликование результатов диссертации. По теме диссертации опубликованы 21 работ, в том числе 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан, а также 13 в материалах международных и республиканских конференций. Получены 3 малых патента Республики Таджикистан.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из трёх глав, включает введение, литературный обзор, представляет собой рукопись, изложенную на 108 страницах компьютерного набора, включает 46 рисунков, 16 таблиц, 129 литературных источников и приложения.

ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СУЛЬФАТНЫХ И НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ АЛЮМИНИЯ (обзор литературы)

В предыдущих работах сотрудников Института химии им. В.И. Никитина подробно анализированы все методы переработки алюмосиликатных руд. Описаны кислотные, хлорные, щелочные и спекательные способы переработки руд.

В ранних работах Института металлургии им.Байкова АН СССР, Института химии АН УзССР и Института металлургии и обогащения АН КазССР подробно приведены результаты комплексной переработки глинозёмсодержащих руд [1-6].

У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев и сотр. разработали способы комплексной переработки низкокачественных алюмосодержащих руд Таджикистана [7-20].

В настоящем литературном обзоре мы рассматриваем физико-химические и технологические основы процессов на основе трёх- и многокомпонентных систем с участием соединений алюминия. Рассмотренные изотермы растворимости с участием соединений алюминия являются основанием для разработки отдельных стадий технологического процесса переработки алюминийсодержащих руд.

1.1. Физико-химические характеристики сульфатных и нитратных растворов алюминия

Как известно, при сернокислотном разложении алюмосиликатных руд образуются сульфатные соединения алюминия, железа, кальция, натрия и др.

В случае нефелиновых сиенитов можно рассматривать многокомпонентную систему $\text{Al}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$.

В случае азотнокислотного разложения рассматривается система $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$. Указанные системы из-за многокомпонентности полностью не изучены.

Отдельные изотермы при различных температурах построены для системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$, в которой образуются различные соединения [21].

Диаграмма растворимости $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ изучена во многих работах и

приведена на рисунке 1.1 [22].

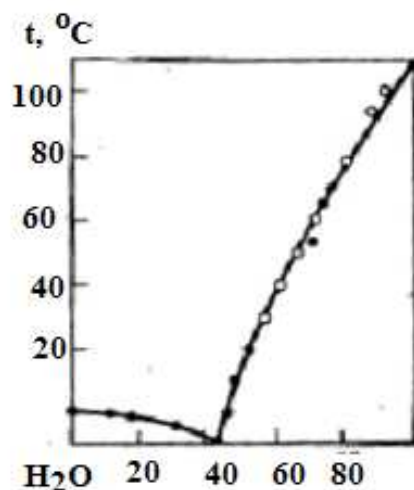


Рисунок 1.1 – Диаграмма растворимости $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Изотерма растворимости $\text{Al}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 30°C представлена на рисунке 1.2. На диаграмме обнаружены области кристаллизации $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

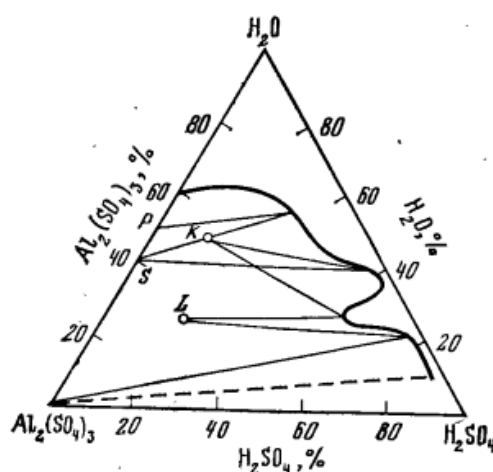


Рисунок 1.2 – Изотерма растворимости системы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 30°C (P - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; S - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$; K - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; L - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

Как видно из диаграмм (рисунки 1.1 и 1.2), в них образуются области кристаллизации $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n=16, 18$. Это соединение имеет игольчатую форму и выпускается, как товарный продукт.

Растворимость сульфата алюминия сильно зависит от концентрации серной

кислоты, как следует из данных изотермы системы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 30°C (рисунок 1.2).

В системе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 1.3) [23] найдено соединение $4\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SO}_3\cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

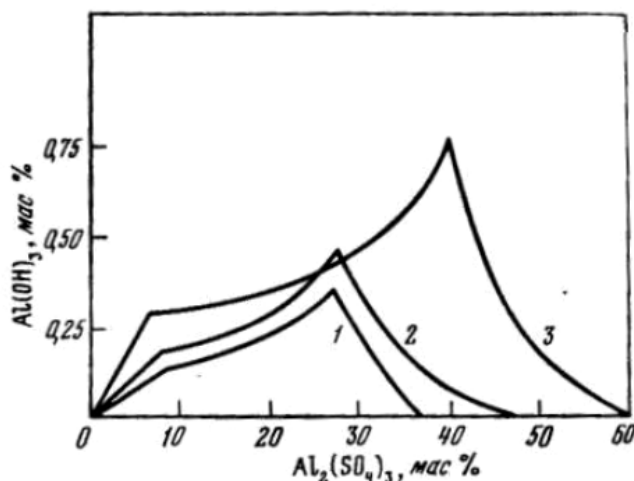


Рисунок 1.3 - Растворимость системы $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ при $t, ^\circ\text{C}$: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60

1.1.1. Системы с участием сульфатов калия и натрия

Система $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Изотерма системы построена при температуре 40°C и обнаружены области кристаллизации $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 1.4).

Система $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-KSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. На изотерме растворимости найдены области кристаллизации $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Изотермы построены при 40°C (рисунок 1.5).

Анализ изотерм растворимости сульфата алюминия с участием сульфатов калия и натрия показывает, что растворимость сравнительно малорастворимых щелочных сульфатов возрастает с добавлением сульфата алюминия [24]. Этот факт играет важную роль при сернокислотном разложении алюминийсодержащих руд, где присутствуют минералы, содержащие калий и натрий.

Система $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 1.6). В системе были обнаружены алюмонатриевые и алюмокалиевые квасцы. А также на термограмме видны поля выделения сульфатов калия, натрия и алюминия [25]. Система

изучена при 40°C.

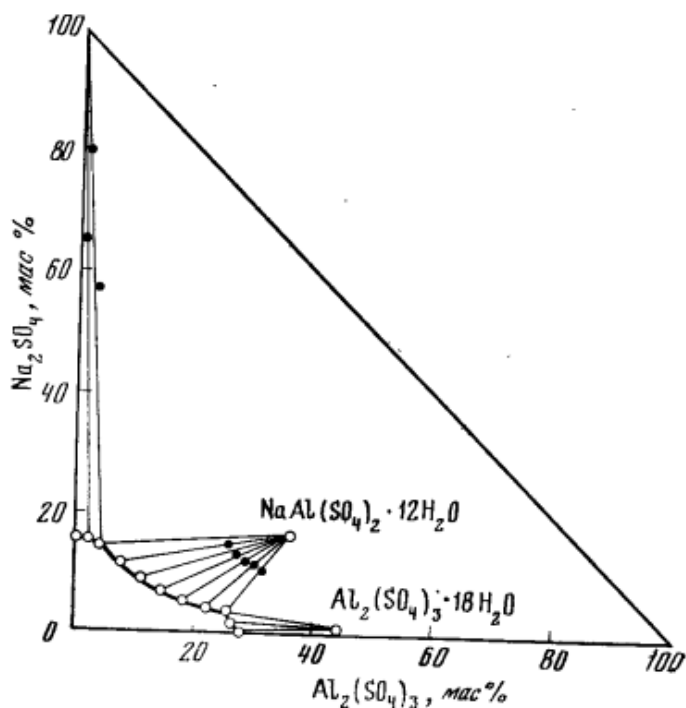


Рисунок 1.4 - Изотерма растворимости системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 40°C

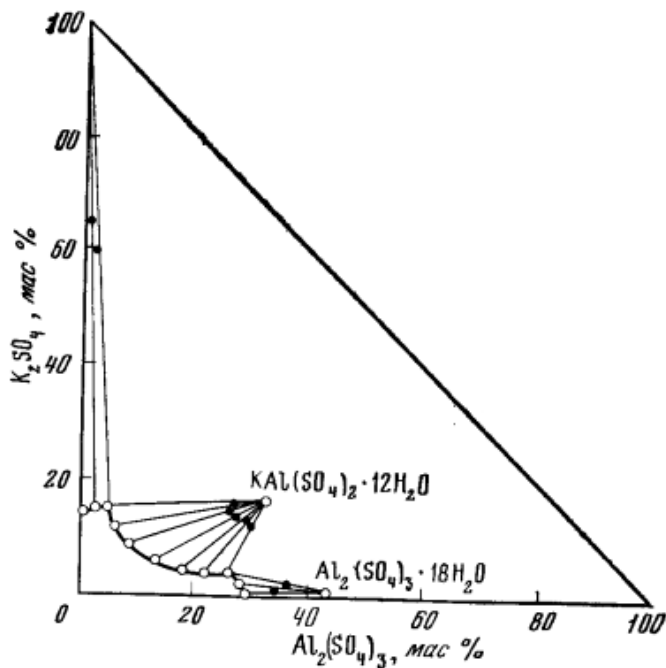


Рисунок 1.5 – Изотерма растворимости системы $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 40°C

Система алюмонатриевые квасцы – вода. Политерма растворимости $\text{Na}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ (рисунок 1.7) также представляет собой эвтектический тип политермы, точки эвтектики проявляются при t , составляющей -1,8°C и

содержании H_2O , равном 82%. Для алюмонатриевых квасцов характерно образование соединений, имеющих инкогруэнтную точку плавления (рисунок 1.7).

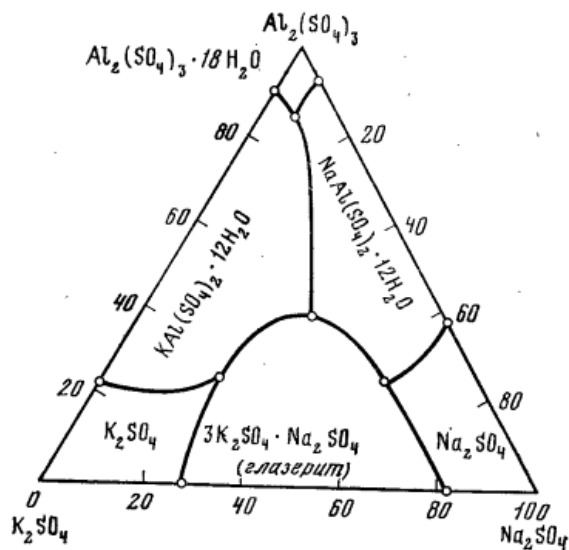


Рисунок 1.6 - Изотерма растворимости системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 40°C

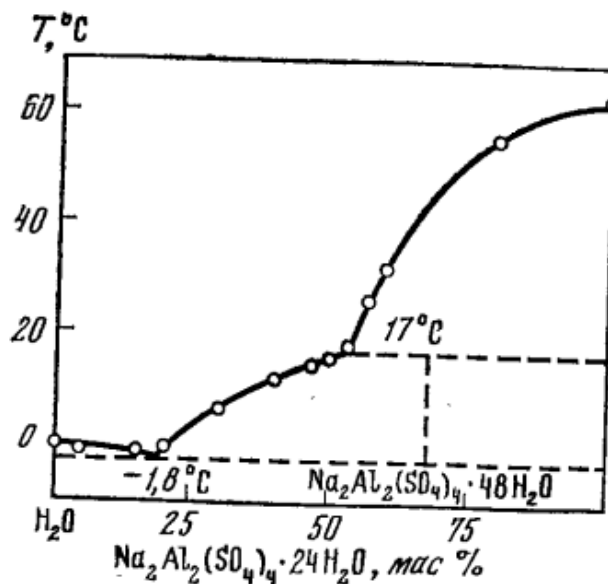


Рисунок 1.7 - Равновесие жидкость — кристаллы в системе $\text{Na}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$

По данным политерм растворимости двойных систем, построения и разрезов тройной диаграммы были построены поверхности ликвидуса

$\text{Na}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рисунок 1.8). Поверхность ликвидуса системы $\text{Na}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ показывает наличие эвтектической линии, близкой к воде.

Поверхности ликвидуса при этом разделяются на две части эвтектической линией, образуя поле кристаллизации натрий- и калий алюминиевых квасцов, а также поле кристаллизации льда.

Система $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ изучена при 100°C [27] (рисунок 1.9). Как видно из рисунка 1.9, растворимость квасцов с увеличением концентрации серной кислоты уменьшается. Из растворов с содержанием до 20% H_2SO_4 кристаллизуются квасцы.

На рисунке 1.10 приведена изотерма растворимости системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при различных температурах [25]. С возрастанием концентрации алюмокалиевых квасцов растворимость алюмокалиевых квасцов в растворе уменьшается в 4,3 раза при 50°C и в 6,3 раза при 98°C .

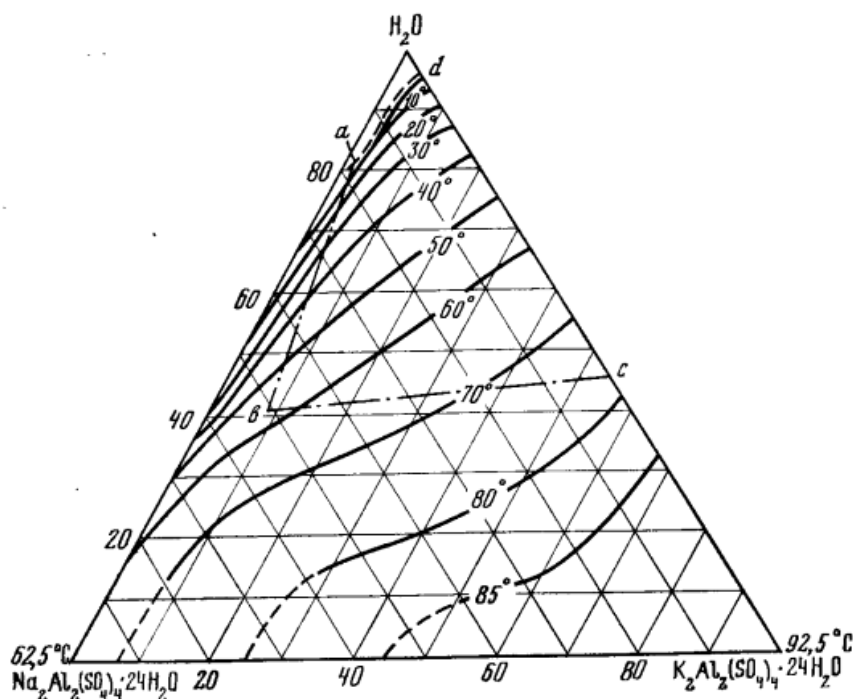


Рисунок 1.8 - Поверхность ликвидуса системы $\text{Na}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$

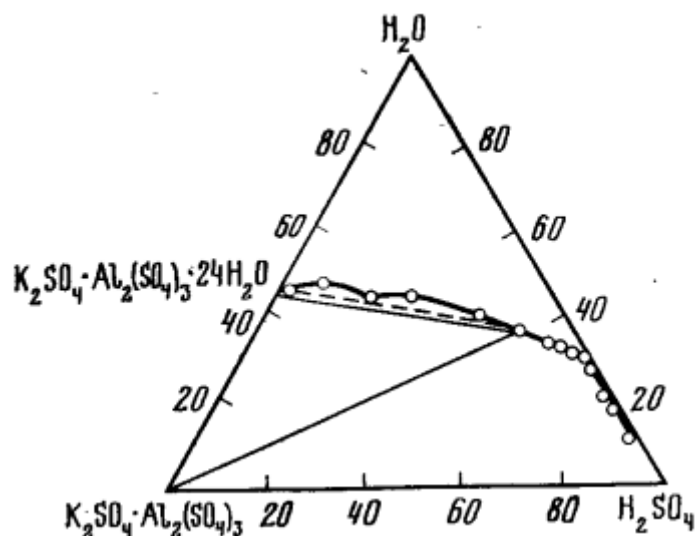


Рисунок 1.9—Изотерма растворимости алюмокалиевых квасцов в системе $K_2SO_4-Al_2(SO_4)_3-H_2SO_4 \cdot H_2O$ при $100^\circ C$

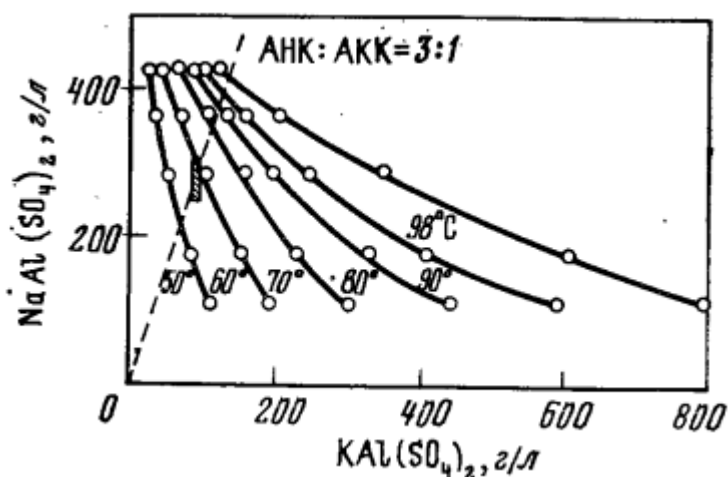


Рисунок 1.10 - Изотермы растворимости алюмокалиевых квасцов в растворах алюмонатриевых квасцов

Анализ твёрдых фаз систем с участием натриевых и калиевых квасцов позволяет установить, что способность квасцов к образованию между собой определяется близостью радиусов ионов, участвующих в системах соединений [24-27].

Образование твёрдых растворов затрудняет разделение полезных компонентов систем. При разности ионных радиусов (20% и выше) твёрдые растворы не образуют ни щелочные сульфаты, ни квасцы. Поэтому в системах с

участием щелочных сульфатов и квасцов не найдены области твёрдых растворов (рисунок 1.11). Отсутствие твёрдых растворов даёт возможность разделению квасцов.

На диаграмме $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рисунок 1.11) растворимость алюмокалиевых квасцов в значительной степени уменьшается с увеличением концентрации сульфата алюминия [25].

Таким образом, увеличение температуры процесса влечёт за собой изменения в твёрдой фазе, в частности, увеличение содержания сульфата алюминия и снижение количества алюмокалиевых квасцов, таким образом, упрощая процесс отделения квасцов от сульфата алюминия.

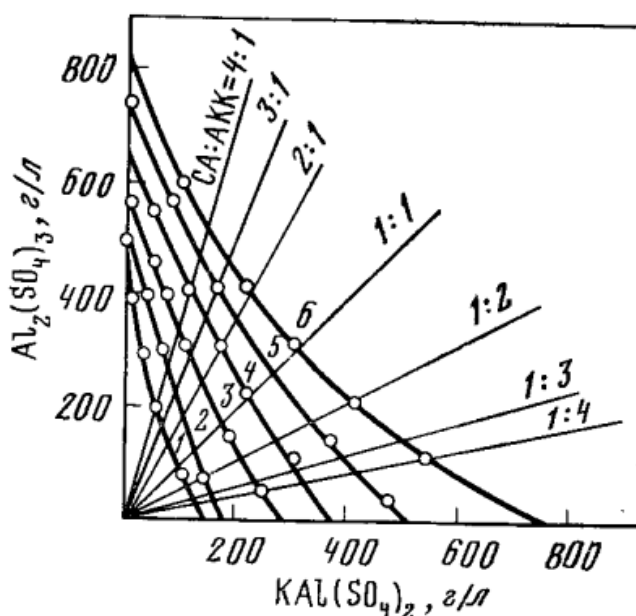
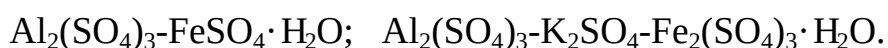
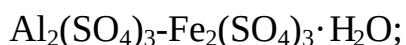


Рисунок 1.11 - Изотерма растворимости алюмокалиевых квасцов в растворах сульфата алюминия при температуре (°C): 1 – 40; 2 – 50; 3 – 60; 4 – 70; 5 – 80; 6 – 90

1.1.2. Системы с участием сульфата железа

При сернокислотном разложении алюмосиликатных руд в раствор наряду с сульфатом алюминия, алюмонатриевыми и калиевыми квасцами переходит сульфат железа. Поэтому для обоснования кислотного разложения руды представляет интерес рассмотрение систем:



Система $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ изучена при температурах 20-90°C [25-28] (рисунок 1.12). Растворимость сернокислого алюминия уменьшается с увеличением концентрации ионов железа.

В изотермах растворимости указанной системы найдены области кристаллизации $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 16, 18$); $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (рисунки 1.13 и 1.14).

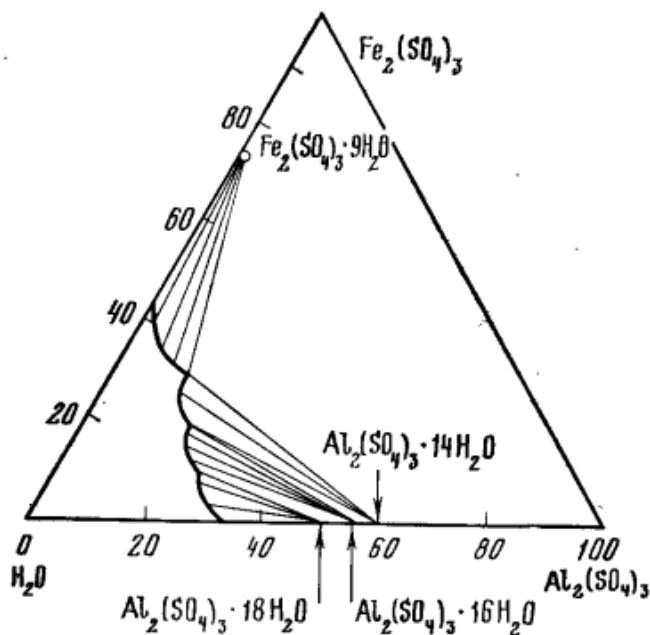


Рисунок 1.12 – Изотерма растворимости системы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ при 40°C

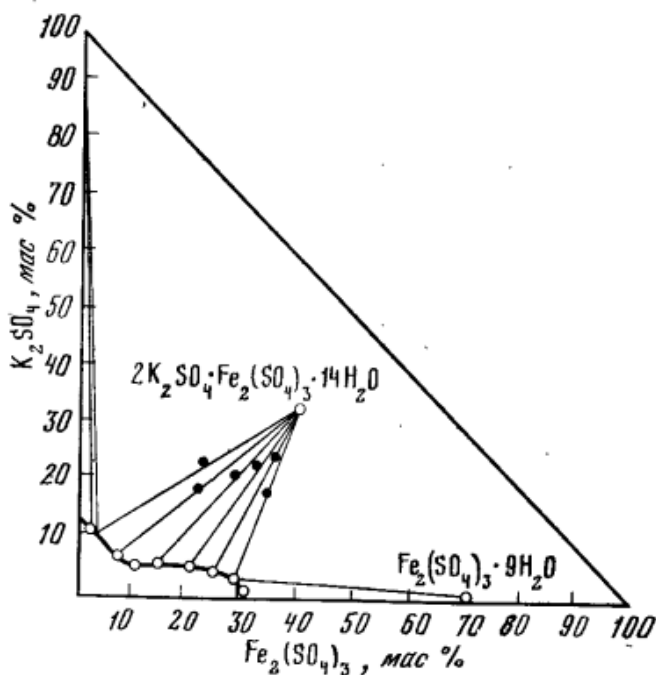


Рисунок 1.13 – Изотерма растворимости системы $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ при 40°C

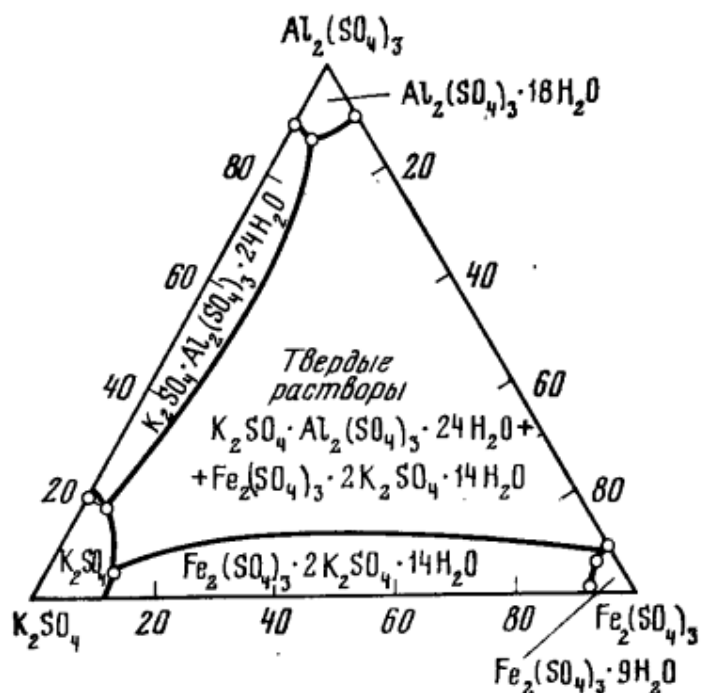


Рисунок 1.14 – Изотерма растворимости системы K_2SO_4 - $Al_2(SO_4)_3$ - $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ при $40^\circ C$

1.2. Азотнокислотное разложение алюмосодержащих руд

1.2.1. Свойства нитратных растворов

Для обоснования процесса переработки алюмосодержащих руд при разложении азотной кислотой необходимо изучение диаграмм растворимости с участием нитратов алюминия, железа, калия и натрия [32-37].

Представляет интерес изучение систем: Al_2O_3 - $N_2O_5 \cdot H_2O$; F_2O_3 - $N_2O_5 \cdot H_2O$; Al_2O_3 - F_2O_3 - $N_2O_5 \cdot H_2O$.

Изотермы растворимости системы Al_2O_3 - N_2O_5 - H_2O построены при температуре 90 - $200^\circ C$ [34, 35] (рисунок 1.15). С увеличением температуры наблюдается увеличение области Al_2O_3 .

Как видно из рисунка 1.16, система F_2O_3 - $N_2O_5 \cdot H_2O$ [36] была исследована при различных концентрациях азотной кислоты и в широком интервале температур. Отмечается, что в растворе азотной кислоты при увеличении температуры в системе происходит снижение растворимости гидроксида железа. Анализ твёрдой фазы в данной системе показал, что при изученных температурах

образуется F_2O_3 с различными степенями кристаллизации.

Система $Al_2O_3-F_2O_3-N_2O_5 \cdot H_2O$ при $150-200^\circ C$ [37] аналогична системе $Al_2O_3-N_2O_5 \cdot H_2O$.

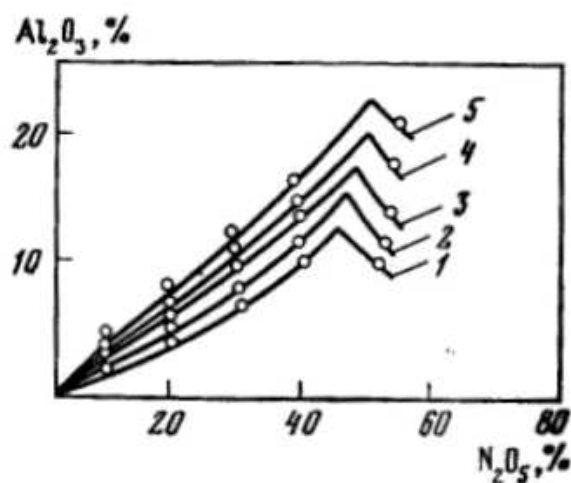


Рисунок 1.15 – Изотермы растворимости в системе $Al_2O_3-N_2O_5 \cdot H_2O$ при температуре ($^\circ C$): 1 – 90; 2 – 125; 3 – 150; 4 – 175 5 – 200

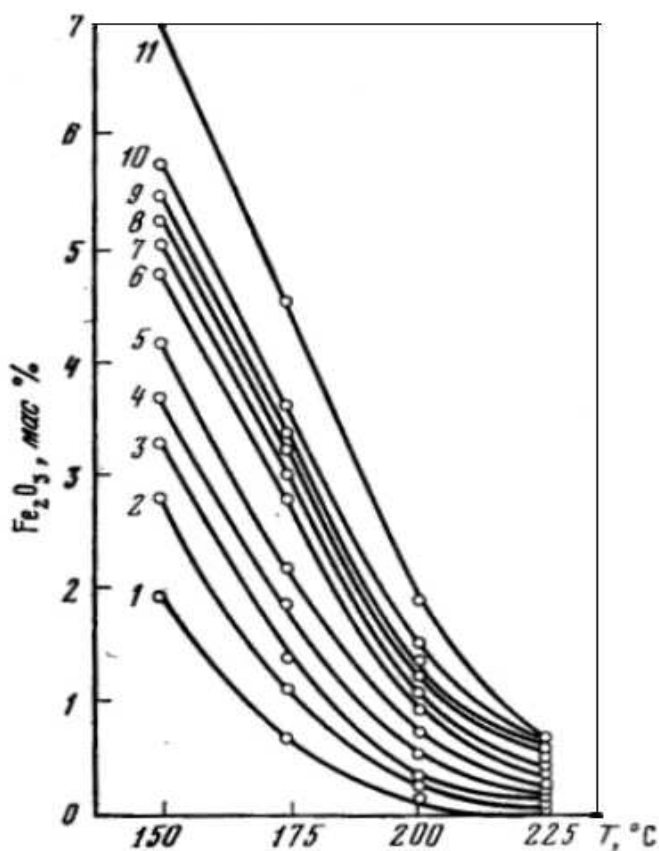


Рисунок 1.16 – Изотермы растворимости в системе $Fe_2O_3-N_2O_5 \cdot H_2O$ при температуре $150-225^\circ C$ (1-11 – концентрации HNO_3 от 10 до 56%)

1.2.2. Системы с участием нитрата алюминия

Кислотное разложение алюмосиликатных руд может обосновать изучение систем: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Na}(\text{K})\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В системе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ найдены области кристаллизации $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot n$ ($n = 9, 8, 6$) [38, 39].

В системе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ найдена область кристаллизации соединения $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6, 8, 9$) [38-42] (рисунок 17).

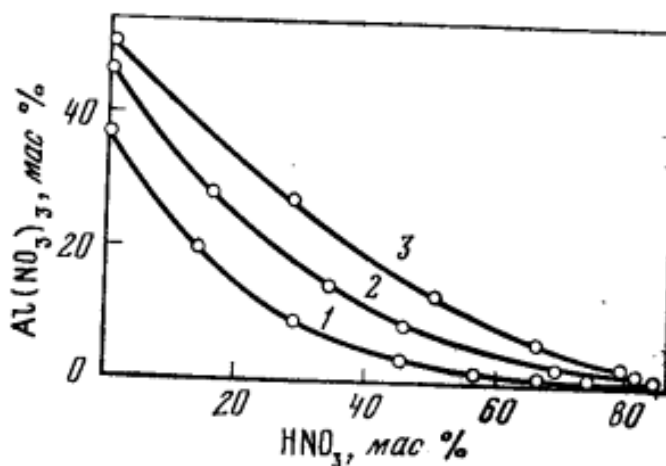


Рисунок 1.17 – Растворимость нитрата алюминия в азотной кислоте при температуре (°C): 1- 0; 2 – 20; 3 – 60

В системе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Na}(\text{K})\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [38, 39] не найдены области кристаллизации указанных солей.

1.2.3. Системы с участием нитрата железа

Для обоснования кислотного разложения алюмосиликатных руд также изучены системы с участием нитрата железа [38, 39]. Интерес представляли следующие системы: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Растворимость $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в HNO_3 имеет другой характер, чем растворимость $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. С повышением концентрации кислоты растворимость нитрата железа падает, достигает минимального значения, а затем повышается [39-41].

Изотермы растворимости $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ построены при температурах 0, 20 и 40°C (рисунок 1.18) и обнаружены области кристаллизации ряда смешанных кристаллов нитратов алюминия и железа.

Изотермы растворимости $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-HNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ построены при температурах 20 и 40°C [39-44] и также обнаружены твёрдые растворы (рисунок 1.19).

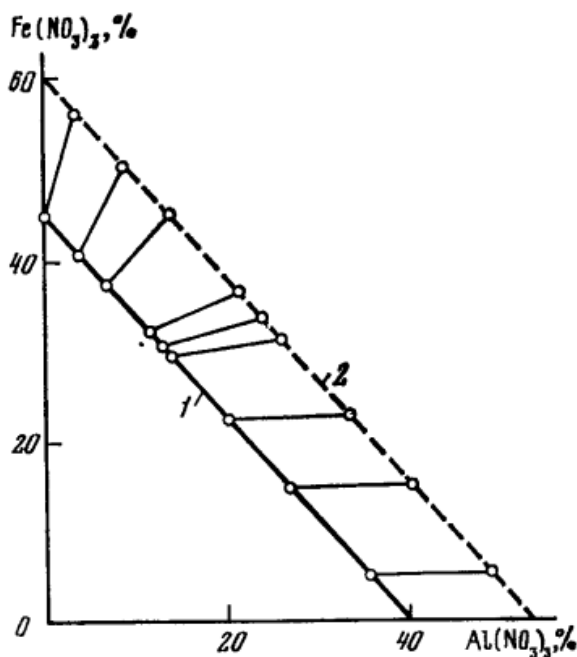


Рисунок 1.18 – Изотерма растворимости в системе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ при температуре 20°C (1 – кривая ликвидуса; 2 – непрерывный твёрдый раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

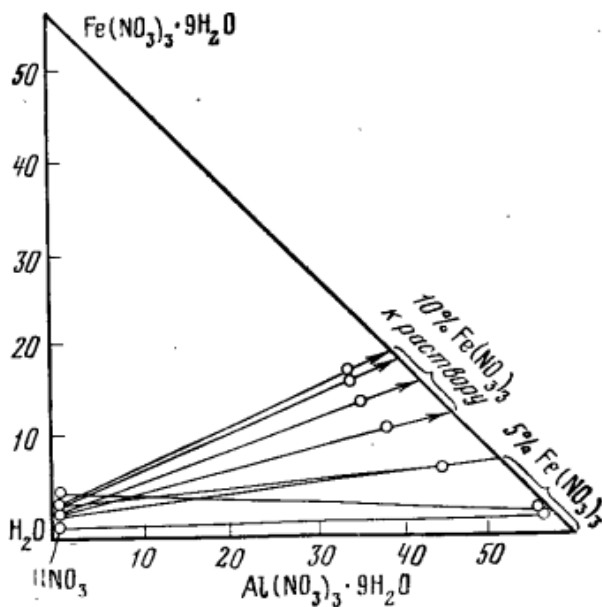


Рисунок 1.19 – Изотерма растворимости в системе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-HNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ при температуре 20°C

1.2.4. Системы с участием нитратов натрия и калия

Учитывая, что алюмосиликатные руды в составе имеют оксиды натрия и калия, целесообразным является изучение систем: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-KNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Изотерма растворимости $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ построены в интервале температур 0-60°C и состоит из двух ветвей – нитрата натрия и гидрата азотнокислого алюминия (рисунок 1.20). Твёрдых растворов и двойных соединений в системе не имеется [40, 41].

Изотерма растворимости в системе с нитратом алюминия и нитратом калия также построена в интервале температур 0-60°C (рисунок 1.21) [39, 40].

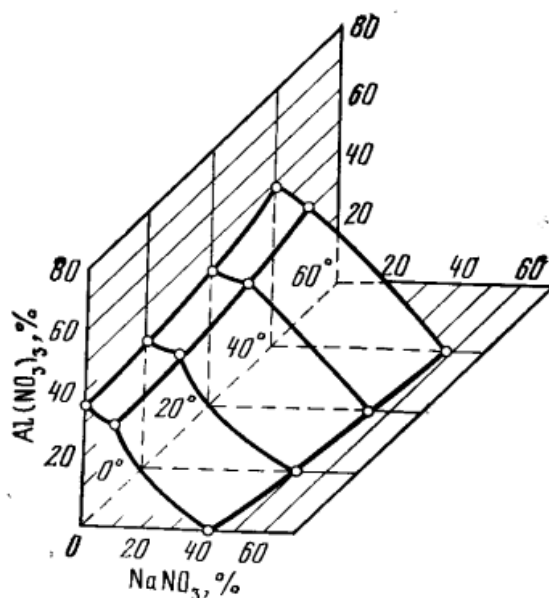


Рисунок 1.20 – Изотермы системы $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 0-60°C

На рисунке 1.22 авторами [39, 40] приводятся результаты изучения растворимости нитрата алюминия совместно с нитратами натрия и калия в виде пространственной диаграммы, на которой чётко проявляются три кристаллизационных поля, представляющих нитраты солей – нитраты Al, Na и K. При изменении температуры соотношения растворимости для указанных солей также изменяются. При этом отмечено, что кристаллизационное поле нитрата и гидрата алюминия имеет самую малую поверхность.

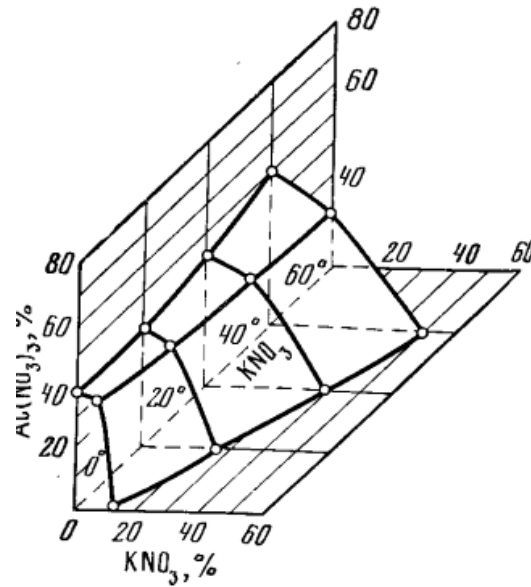


Рисунок 1.21 – Изотермы системы $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ в интервале температур $0\text{-}60^\circ\text{C}$

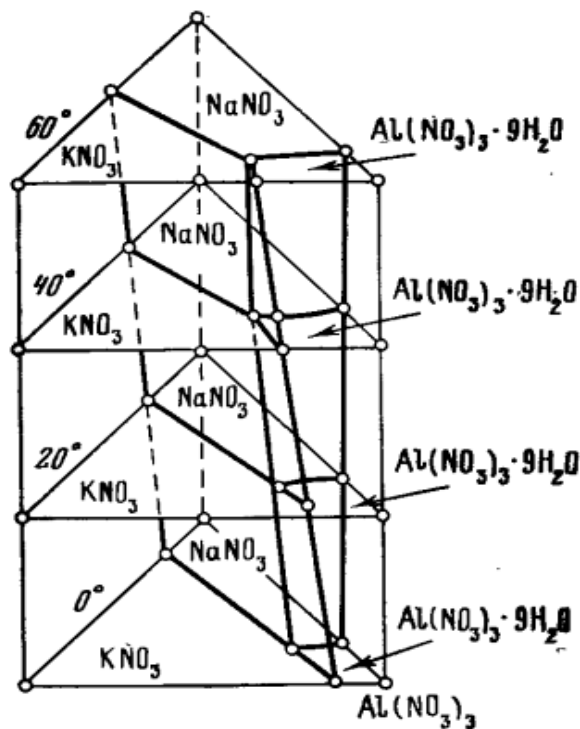


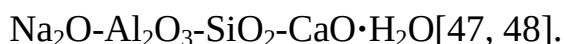
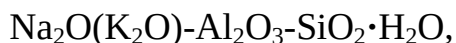
Рисунок 1.22 – Диаграмма равновесия системы $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при температурах $0\text{-}60^\circ\text{C}$.

При переработке нефелинового концентрата азотнокислотным способом раствор представляет сложную систему $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-HNO}_3\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3$. Если упарить такой раствор, а затем ввести крепкую азотную кислоту, то

происходит осаждение солей нитратов алюминия и натрия, потому что их растворимости увеличиваются с ростом в системе концентрации HNO_3 , при этом в растворе остаётся нитрат калия. Авторы [44] показали невозможность однократной кристаллизации для данных систем $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ при температурах от 0 до 60°C с выделением и разделением нитратов Al и Na. Авторами указанное разделение проведено следующим образом: нитрат алюминия разлагали при $t=350^\circ\text{C}$, затем проводили разделение в водной среде нитратов натрия и основных солей нитрата алюминия.

1.3. Теоретические основы щелочной переработки алюмосиликатных руд

Щелочные методы переработки разработаны многими авторами [45-50]. Для обоснования способа исследованы системы:



Изучение указанных систем показывает, что процесс разграничивается на выщелачивание и обескремнивание.

В системе $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ изучена зависимость растворимости гидроалюмосиликата натрия от состава растворов [49, 50]. В указанной системе обнаружено уменьшение растворимости гидроалюмината натрия при повышении температуры от 100 до 150°C [51]. Изучение поведения растворов системы при различных температурах показывает необходимость обескремнивания через гидроалюмосиликаты, которые обеспечивают минимальный переход кремния в раствор [52].

Химизм процессов, протекающих в пятикомпонентной системе $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, изучен в работах [53-56]. Установлены составы твёрдых и жидких фаз пятикомпонентной системы.

В работах [57-60] изучено поведение оксидов железа в высокомолекулярных алюминатных растворах. Установлено, что при взаимодействии железа с алюминийсодержащим раствором выделяется гидроферрит натрия - $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, гидросиликоферрит натрия - $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ и другие соединения.

Растворимость натриевых гидроалюмосиликатов в алюминатных растворах подробно описана в работе [61]. В [62, 63] изучены растворимости натриевых гидроалюмосиликатов в алюминатных растворах при различных температурах и концентрациях оксида натрия и Al_2O_3 .

С повышением концентрации оксида натрия при прочих равных условиях содержание кремнезёма увеличивается. Поэтому необходима оптимальная концентрация Na_2O , чтобы переход SiO_2 в раствор был минимальным [64-67].

Особый интерес при щелочной переработке алюмосиликатных руд имеет изучение системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ для обоснования процесса выщелачивания [68-74].

В результате изучения поведения компонентов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ предложены условия обработки алюмосиликатных руд по гидрогранатному варианту гидрохимического способа. Найдены оптимальные условия процесса выщелачивания глинозёмсодержащего сырья через железистые гидрогранаты. Максимальное извлечение глинозёма наблюдается при концентрации Na_2O – 300-350 г/дм³, продолжительности выщелачивания – 1 час [72, 73].

В работах Л.П. Ни и сотр. решены вопросы, связанные с использованием низкокачественных алюмосодержащих руд щелочными методами. Предложены новые гидрохимические технологии [45-50] переработки высококремнистых бокситов (гидрохимический способ Байера) [45-50]. Сущностью предложенного нового, так называемого Байер-гидрохимического метода является следующее - алюмосодержащее сырьё выщелачивается по способу Байера, а остаток после выщелачивания подвергается повторной щелочной обработке.

Вопросы природы алюминатных растворов рассмотрены в работах [75-77]. Исследована структура алюминатных растворов методом ЯМР [78-80], Изучены состояния алюминия в щелочных (Na, K) высокомолекулярных растворах [81-85]. В [86, 87, 93] дано термодинамическое обоснование условий стабилизации растворов в четырёх- и пятикомпонентных системах с участием алюминия при щелочной переработке низкокачественных бокситов.

Рассмотрено влияние различных факторов на метастабильную устойчивость алюминатных растворов. Показано, что в процессе декомпозиции происходят структурные изменения алюминатных растворов. Исследованием электропроводности растворов установлено, что образование полимерных ионов алюминия начинается в низкомолекулярных алюминатных растворах [88-91]. По ИК-спектрам установлено, что сущность «скрытого» разложения алюминатных растворов, пересыщенных по гидроксиду алюминия, так и по гидроалюминатам, заключается в линейной полимеризации первичных комплексов $Al(OH)_4^-$ мостиками $-Al-O-Al-$ [92].

В [93] получены данные по давлению пара высокомолекулярных алюминатных растворов в интервале концентрации по оксиду натрия от 5,0 до 8,5 моль/дм³ и в интервале температур 150-300°C. Показано, что для исследованного диапазона концентрации и температуры зависимость давления насыщенного пара от температуры высокомолекулярных алюминатных растворов хорошо подчиняется уравнению Клаузиуса-Клапейрона. Найдены постоянные, входящие в это уравнение.

Для изученных высокомолекулярных растворов рассчитаны термодинамические величины: теплота испарения, активность и коэффициенты активности, а также температурная депрессия. Проведено сравнение рассчитанных величин с таковыми для растворов едкого натра, имеющих равную концентрацию по Na_2O с высокомолекулярными алюминатными растворами. При этом установлено, что значения термодинамических величин высокомолекулярных алюминатных растворов заметно отличаются от таковых для растворов едкого натра [93, 94].

Изучены две модификации гидроалюмината натрия – $Na_2O-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ и $Na_2O-Al_2O_3 \cdot 2,5H_2O$. Методами ИК-, ЯМР-спектроскопии показано, что вода в гидроалюминатах натрия входит непосредственно в кристаллическую решётку и ее удаление приводит к перестройке анионного каркаса [95, 96].

1.4. Гидрохимические способы переработки алюмосиликатных руд

Физико-химические и технологические основы щелочного гидрохимического способа переработки алюмосиликатного сырья разработаны в [97-102]. Гидрохимический способ предусматривает автоклавное выщелачивание смеси алюмосиликата с известняком, в обратном щелочном растворе при температуре 250-280°C. При этом Al_2O_3 переходит в раствор, и образуется шлам, содержащий натриево-кальциевый силикат [100].

При гидрохимическом способе переработки нефелинового сырья извлечение Al_2O_3 составляет 88,2%, Na_2O – 85,8%, что превышает достигнутый уровень по способу Байера и по способу спекания [94, 103].

К числу потенциальных источников алюминиевого сырья можно отнести золы ТЭС, в которых содержание глинозёма достигает до 30%. Зола подвергается щелочному химическому обогащению. Она обрабатывается щелочным раствором при повышенной температуре. Полученный при этом щелочно-кремнезёмистый раствор после отделения от твёрдого остатка направляется на переработку для выделения силикатных продуктов. Твёрдый продукт, состоящий из $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, перерабатывается гидрохимическим способом [94, 103].

Н.П. Ли предложен комбинированный гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов и показано преимущество способа перед схемой спекания Байера [94].

Использование высокомодульных алюминиевых растворов для разложения сырья открывает новые возможности для безотходной переработки низкокачественных алюмосодержащих руд. Безотходная комплексная переработка руд с использованием высокомодульных алюминиевых растворов разработана в [104].

Возможность переработки высокожелезистых алюмосодержащих материалов гидрохимическим способом приведена в работе [105]. Найдены условия образования железистого гидрограната.

Получение стекломассы из шламов переработки нефелиновых руд изучено в работе [106].

Таким образом, исследованы теория и технология кислотной переработки алюмосодержащих руд путём изучения и построения изотерм многокомпонентных систем, а также исследованы проблемы природы растворов, которые получаются при разделении алюмосодержащих руд, изучены особенности гетерогенных процессов.

1.5. Заключение по обзору литературных источников и задачи диссертационной работы

Без сомнения, алюминиевая промышленность занимает ключевое место в развитии других отраслей промышленности. Рост алюминиевой промышленности ставит задачи дальнейшего усовершенствования технологических схем, поиска и разработки новых эффективных способов получения глинозёма и других ценных материалов из руд.

Таким образом, в настоящей главе диссертационной работы нами была поставлена задача, которая позволяет обосновать те процессы, которые происходят при переработке алюминиевых руд.

При сернокислотном выщелачивании алюмосиликатных руд происходит образование сульфатных соединений алюминия, железа, натрия, кальция и других соединений. Поэтому в настоящей главе обобщены литературные данные по диаграммам состояния систем с участием $\text{Al}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4\text{-K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ и др. [21-23].

Для обоснования разложения алюмосиликатных руд азотной кислотой представлены диаграммы систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-N}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ [34, 35]. В литературном обзоре представлены также системы с участием нитрата алюминия, нитрата железа [38-41].

Учитывая, что в составе алюмосиликатных руд имеются определённые количества соединений натрия и калия, в обзоре изучены системы $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-KNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ [40, 41]. Кроме того, в данной главе описаны теоретические основы щелочной переработки алюмосиликатных руд [45-50]. Особое внимание уделено гидрохимическим методам переработки алюмосодержащих руд [97-102].

Исходя из теоретического обоснования процесса кислотного и щелочного разложения глинозёмсодержащих руд с помощью построенных диаграмм растворимости, задачами настоящей работы являются:

- изучение состава и свойств глинозёмсодержащих руд Таджикистана – каолиновых (зелёных) глин и аргиллитов методами физико-химического анализа (дифференциально-термический анализ, рентгенофазовый анализ и др.);
- изучение разложения аргиллитов и каолиновых (зелёных) глин минеральными кислотами и методом спекания с гидроксидом натрия;
- установление оптимальных параметров путём изучения зависимостей разложения сырья от температуры, концентрации кислоты, продолжительности процесса, размера частиц руды;
- установление оптимальных условий при обжиге руд в зависимости от температуры печи;
- исследование кинетических параметров разложения руды минеральными кислотами и спеканием с NaOH;
- разработка принципиальных технологических основ разложения алюмосодержащих руд кислотными и спекательными методами.

ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РАЗЛОЖЕНИЯ АРГИЛЛИТОВ И КАОЛИНОВЫХ (ЗЕЛЁНЫХ) ГЛИН

2.1. Исходные вещества

Образцы аргиллитов и каолинового сырья - зелёных глин Чашма-Сангского месторождения получены из Главного управления геологии при Правительстве Республики Таджикистан.

Проведено изучение химического и минералогического состава образцов аргиллитов и каолинового сырья - зелёных глин Чашма-Сангского и Зиддинского месторождений.

Химические и минералогические характеристики аргиллитов и каолинового сырья - зелёных глин Чашма-Сангского и Зиддинского месторождений приведены в таблицах 2.1 и 2.2.

При разложении каолинового сырья - зелёных глин Чашма-Сангского месторождения использовали минеральные кислоты, уксусную кислоту, гидроксид натрия.

Минеральные кислоты:

Соляная кислота – марки «х.ч.», раствор HCl в воде, сильная одноосновная кислота, бесцветная прозрачная жидкость.

Серная кислота - марки «х.ч.», сильная двухосновная кислота, с плотностью 1,84, с содержанием основного вещества 98,9%.

Уксусная кислота - марки «х.ч.», прозрачная жидкость, предельная одноосновная карбоновая кислота, температура плавления 16,8°C, температура кипения 118°C [107].

Гидроксид натрия - марки «х.ч.», с содержанием основного вещества 98,5%, белое кристаллическое вещество.

Все исходные вещества были анализированы на содержание основных веществ, которые в основном соответствовали эталонам, указанным на упаковках.

Таблица 2.1 - Химический состав аргиллитов месторождений Зидды и Чашма-Санг, каолинового сырья - зелёных глин Чашма-Сангского месторождения

Месторождения	Название породы	Содержание компонентов, мас%															
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Ti	Pb	Ba	Cu	Cr	Ni	V	Zn	п.п.п
Зидды	Аргиллит	19,75	4,99	60	0,1	1,2	1	1	0,6	-	0,3	0,01	0,03	0,001	0,01	0,3	10
Чашма-Санг	Аргиллит	31,6	8,74	42,86	0,1	2,95	1	1	0,6	0,001	0,3	0,01	0,03	0,003	0,01	0,6	10,5
Чашма-Санг	Каолиновая глина	24,8	10,98	49,9	0,3	2,65	1	1,1	1,8	-	-	0,01	-	-	0,01	0,01	6,3
Чашма-Санг	Зеленая глина	20,38	11,97	51,3	1	2,45	0,5	1	1,8	-	0,3	0,03	0,003	-	0,01	0,03	8,4

Таблица 2.2 - Минералогический состав аргиллитов месторождений Зидды и Чашма-Санг, каолинового сырья - зелёных глин Чашма-Сангского месторождения

Зидды	Аргиллит	Каолинит	Гематит	-	Кварц	Монтмориллонит	Иллит	-	-
Чашма-Санг	Аргиллит	Каолинит	Гематит	-	Кварц	Монтмориллонит	-	-	-
Чашма-Санг	Каолиновая глина	Каолинит	Гематит	Гётит	Кварц	Монтмориллонит	Иллит	Гидраргиллит	Гидрослюда
Чашма-Санг	Зелёная глина	Каолинит	Гематит	Гётит	Кварц	Монтмориллонит	Иллит	Гидраргиллит	Гидрослюда
		Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 2H ₂ O	Fe ₂ O ₃	FeO(OH)	SiO ₂	M(OH)Si ₈ Al ₄ O ₂₀ · nH ₂ O (M=Na, K, Ca)	KAl ₂ (OH) ₂ [AlSi ₃ O ₁₀] · nH ₂ O	Al(OH) ₃	(Na)Al ₂ (AlSi ₃) · O ₁₀ [(OH) ₂ · H ₂ O]

2.2. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Как известно, рентгенофазовый анализ – метод качественного или количественного определения содержания различных фаз в образцах. РФА основан на индивидуальности картины дифракции рентгеновских лучей от каждой фазы твёрдого гетерогенного образца, которая аддитивным образом проявляется на рентгенограмме. РФА почти исключительно выполняется с помощью метода порошка [110-115].

Рентгенограммы (дифрактограммы порошков) получают на рентгеновской установке ДРОН-3 с программным обеспечением. Выбор излучения проводили по рекомендациям [113, 115], которые рекомендуют для минеральных руд CuK_α -излучение с никелевым фильтром, как наилучшее сочетание.

Нами сняты рентгенограммы всех исходных и обожжённых каолиновых (зелёных) глин и аргиллитов (рисунки 2.1 и 2.2).

2.3. Дифференциально-термический анализ (ДТА)

Термический анализ – совокупность методов определения температур фазовых превращений и получения термических характеристик процессов.

Термический анализ широко применяется в процессе физико-химического анализа различных минеральных руд. Термография или дифференциально-термический анализ основан на автоматической записи термограмм при нагревании образца. Термография широко применяется для диагностирования минералов и горных пород.

В настоящей работе фазовые превращения аргиллитов и каолиновых (зелёных) глин изучены методом ДТА на дериватографе Q-1000 системы Паулик-Эрдей. Важным фактором при ДТА является скорость нагрева образца. В нашем случае скорость нагрева алюмосодержащих руд составляла $\pm 10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Был проведён ДТА аргиллитов и каолинового сырья - зелёных глин месторождений Таджикистана – Чашма-Санг и Зидды. Характер термограмм совпадает с литературными данными [109]. На дериватограмме аргиллита месторождения Зидды имеются два эндоэффекта и один экзоэффект, который связан с удалением гидратированной воды ($180\text{-}206^\circ\text{C}$). Эндоэффект при 600°C

указывает на структурные изменения руды. Экзоэффект при 950-1050°C указывает на взаимодействие муллита с другими минералами.

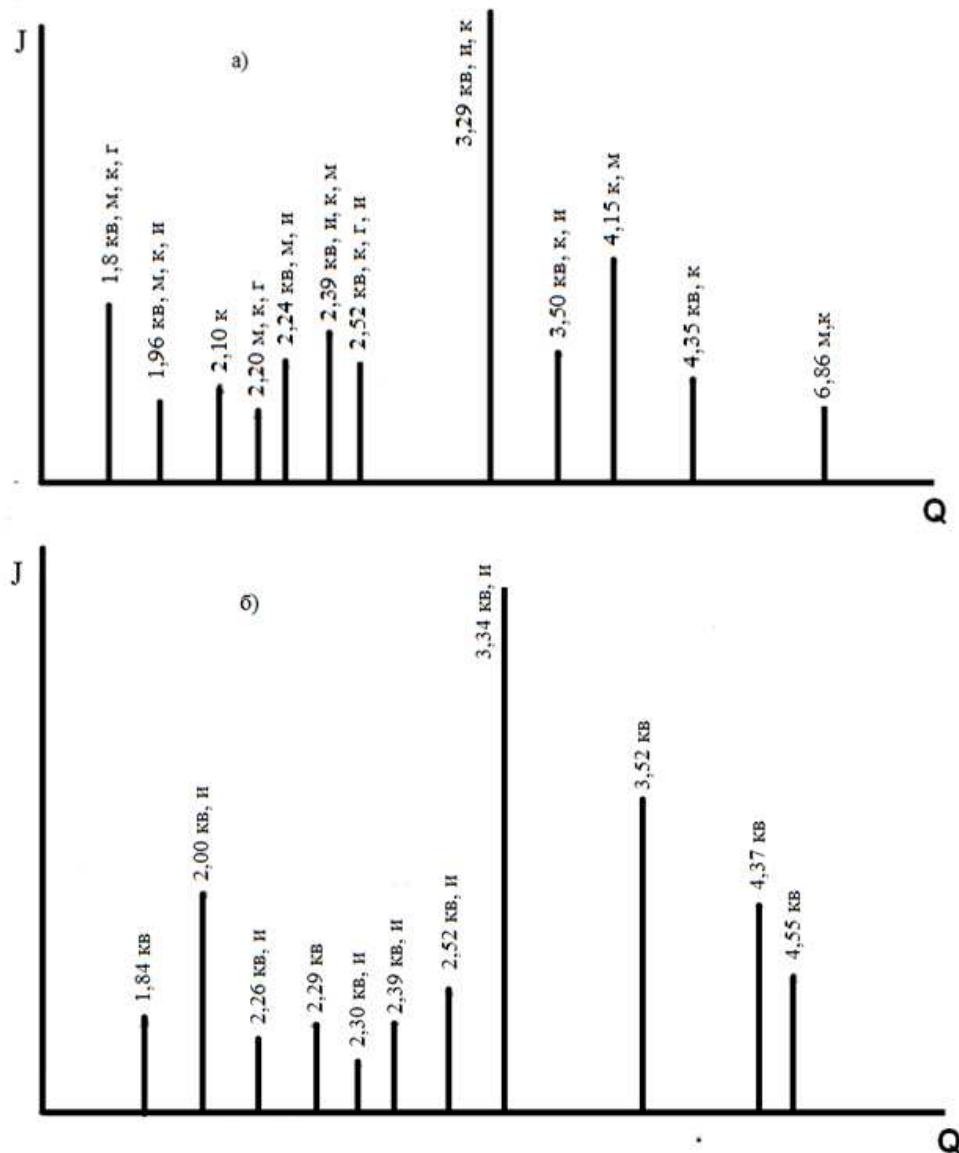


Рисунок 2.1 – Рентгенограмма исходного аргиллитового сырья Зиддинского месторождения (а) и после его термообработки при $t=500-550^{\circ}\text{C}$ (б) (минералы: кв – кварц, к – каолинит, и – иллит, м – монтмориллонит, г – гематит)

На дериватограмме каолинового сырья – зелёных глин Чашма-Сангского месторождения, которая в основном совпадает с литературными источниками [109], наблюдается эндоэффект при 150-180°C, связанный с удалением воды. Эндоэффекты при 450-480 и 580-600°C связаны с фазовыми превращениями минералов каолиновых (зелёных) глин, а экзоэффект при 950°C свидетельствует о взаимодействии минералов друг с другом.

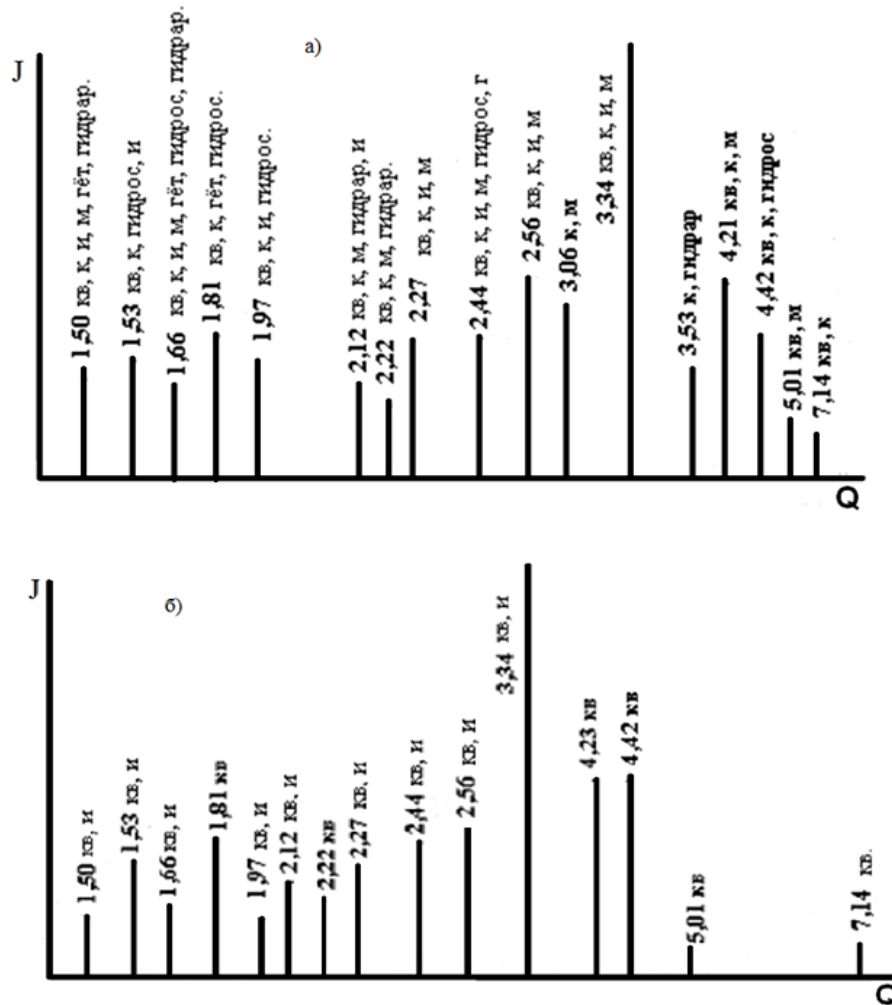


Рисунок 2.2 – Рентгенограмма исходного каолинового сырья – зелёной глины Чашма-Сангского месторождения (а) и после его термообработки при $t=500-550^{\circ}\text{C}$ (б) (минералы: кв – кварц, к – каолинит, и – иллит, м – монтмориллонит, гёт - гётит, гидрос – гидрослюда, г – гематит).

2.4. Методы анализа

При выполнении данной работы были использованы известные принципы и методики аналитической химии. Однако считаем целесообразным остановиться на некоторых из них.

Для выполнения данной диссертационной работы нам необходимо было определить содержание следующих элементов: алюминия, железа, натрия, кальция, калия, хлора.

Натрий и калий определяли методом пламенной фотометрии. В качестве

стандартов использовали растворы их хлоридов. Хлор определяли аргентометрическим методом по Фольгарду [117].

Алюминий определяли комплексонометрическим методом. В основе метода лежит способность алюминия образовывать комплексные соединения с производными этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), в также с её двухзамещённой натриевой солью – трилоном Б [116, 117].

2.5. Расчёт материального баланса разложения аргиллитов и зелёных глин

Важным фактором для технологического производства является количество сырья, исходных веществ и вспомогательных материалов, учитывая механические потери и химические превращения во всех этапах технологического процесса.

Расчёты материальных балансов для разложения алюмосиликатных руд являются важными в подготовке основного и дополнительного технологического оснащения.

В таблице 2.3 представлен материальный баланс разложения аргиллитов минеральными кислотами на примере H_2SO_4 на 1 кг сырья. В таблице 2.3 представлен материальный баланс солянокислотного разложения каолиновых (зелёных) глин на 1 кг руды.

2.5.1. Расчёт материального баланса сернокислотного разложения на 1 кг аргиллита месторождения Зидды

Был рассчитан материальный баланс аргиллита месторождения Зиддына 1кг при разложении руды 40% серной кислотой, расход 40% кислоты составляет 675,48г, в пересчёте на 95,72 H_2SO_4 составляет 375,29г.

При этом из руды в раствор извлекается 90% Al_2O_3 , происходит образование 518,27г $Al_2(SO_4)_3$, около 10% Al_2O_3 остаётся непрореагировавшим, а количество извлекаемого Fe_2O_3 составляет 57%, при взаимодействии с соляной кислотой образует $Fe_2(SO_4)_3$ - 72,35г, 43% Fe_2O_3 остаётся непрореагировавшим. В раствор также переходят SiO_2 , K, Na, Ca, Mg, Ti, Ba, при этом избыток H_2SO_4 в расходной части баланса составляет 88,23г (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Материальный баланс для разложения аргиллитового сырья серной кислотой (на 1 кг аргиллитового сырья)

Приход	В граммах	%	Расход	В граммах	%
Al_2O_3	171,75	10,5	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	518,27	30,93
Fe_2O_3	49,9	2,97	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	72,35	4,32
Na_2O	1	0,059	Na_2SO_4	2,290	0,14
K_2O	12	0,71	K_2SO_4	22,21	1,33
CaO	10	0,59	CaSO_4	24,25	1,44
MgO	10	0,59	MgSO_4	30	1,79
TiO_2	6	0,36	$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	18	1,07
SiO_2	600	35,81	SiO_2 , в том числе непрореагировавшие элементы	710	42,4
Кристаллиза- ционная вода	139,35	8,32	H_2O	190	11,34
H_2SO_4 - 40%, г	675,48	40,32	H_2SO_4 - 40% избыток	88,23	5,26
ИТОГО	1675,48	100	ИТОГО	1675,48	100

2.5.2. Расчёт материального баланса солянокислотного разложения на 1 кг каолинового сырья - зелёных глин Чашма-Сангского месторождения

Был рассчитан материальный баланс каолинового сырья – зелёных глин Чашма-Сангского месторождения на 1кг при разложении руды 20% соляной кислотой, расход 20% кислоты составляет 646г.

При этом из руды в раствор извлекается 85% Al_2O_3 , происходит образование 323,12 г AlCl_3 , около 10% Al_2O_3 остаётся непрореагировавшим, а количество извлекаемого Fe_2O_3 составляет 57%, при взаимодействии с соляной кислотой образует FeCl_3 -186 г, 52% Fe_2O_3 остаётся непрореагировавшим. В раствор также переходят SiO_2 , К, Na, Ca, Mg, Ti, Ba, при этом избыток HCl в расходной части баланса составляет 167,3г (таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Расчёт материального баланса разложения каолиновых (зелёных) глин соляной кислотой (на 1 кг сырья)

Приход	В граммах	%	Расход	В граммах	%
Al_2O_3	183,42	11,14	AlCl_3	323,12	19,63
Fe_2O_3	119,7	7,27	FeCl_3	186	11,30
Na_2O	10	0,60	NaCl	18,87	1,15
K_2O	24,5	1,49	KCl	38,83	2,36
CaO	5	0,30	CaCl_2	9,910	0,60
MgO	10	0,60	MgCl_2	23,75	1,44
TiO_2	18	1,09	TiCl_4	42,75	2,60
SiO_2	513	31,16	SiO_2 и непрореагировавшие элементы	655,14	39,8
Кристаллизационная вода	116,38	2,67	H_2O	180,33	10,95
HCl - 20%, в г	646	39,25	HCl - 20% избыток	167,3	10,16
ИТОГО	1646	100	ИТОГО	1646	100

2.6. Термодинамическая оценка разложения каолинового сырья - зелёной глины Чашма-Сангского месторождения соляной кислотой

Для ответа на вопрос – будет ли вообще в принципе протекать та или иная химическая реакция в данном направлении и с каким выходом, а также выяснить зависимость протекания процесса от температуры, продолжительности процесса, обычно применяют второй закон термодинамики.

Поэтому важным фактором при работе с минеральным сырьём оценка возможности протекания процессов с участием кислот.

Кроме того, в литературе [16, 17] описано разложение каолиновых (зелёных) глин минеральными кислотами и показана перспективность кислотного разложения алюмосиликатных руд.

В данном подразделе работы дана термодинамическая оценка кислотного разложения каолинового сырья - зелёной глины соляной кислотой. При изучении процесса разложения минералов каолиновых (зелёных) глин необходим термодинамический анализ возможности протекания процесса с участием HCl.

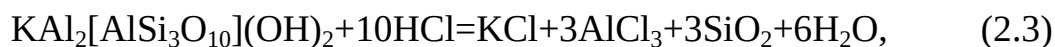
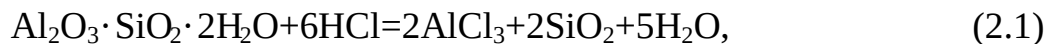
Как известно, каолиновое сырьё -зелёная глина Чашма-Сангского месторождения состоит из следующих минералов: каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), гематит (Fe_2O_3), гётит ($\text{FeO}(\text{OH})$), кварц (SiO_2), монтмориллонит ($((\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O})$), иллит ($\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$), гидраргиллит ($\text{Al}(\text{OH})_3$), гидрослюда ($3\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$).

Для термодинамической оценки разложения минералов каолиновых (зелёных) глин предварительно найдены значения термодинамических функций, известных в литературе, которые приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 - Величины термодинамических функций минералов каолиновых (зелёных) глин и продуктов с соляной кислотой

№	Вещество	$\Delta H^\circ_{298}, \text{кДж/моль}$	$\Delta S^\circ_{298}, \text{Дж/моль} \cdot \text{град}$
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

С соляной кислотой возможно протекание следующих реакций:



Конечно, возможны другие варианты протекания процессов кислотного разложения указанных минералов с получением различных конечных продуктов.

Термодинамические характеристики рассматриваемых реакций приведены в таблице 2.6. Для выполнения расчётов использованы термодинамические характеристики веществ [120]. При этом зависимость изменения теплообразования от температуры, а также теплоты фазовых переходов не учитывались.

Таблица 2.6 - Термодинамические характеристики рассматриваемых реакций с участием соляной кислоты (схемы (2.1)-(2.6))

№ схемы	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔS°_{298} , Дж/моль·град	ΔG°_{298} , кДж/моль
(2.1)	456.2	233.8	386.53
(2.2)	657.3	325.5	560.301
(2.3)	695.8	216.72	631.21
(2.4)	-119	-450.6	15.279
(2.5)	-127	-487.4	18.245
(2.6)	262.1	141.3	219.99

Расчётные значения изменения энергии Гиббса в виде графика представлены рисунке 2.3, а также в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Величины энергии Гиббса, рассчитанные при различных температурах процесса

№ схемы	ΔG°_{298}	ΔG°_{318}	ΔG°_{338}	ΔG°_{358}	ΔG°_{371}
	ΔG , кДж/моль				
(2.1)	386.53	381.85	377.17	372.50	369.46
(2.2)	560.301	553.791	547.281	540.771	536.54
(2.3)	631.21	626.88	622.55	618.214	615.4
(2.4)	15.279	24.29	33.302	42.31	48.17
(2.5)	18.245	27.993	37.74	47.489	53.825
(2.6)	219.99	217.166	214.34	211.51	209.67

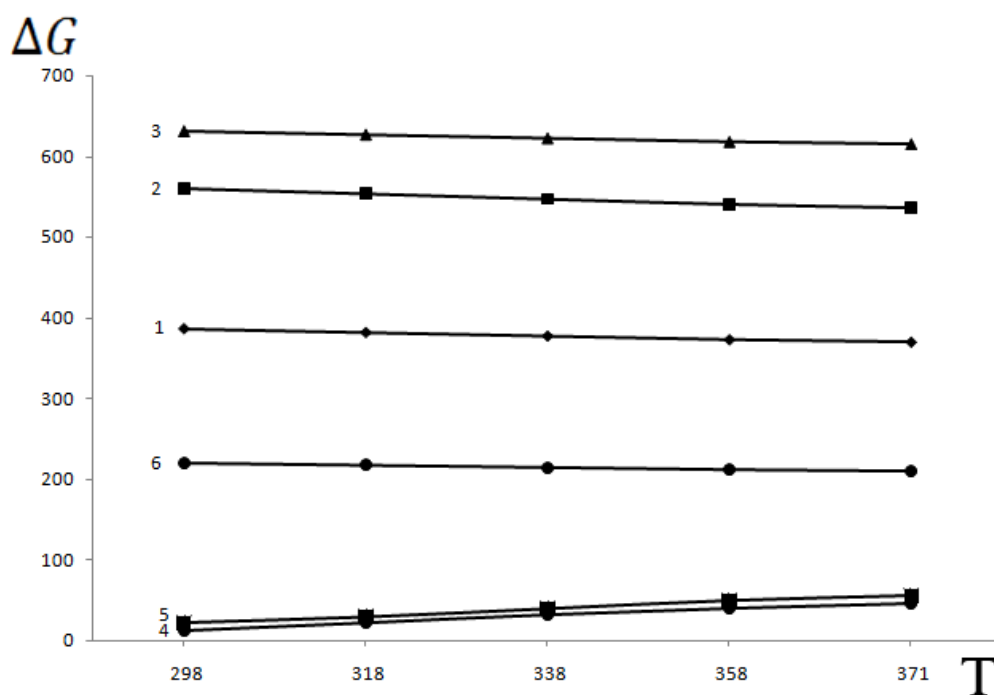


Рисунок 2.3 - Зависимости изменения ΔG от температуры разложения минералов, содержащихся в каолиновых (зелёных) глинах, при разложении соляной кислотой: 1 - каолинит, 2 - гидрослюда, 3 - иллит, 4 - гётит, 5 - гематит, 6 – гидраргиллит

Как видно из таблицы 2.7 и рисунка 2.3, одинаковый характер значений ΔG наблюдается для минерала гидраргиллита, незначительные изменения

наблюдаются для минералов: каолинит, гематит и гётит, для минералов: гидрослюда и иллита наблюдается уменьшение энергии Гиббса при повышении температуры.

Анализ изменения энергии Гиббса от температуры для алюминийсодержащих минералов показал, что термодинамически предпочтительными являются реакции (2.2) и (2.3).

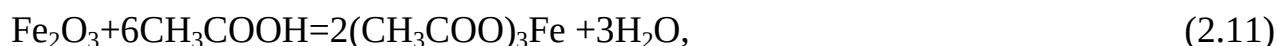
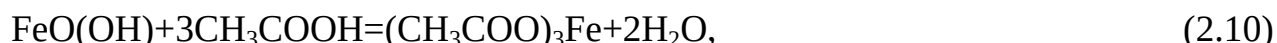
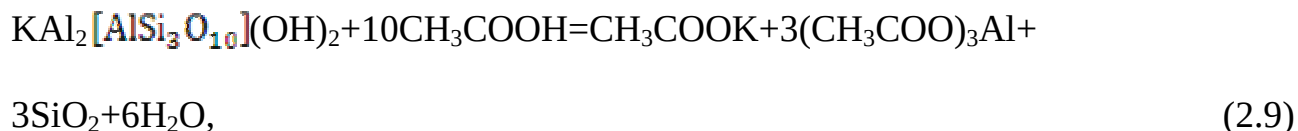
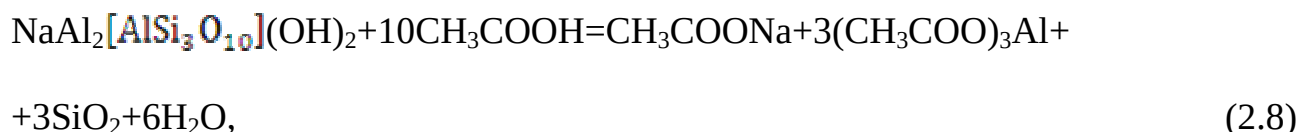
2.7. Термодинамический анализ протекающих процессов при разложении каолинового сырья – зелёной глины Чашма-Сангского месторождения уксусной кислотой

В таблице 2.8 приведены справочные данные [120] по изменению энтальпии и энтропии веществ и минералов, которые содержатся в каолиновом сырье – зелёной глине Чашма-Сангского месторождения.

Таблица 2.8 - Термодинамические характеристики минералов каолинового сырья –зелёной глины Чашма-Сангского месторождения

№	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.	$(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$	-1986.6	-38.5
7.	CH_3COOH	-483	159.8
8.	$\text{Al}(\text{OH})_3$	-1315	70.1
9.	SiO_2	-910.9	42
10.	H_2O	-286	70
11.	CH_3COONa	-726.04	146.5
12.	CH_3COOK	-737.9	188.5
13.	$(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe}$	-1503.3	-46.2

При взаимодействии уксусной кислоты с минералами каолиновых (зелёных) глин возможны следующие реакции:



Термодинамические показатели рассчитывались для каждой отдельно взятой реакции (таблицы 2.9 и 2.10).

Таблица 2.9 – Расчёт термодинамических характеристик реакций с участием уксусной кислоты (согласно схем (2.7)-(2.12))

№ схемы	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔS°_{298} , Дж/моль·град	ΔG°_{298} , кДж/моль
(2.7)	-228.4	-804.8	11.43
(2.8)	-372.54	-1305.5	16.499
(2.9)	-334.4	-1285.4	48.649
(2.10)	-68.3	-445.9	64.578
(2.11)	-144.6	-928.6	132.12
(2.12)	-80.6	-378	32.044

Результаты расчёта термодинамических характеристик предполагаемых реакций (2.7)-(2.12) (таблица 2.9) указывают на вероятность протекания процесса в стандартных условиях. В таблице 2.10 и на рисунке 2.4 для рассмотренных процессов приводятся результаты исследования зависимости t процесса и величины энергии Гиббса. Необходимо отметить (таблица 2.10 и рисунок 2.4), что все рассмотренные реакции (2.7)-(2.12) протекают значительно

быстрее при увеличении температуры.

Таким образом, переработка каолинового сырья -зелёной глины с уксусной кислотой показывает необходимость проведения процесса при температурах 298-371 К с получением полезных компонентов.

Таблица 2.10 - Энергия Гиббса для реакций (2.7)-(2.12) при различных температурах взаимодействия каолинового сырья –зелёной глины с CH_3COOH

№ схемы	ΔG°_{298}	ΔG°_{318}	ΔG°_{338}	ΔG°_{358}	ΔG°_{371}
	ΔG , кДж/моль				
(2.7)	11.43	27.52	43.62	59.71	70.18
(2.8)	16.499	42.609	68.719	94.829	111.80
(2.9)	48.649	74.357	100.06	125.77	142.48
(2.10)	64.578	73.496	82.41	91.33	97.128
(2.11)	132.12	150.69	169.26	187.84	199.91
(2.12)	32.044	39.604	47.164	54.724	59.638

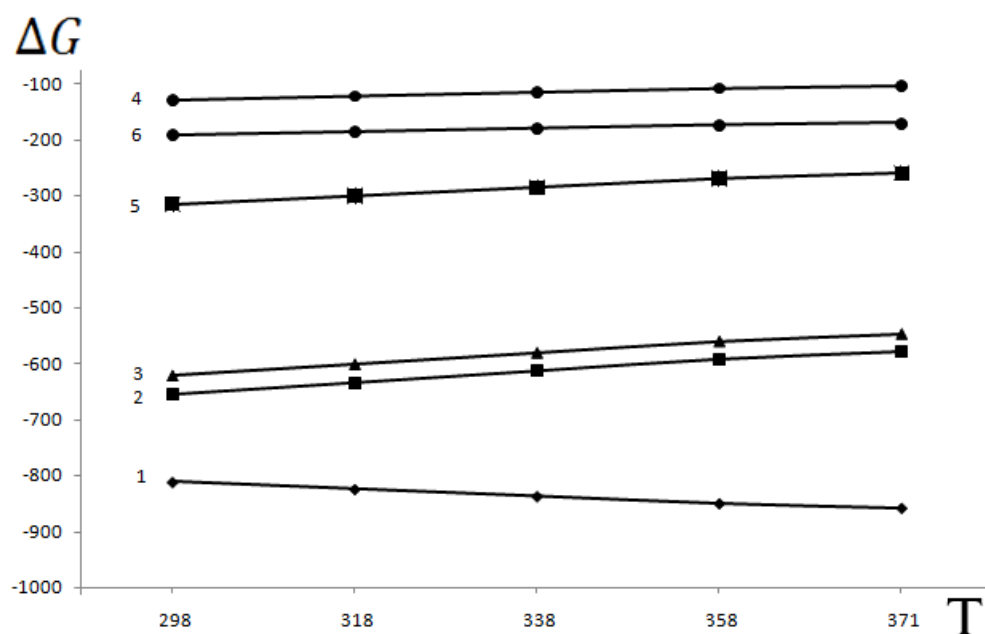


Рисунок 2.4 - Зависимости изменения ΔG от температуры разложения минералов, содержащихся в каолиновых(зелёных) глинах, при разложении уксусной кислотой: 1 - каолинит, 2 - гидрослюда, 3 - иллит, 4 - гётит, 5 - гематит, 6 – гидраргиллит

2.8. Заключение по второй главе

Анализ второй главы диссертации показывает, что анализ алюмосиликатных руд проводился такими физико-химическими методами, как РФА и ДТА. Эти методы широко используются для изучения свойств минерального сырья и показывают наличие фаз и различных минералов в составе руды.

Изучены химический и минералогический составы аргиллитов и каолиновых глин. Дан сравнительный анализ аргиллитов и каолинового сырья – зелёной глины Чашма-Сангского и Зиддинского месторождений.

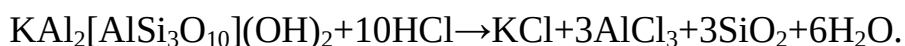
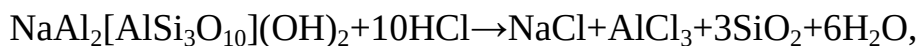
Анализ химического состава алюмосиликатных руд показал, что аргиллиты Чашма-Санга содержат больше глинозёма (31,6%) по сравнению с другими минералами и являются предпочтительными для переработки различными методами.

В данной главе также дана характеристика реагентов, которые используются при переработке алюмосодержащих руд.

Представлен расчёт материального баланса разложения аргиллитов и каолиновых (зелёных) глин. Материальный баланс является важным фактором для технологического процесса, который показывает, какое количество сырья и промежуточных продуктов необходимы для проведения разложения сырья.

Во второй главе для ответа на вопрос – будут ли протекать химические реакции с участием кислот, дана термодинамическая оценка разложения каолиновых (зелёных) глин соляной кислотой и уксусной кислотой.

Анализ изменения энергии Гиббса от температуры для минералов каолиновых (зелёных) глин при разложении их соляной кислотой показал, что протекают следующие реакции:



Переработка каолиновых (зелёных) глин с уксусной кислотой показывает необходимость проведения процесса при температуре 298-371 К с получением полезных компонентов.

ГЛАВА 3. КИСЛОТНОЕ И СПЕКАТЕЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД

3.1. Физико-химические основы уксуснокислотного разложения каолинового сырья – зелёной глины Чашма-Сангского месторождения

3.1.1. Уксуснокислотное разложение каолинового сырья – зелёной глины Чашма-Сангского месторождения

Для каолинового сырья – зелёной глины Чашма-Сангского месторождения главными минералами, слагающими состав указанной руды являются каолиниты, гематиты, гётиты, кварцы, иллиты, гидрослюды и др. минералы.

При разложении минералов, входящих в состав каолиновых (зелёных) глин, возможно протекание следующих реакций (см. главу 2, реакции (2.7)-(2.12)).

Разложение каолинового сырья – зелёной глины Чашма-Сангского месторождения при помощи уксусной кислотой проводилось в гидростатической ёмкости (сосуд-реактор с рубашкой) объёмом 0,2-0,5 л, к сосуду были присоединены обратный холодильник и мешалка. Пробу каолинового сырья – зелёной глины и уксусную кислоту помещали в реактор, задавали интервал температур, кроме того, регулировали соотношения пробы и кислоты.

После завершения уксуснокислотного разложения была получена пульпа, которую фильтровали, и в твердой и жидкой фазах определяли их химический состав.

Изучены условия разложения каолиновых (зелёных) глин уксусной кислотой в зависимости от температуры, концентрации CH_3COOH и продолжительности процесса (рисунок 3.1 и таблица 3.1). Обжиг образцов проводили при температуре 500-550°C. Уксусную кислоту дозировали из расчёта стехиометрического количества.

Как видно из рисунка 3.1, при увеличении t процесса в пределах 20-95°C извлечение полезных компонентов составило: Al_2O_3 – 14%, Fe_2O_3 – 10% (рисунок 3.1a). При увеличении продолжительности процесса от 15 до 90 минут извлечение оксидов из состава глины также растёт и достигает максимальных значений:

Al_2O_3 – 14,2%, Fe_2O_3 – 10,2% при длительности процесса 1,5 часа.

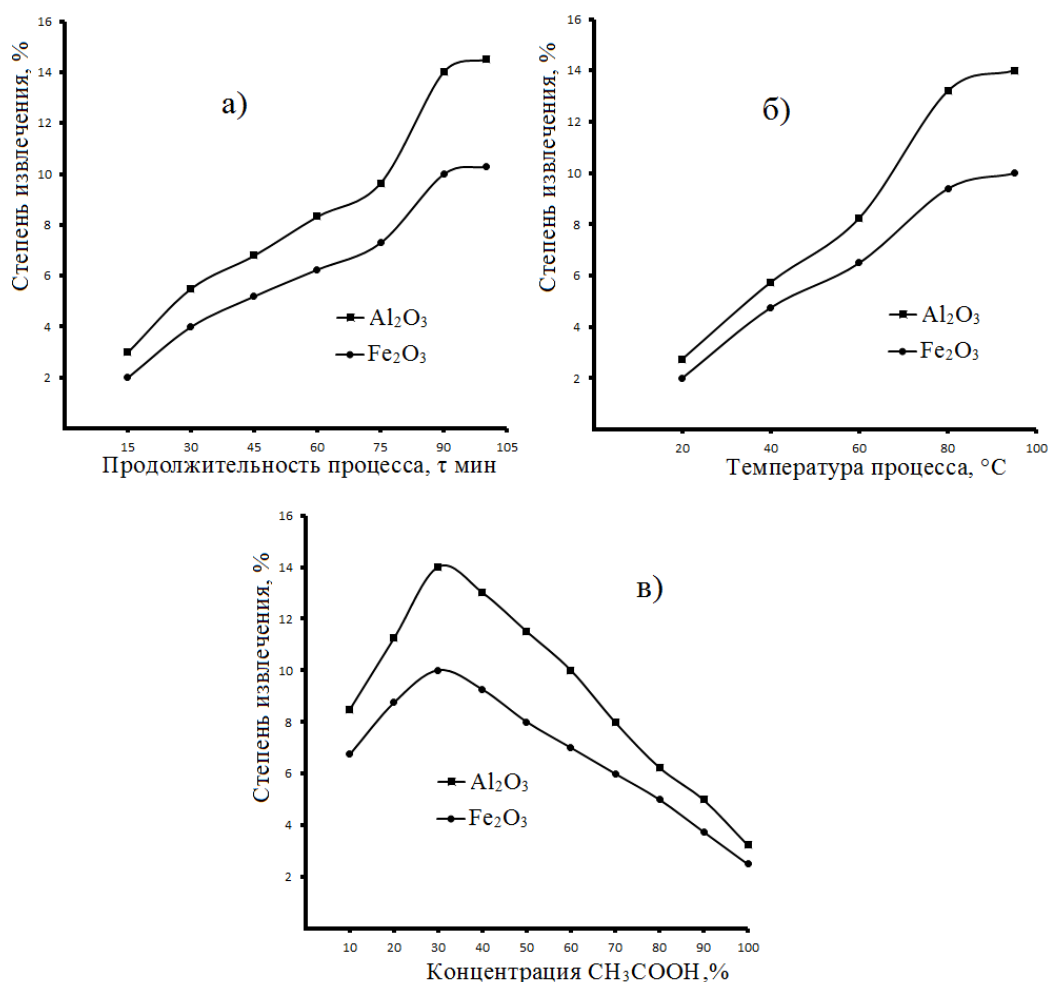


Рисунок 3.1 - Извлечения оксида алюминия (1) и оксида железа (2) от: t процесса (а), времени разложения (б) и концентрации CH_3COOH (в) при уксуснокислотном разложении каолинового сырья – зелёных глин Чашма-Сангского месторождения.

Далее для разложения каолинового сырья – зелёной глины было изучено влияние уксусной кислоты. Как видно из рисунка 3.1в, концентрация уксусной кислоты варьировалась в пределах 10-99%, при этом t разложения составила 95°C, время разложения составляло 1,5 часа. Показано, что при увеличении концентрации уксусной кислоты до 30% достигаются максимальные извлечения оксидов из каолинового сырья – зелёной глины: оксид алюминия – 13,8%, оксид железа - 9,9%.

Таблица 3.1 - Условия разложения каолиновых (зелёных) глин уксусной кислотой

П/№	Продолжительность разложения, мин	Извлечение, в %	
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	15	3	2
2	30	5,5	4,75
3	45	6,8	5,2
4	60	8,33	6,25
5	75	9,64	7,3
6	90	14	10
П/№	Температура разложения, °С	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	20	2,75	2
2	40	5,75	4,75
3	60	8,25	6,5
4	80	11,25	8,25
5	95	14	10
П/№	Концентрация кислоты, %	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	10	8,5	6,75
2	20	11,25	8,75
3	30	14	10
4	40	11,75	9,25
5	50	11,25	8,5
6	60	10	7
7	70	7,5	6,25
8	80	6,25	5
9	90	5	3,75
10	100	3,25	2,5

Таким образом, при уксуснокислотном разложении степень извлечения оксидов незначительна, однако учитывая доступность уксусной кислоты и получение ацетатных солей алюминия и железа, которые широко используются в различных отраслях медицины и промышленности, этот метод имеет определённое значение и вполне может быть использован для разложения

алюмосиликатных руд.

Таким образом, при уксуснокислотном разложении каолиновых (зелёных) глин можно рекомендовать следующие оптимальные характеристики разложения: t процесса от 95 до 98°C в течение 1,5 часа, обработка кислотой с концентрацией 30%, при данных параметрах происходит максимальное извлечение оксидов - оксида алюминия 14,0%, оксида железа – 10,0%.

Чтобы увеличить степень извлечения полезных компонентов, в перспективе целесообразно перед разложением использовать механохимические методы переработки руд [119]. Механические методы активации химических процессов дают возможность повысить степени извлечения компонентов за счёт механических нагрузок на вещества, которые претерпевают химическую реорганизацию.

3.1.2. Изучение кинетики разложения каолиновых (зелёных) глин уксусной кислотой

В настоящем подразделе изучена кинетика разложения каолинового сырья – зелёной глины Чашма-Сангского месторождения уксусной кислотой (рисунок 3.2).

Исследование кинетических процессов разложения каолинового сырья – зелёной глины уксусной кислотой, для изучения количества извлечения оксида алюминия показало, что максимальное извлечение Al_2O_3 происходит при следующих параметрах: t процесса 95°C в течение 1,5 часа, при этом из состава руды извлекается 13-14% оксида алюминия. При более низких температурах процесса (70-80°C) в течение 1,5 часа извлекается меньшее количество Al_2O_3 , составляющее от 8,0 до 10,0% (рисунок 3.2а).

Для процесса уксуснокислотного разложения каолинового сырья – зелёной глины с получением оксидов алюминия была рассчитана скорость разложения руды. Расчёт проводился на основании кинетического уравнения первого порядка.

Как видно из рисунка 3.2а, при $t=40^\circ C$ кинетические кривые разложения прямолинейные, при увеличении t процесса более $60^\circ C$ приобретают параболический характер.

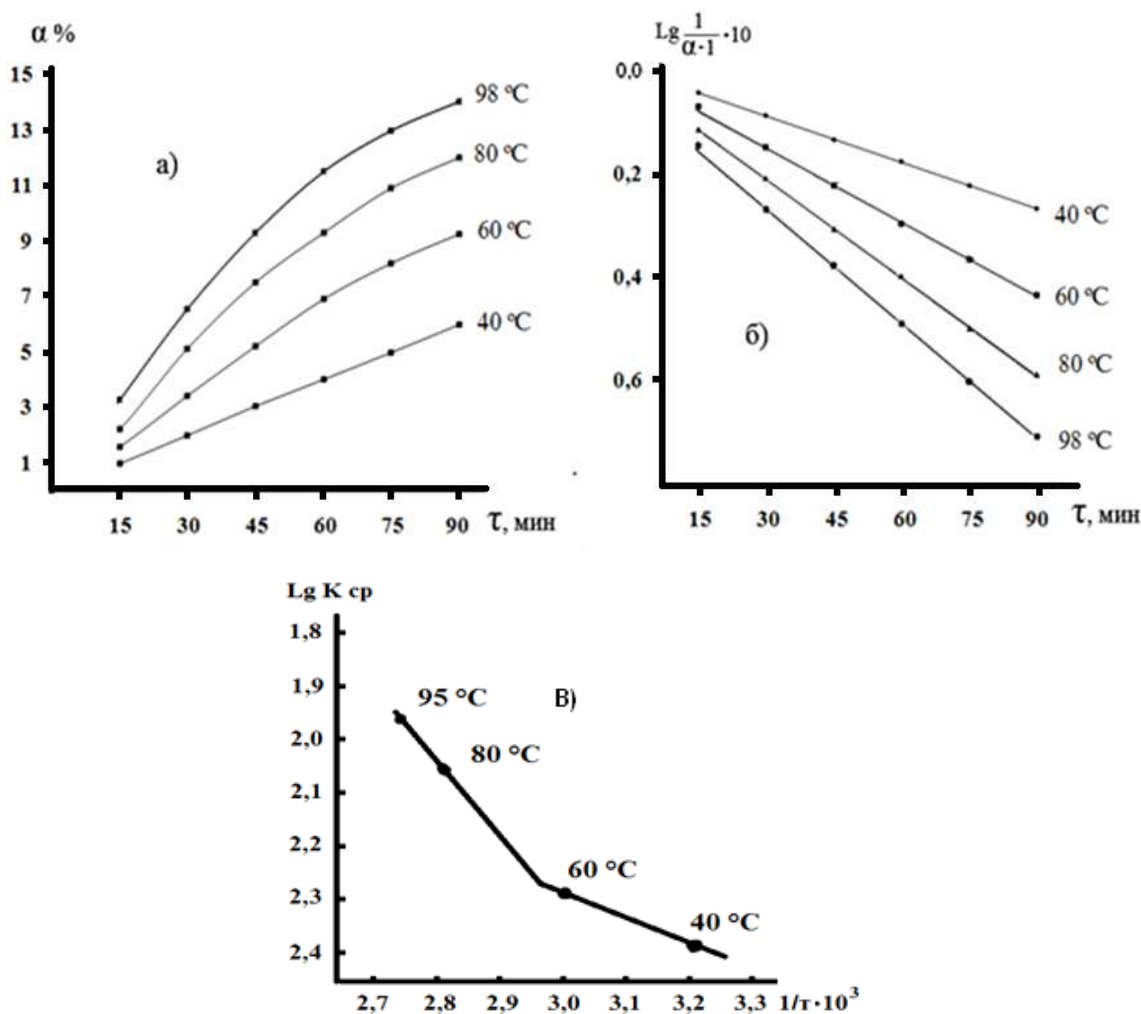


Рисунок 3.2 - Извлечение Al_2O_3 из каолинового сырья – зелёной глины Чашма-Сангского месторождения в зависимости от: времени проведения процесса (а), $lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени (б) и зависимость $lg K_{cp}$ от обратной абсолютной температуры - $1/T + 10^3$ (в), обработка сырья проводилась 30% уксусной кислотой

Повышение температуры процесса более 60 °C глинозёмсодержащие минералы каолинового сырья – зелёных глин подвергаются разложению.

Рисунки 3.2б и 3.3б представляют собой графики зависимости $lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени – наклон прямых линий на графиках является отрицательным.

Результаты определения кажущейся энергии активации (E) и предэкспоненциального множителя K_0 приводятся на рисунке 3.3, согласно которому данные показатели определялись графически.

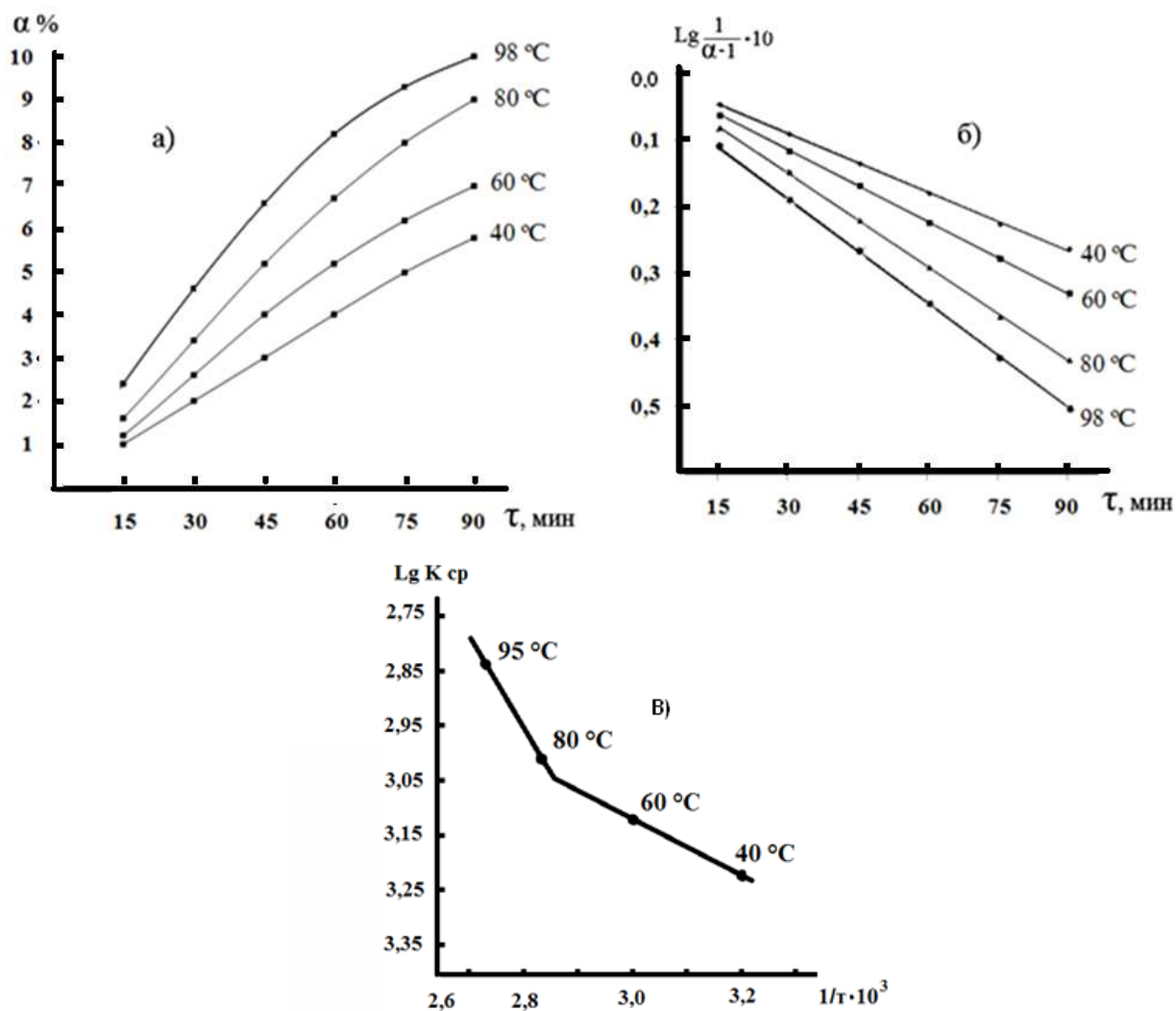


Рисунок 3.3—Извлечение Fe_2O_3 из каолинового сырья – зелёной глины Чашма-Сангского месторождения в зависимости от: времени проведения процесса (а), $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени (б) и зависимость $\lg K_{\text{cp}}$ от обратной абсолютной температуры - $1/T + 10^3$ (в), обработка сырья проводилась 30% уксусной кислотой

Как видно из рисунка 3.2, точки между 60 и 80 °C преломляются. При температуре от 40 до 60 °C энергия активация процесса составляет для Al_2O_3 7,63 кДж/моль, а при температурах от 80 до 95 °C 19,685 кДж/моль, из рисунка 3.3 в видно, что также в пределах температур от 40 до 60 °C энергия активация процесса для оксида железа составила 7,62 кДж/моль, а в температурном интервале 80-95 °C 6,51 кДж/моль, то есть можно констатировать протекание рассматриваемых процессов в диффузионно контролируемой области значений.

3.1.3. Разработка принципиальной технологической схемы для переработки каолинового сырья – зелёной глины уксуснокислотным разложением

На основании полученных для процесса уксуснокислотного разложения каолинового сырья - зелёной глины Чашма-Сангского месторождения оптимальных параметров, которые составили: температура разложения 95-98°C, концентрация кислоты 30%, продолжительность процесса 1,5 часа, размер частиц 0,1 мм, и используя кинетические данные, нами разработана принципиальная схема переработки каолиновых (зелёных) глин, которая состоит из ряда стадий: обжиг, измельчение руды, процесс разложения 30% уксусной кислотой, фильтрация и выделение солей ацетата алюминия и железа (рисунок 3.4).



Рисунок 3.4 - Принципиальная технологическая схема получения полезных компонентов из каолинового сырья - зелёной глины разложением уксусной кислотой.

3.2. Водно-солянокислотное разложение каолинового сырья - зелёной глины Чашма-Сангского месторождения Таджикистана с предварительным спеканием с гидроксидом натрия

В настоящем подразделе изучены условия разложения каолинового сырья - зелёной глины. На первом этапе спекания каолинового сырья - зелёных глин с гидроксидом натрия при $t=800-850^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, и затем обработкой водой отмечается, что оксид железа в раствор не переходит, а извлечение оксида алюминия при этих условиях составляет 10,0-12,0%. На втором этапе при солянокислотном разложении отмечен переход 82-85% оксида алюминия и 55-57% оксида железа (рисунок 3.5 и таблица 3.2).

Таблица 3.2 - Условия разложения каолиновой (зелёной) глины соляной кислотой

П/№	Продолжительность разложения, мин	Извлечение, в %	
		Al_2O_3	Fe_2O_3
1	10	28,9	9,7
2	20	41	23,1
3	30	52	37
4	40	62	45
5	50	72,3	50,2
6	60	85	57
П/№	Температура разложения, $^{\circ}\text{C}$	Al_2O_3	Fe_2O_3
1	20	48	13,8
2	40	62	31
3	60	73	45
4	80	80	53
5	98	85	57
П/№	Концентрация кислоты, %	Al_2O_3	Fe_2O_3
1	5	30	14,9
2	10	41	25
3	15	60	40
4	20	85	57
5	25	73	49,1
6	30	61	40,9
7	35	54	35,6

Максимальные извлечения оксидов отмечены при $t=98^{\circ}\text{C}$ и составили: 85,0% оксида алюминия и 57,0% оксида железа (рисунок 3.5 и таблица 3.2).

На рисунке 3.5б приводятся результаты исследования извлечения оксидов из состава рассматриваемой руды в зависимости от времени солянокислотного разложения, время разложения варьировали в пределах от 10 минут до 1 часа. Определены максимальные степени извлечения оксидов при переработке каолинового сырья – зелёных глин, отмечающиеся при времени обработки 1 час 20% соляной кислотой.

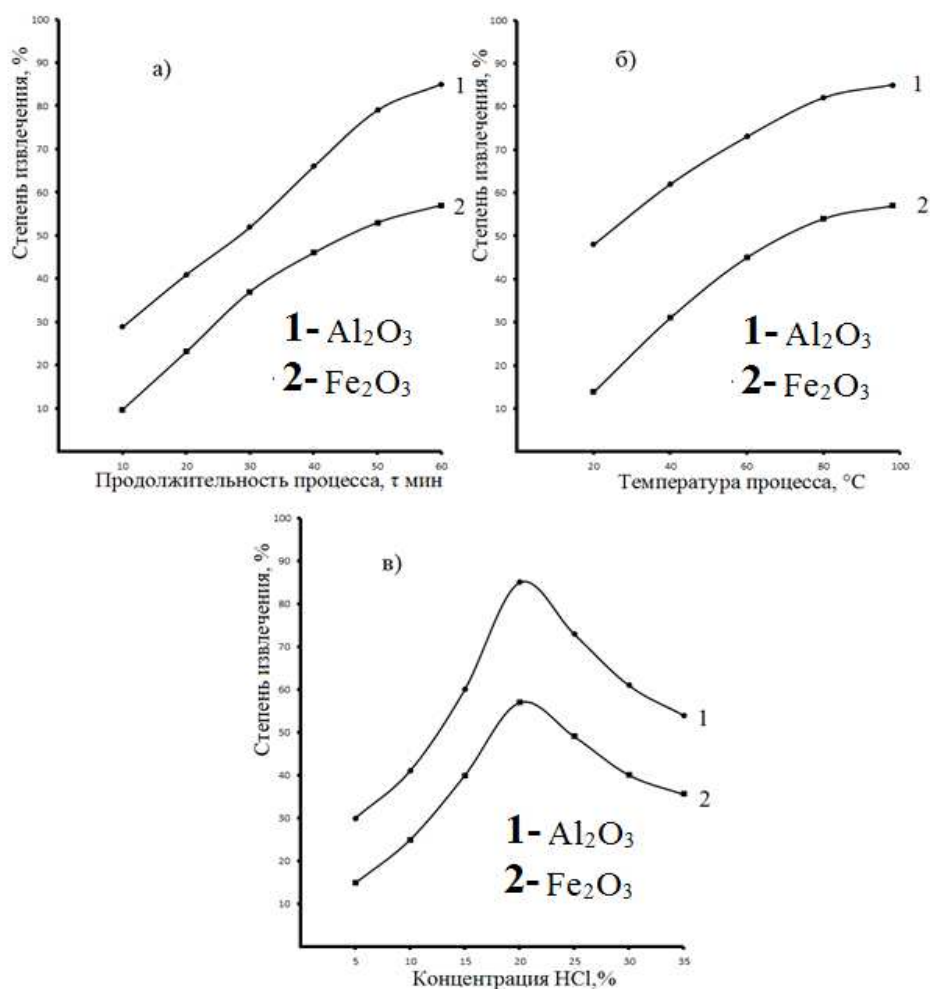


Рисунок 3.5 - Извлечения оксидов из каолинового сырья – зелёной глины в зависимости от: t процесса (а), времени разложения (б) и концентрации HCl (в) (1 - оксид алюминия, 2 –оксид железа)

Результаты изучения выделения полезных материалов из руды в

зависимости от концентрации HCl приводятся на рисунке 3.5в. Концентрацию кислоты варьировали в пределах от 5 до 35%, при этом неизменными условиями процесса были: $t=98^{\circ}\text{C}$, первая стадия – обработка водой в течении 0,5-1 часа, вторая стадия – солянокислотная обработка – 1 час.

Следовательно, можно констатировать, согласно рисунка 3.5в, что оптимальной концентрацией кислоты для указанного процесса является концентрация, равная 20%, при которой выделение оксидов также является максимальным.

Таким образом, авторы исследовали солянокислотное разложение каолинового сырья – зелёных глин Чашма-Сангского месторождения и предложили наиболее рациональные условия для данного разложения. Процесс спекания необходимо проводить при $t=800-850^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, температура водной обработки равна 98°C в течение 50 минут, дальнейшее разложение соляной кислотой при $t=98^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, использование соляной кислоты с концентрацией 20%, тонкость помола руды в пределах 0,1 мм. При этих характеристиках процесса достигается максимальное извлечение оксидов: Al_2O_3 – 85,0%, Fe_2O_3 – 57,0%.

3.2.1. Стехиометрический расчет соляной кислоты при разложении исходного каолинового сырья – зелёных глин Чашма-Сангского месторождения

Расчет проведем для 1000г каолиновой (зелёной) глины. Сначала определяем содержание каждого оксида на 1000 г сырья:

$$\text{оксид алюминия} - m(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{1000 \cdot 18,342}{100} = 183,42 \text{ г};$$

$$\text{оксид железа} - m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{1000 \cdot 11,97}{100} = 119,7 \text{ г};$$

$$\text{оксид кремния} - m(\text{SiO}_2) = \frac{1000 \cdot 51,3}{100} = 513 \text{ г};$$

$$\text{оксид натрия} - m(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{1000 \cdot 1}{100} = 10 \text{ г};$$

$$\text{оксид калия} - m(\text{K}_2\text{O}) = \frac{1000 \cdot 2,45}{100} = 24,5 \text{ г};$$

$$\text{оксид кальция} - m(\text{CaO}) = \frac{1000 \cdot 0,5}{100} = 5 \text{ г};$$

$$\text{оксид магния} - m(\text{MgO}) = \frac{1000 \cdot 1}{100} = 10 \text{ г};$$

$$\text{оксид титана} - m(\text{TiO}_2) = \frac{1000 \cdot 1,8}{100} = 18,2.$$

Реакция каждого из оксидов состава рассматриваемой руды с соляной кислотой определила количество кислоты, необходимой для получения оксидов состава:

для оксида алюминия:

$$\begin{array}{c} 183,42 \\ Al_2O_3 \\ 102 \end{array} + \begin{array}{c} x_1 \\ 6HCl \\ 219 \end{array} = 2AlCl_3 + 3H_2O, \quad x_1 = \frac{183,42 \cdot 219}{102} = 393,8 \text{ г};$$

для оксида железа(III):

$$\begin{array}{c} 119,7 \\ Fe_2O_3 \\ 160 \end{array} + \begin{array}{c} x_2 \\ 6HCl \\ 219 \end{array} = 2FeCl_3 + 3H_2O, \quad x_2 = \frac{119,7 \cdot 219}{160} = 163,8 \text{ г};$$

для оксида натрия:

$$\begin{array}{c} 10 \\ Na_2O \\ 62 \end{array} + \begin{array}{c} x_4 \\ 2HCl \\ 73 \end{array} = 2NaCl + H_2O, \quad x_4 = \frac{10 \cdot 73}{62} = 11,774 \text{ г};$$

для оксида калия:

$$\begin{array}{c} 24,5 \\ K_2O \\ 94 \end{array} + \begin{array}{c} x_5 \\ 2HCl \\ 73 \end{array} = 2KCl + H_2O, \quad x_5 = \frac{24,5 \cdot 73}{94} = 19,026 \text{ г};$$

для оксида кальция:

$$\begin{array}{c} 5 \\ CaO \\ 56 \end{array} + \begin{array}{c} x_6 \\ 2HCl \\ 73 \end{array} = CaCl_2 + H_2O, \quad x_6 = \frac{5 \cdot 73}{56} = 6,517 \text{ г};$$

для оксида магния:

$$\begin{array}{c} 10 \\ MgO \\ 40 \end{array} + \begin{array}{c} x_7 \\ 2HCl \\ 73 \end{array} = MgCl_2 + H_2O, \quad x_7 = \frac{10 \cdot 73}{40} = 18,25 \text{ г};$$

для оксида титана (IV):

$$\begin{array}{c} 18 \\ TiO_2 \\ 80 \end{array} + \begin{array}{c} x_8 \\ 4HCl \\ 146 \end{array} = TiCl_2 + 2H_2O, \quad x_8 = \frac{18 \cdot 146}{80} = 32,85 \text{ г};$$

Для каждой отдельной реакции рассчитали содержание соляной кислоты, суммировали их и получили необходимое количество кислоты для разложения 1000 г исходного каолинового сырья – зелёных глин:

$$m(\text{HCl}) = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 =$$

$$393,8 + 163,8 + 11,774 + 19,026 + 6,517 + 18,25 + 32,85 = 646 \text{ г.}$$

С целью изучения зависимости разложения каолиновой (зелёной) глины от концентрации кислоты, определим количество расходуемой соляной кислоты для каждой концентрации по отдельности.

5% HCl		
100 г – 5 г x г - 646 г	$x = \frac{100 * 646}{5} = 1292 \text{ г}$	$V = \frac{m}{P} = \frac{1292}{1.025} = 1260 \text{ мл}$
10% HCl		
100 г – 10 г x г - 646 г	$x = \frac{100 * 646}{10} = 6460 \text{ г}$	$V = \frac{m}{P} = \frac{6460}{1.050} = 6460,3 \text{ мл}$
15% HCl		
100 г – 15 г x г - 646 г	$x = \frac{100 * 646}{15} = 4306,6 \text{ г}$	$V = \frac{m}{P} = \frac{4306,6}{1.075} = 4006 \text{ мл}$
20% HCl		
100 г – 20 г x г - 646 г	$x = \frac{100 * 646}{20} = 3230 \text{ г}$	$V = \frac{m}{P} = \frac{3230}{1.100} = 2936,36 \text{ мл}$
25% HCl		
100 г – 25 г x г - 1944,6 г	$x = \frac{100 * 646}{25} = 2584 \text{ г}$	$V = \frac{m}{P} = \frac{2584}{1.125} = 2296,8 \text{ мл}$
30% HCl		
100 г – 30 г x г - 1944,6 г	$x = \frac{100 * 646}{30} = 2153,3 \text{ г}$	$V = \frac{m}{P} = \frac{2153,3}{1,150} = 1872 \text{ мл}$
35% HCl		
100 г – 35 г x г - 1944,6 г	$x = \frac{100 * 646}{35} = 1845,7 \text{ г}$	$V = \frac{m}{P} = \frac{1845,7}{1,175} = 1570,8 \text{ мл}$

3.2.2. Кинетика солянокислотного разложения каолинового сырья – зелёной глины Чашма-Сангского месторождения с предварительным спеканием с гидроксидом натрия

Опытным путём были исследованы кинетические параметры процессов, которые протекают при солянокислотном разложении каолинового сырья - зелёных глин Чашма-Сангского месторождения с предварительным спеканием, где в качестве реагента был использован гидроксид натрия.

Для изучения кинетических процессов, протекающих при солянокислотном разложении каолинового сырья - зелёных глин с получением оксида алюминия, были построены кинетические кривые указанного процесса (рисунок 3.6а). Можно констатировать, что максимальное извлечение из каолинового сырья - зелёных глин оксида алюминия протекает в течение 1 часа при $t=98^{\circ}\text{C}$, при этом из руды извлекается от 83 до 85% оксида алюминия. При более низких температурах процесса ($70-80^{\circ}\text{C}$) в течение 1 часа извлекается меньшее количество Al_2O_3 , составляющее от 75 до 80%.

Для процесса солянокислотного разложения каолинового сырья - зелёных глин с получением оксидов алюминия была рассчитана скорость разложения руды. Расчёт проводился на основании кинетического уравнения первого порядка.

Рисунок 3.6б представляет собой график зависимости $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени – наклон прямых линий на графике составляет от 46 до 48 градусов.

Для процесса солянокислотного разложения каолинового сырья - зелёных глин с получением оксида алюминия зависимости константы его скорости от температуры изменяются по закону Аррениуса, что наглядно видно из рисунка 3.6в, где представлены зависимости $\lg K_{\text{ср}}$ от обратной абсолютной температуры.

Определена энергия активации указанного процесса, величина которой равна 25,46 кДж/моль (при $t=20-60^{\circ}\text{C}$), при $t=80-98^{\circ}\text{C}$ данный параметр был равен 8,01 кДж/моль. Проведено построение кинетических кривых для указанного процесса, на основании которых выявлено, что при $t=20-60^{\circ}\text{C}$ разложение происходит в смешанной области значений, а во втором случае – при увеличении

t до значений 80-98°C – в диффузионно контролируемой области.

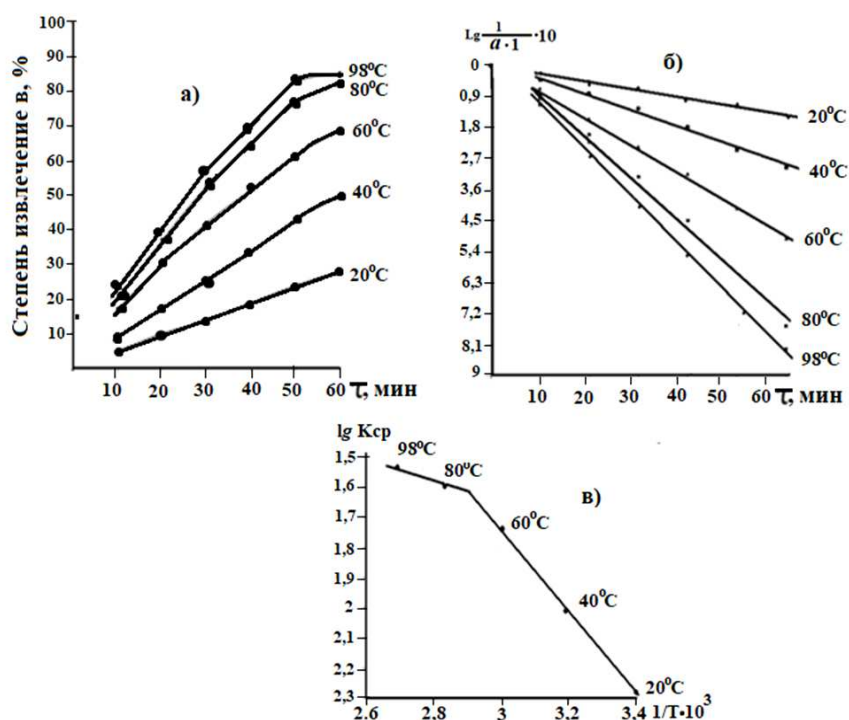


Рисунок 3.6 – Извлечение оксида алюминия от: времени разложения (а), зависимости $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени (б) и зависимость $\lg K_{cp}$ от обратной абсолютной температуры ($1/T \cdot 10^3$) (в) после обработки каолинового сырья - зелёных глин Чашма-Сангского месторождения соляной кислотой (20%) и предварительным спеканием с реагентом - гидроксидом натрия

Для процесса разложения каолинового сырья – зелёной глины при помощи соляной кислоты с получением оксидов железа также была рассчитана скорость разложения сырья. Расчёт проводился на основании кинетического уравнения первого порядка.

Можно констатировать, что максимальное извлечение из каолинового сырья - зелёных глин оксида железа протекает в течение 1 часа при $t=98^\circ\text{C}$, при этом из руды извлекается от 53 до 57% оксида железа. При более низких температурах процесса (70-80°C) в течение 1 часа извлекается меньшее количество Fe_2O_3 , составляющее 51%.

Рисунок 3.76 представляет собой график зависимости $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени – наклон прямых линий на графике составляет от 47 до 50 градусов.

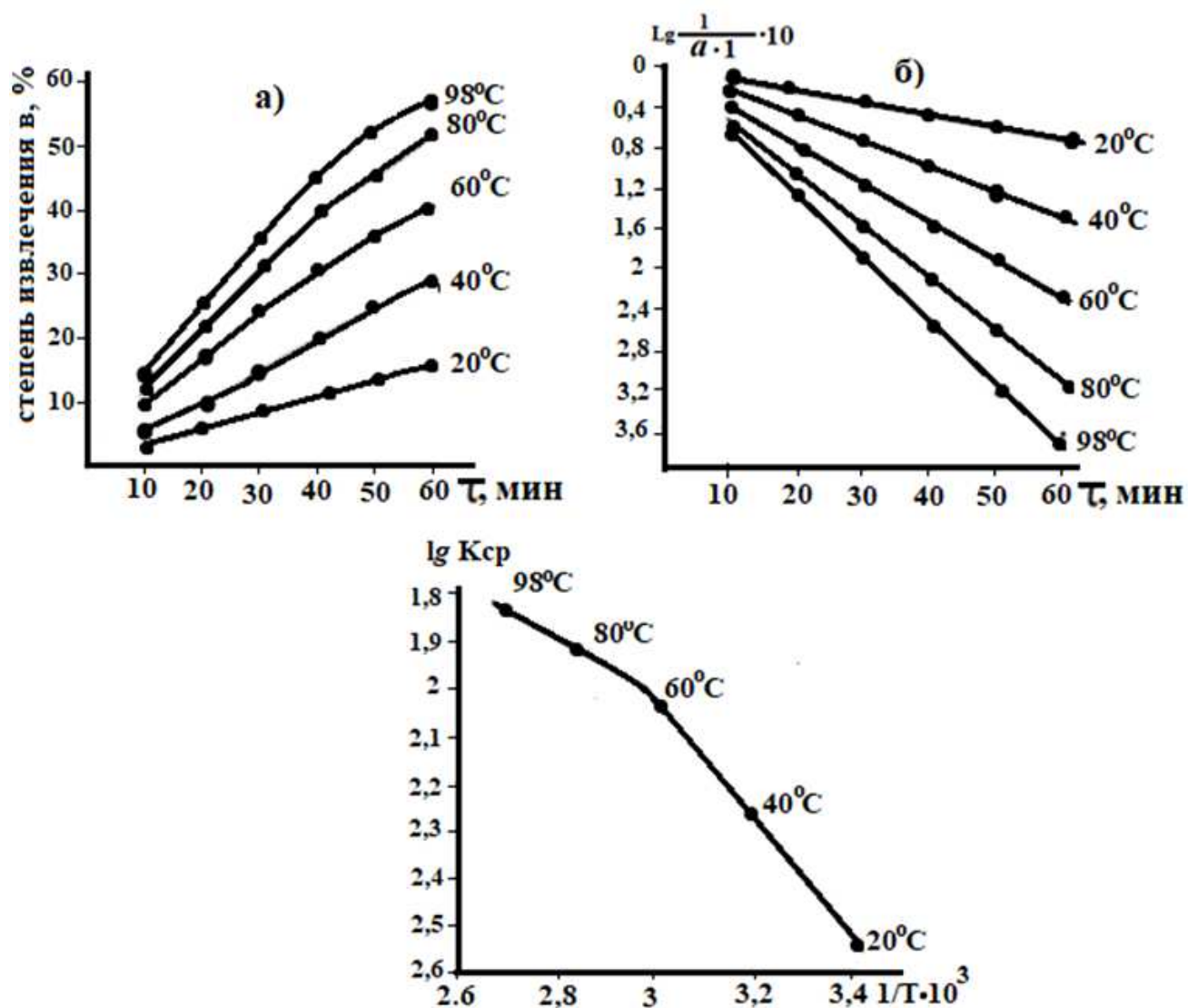


Рисунок 3.7- Извлечение оксида железа от: времени разложения (а), зависимости $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени (б) и зависимость $\lg K_{cp}$ от обратной абсолютной температуры ($1/T \cdot 10^3$) (в) после обработки каолинового сырья - зелёных глин Чашма-Сангского месторождения соляной кислотой (20%) и предварительным спеканием с реагентом - гидроксидом натрия

Для процесса солянокислотного разложения каолинового сырья – зелёной глины с получением оксида алюминия зависимости константы его скорости от температуры изменяются по закону Аррениуса, что наглядно видно из рисунка 3.7в, где представлены зависимости $\lg K_{cp}$ от обратной абсолютной температуры, на графике наглядно видно, что линии преломляются при температурах 60 и 80°C.

Определена энергия активации указанного процесса, величина которой в температурном интервале 20-60°C равна 47,04 кДж/моль,. Проведено построение кинетических кривых для указанного процесса, на основании которых выявлено, что в температурном интервале 20-60°C процесс протекает в кинетически контролируемой области значений, более близкой к смешанной области значений, а в температурном интервале 80-98°C процесс протекает в диффузионно контролируемой области значений, и его энергия активации равна 12,80 12,8 кДж/моль.

3.3. Сернокислотное разложение аргиллитов Зиддинского месторождения с предварительным спеканием с NaOH

3.3.1. Сернокислотная переработка аргиллитов способом спекания с NaOH

В настоящем разделе исследована технология сернокислотного способа переработки аргиллитов месторождения Зидды с предварительным спеканием с гидроксидом натрия. Аргиллитовая порода (руда) данного месторождения представлена следующим составом минералов её состава: кварцем, каолинитом, иллитом, монтмориллонитом, гематитом, которые подтверждены рентгенофазовыми исследованиями (рисунок 3.8). Рисунок 3.8а представляет собой результаты РФА для исходной аргиллитовой руды, а рисунок 3.8б - результаты рентгенофазовых исследований указанной руды после её спекания при $t=800-850^{\circ}\text{C}$ с гидроксидом натрия и дальнейшим разложением – водной и кислотной (40% H_2SO_4) обработкой при $t=98^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа.

После спекания аргиллита при $t=800-850^{\circ}\text{C}$ с гидроксидом натрия и дальнейшим разложением – водной и кислотной (40% H_2SO_4) обработкой при $t=98^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа на рентгенограмме (рисунок 3.8б) присутствуют только линии кварца и незначительного количества гематита. То есть каолинит, монтмориллонит и иллит, являющиеся алюминий- и железосодержащими минералами, растворяются. Таким образом, при спекании происходит их термическое разрушение и трансформация их кристаллических структуры из α -модификаций в растворимые формы.

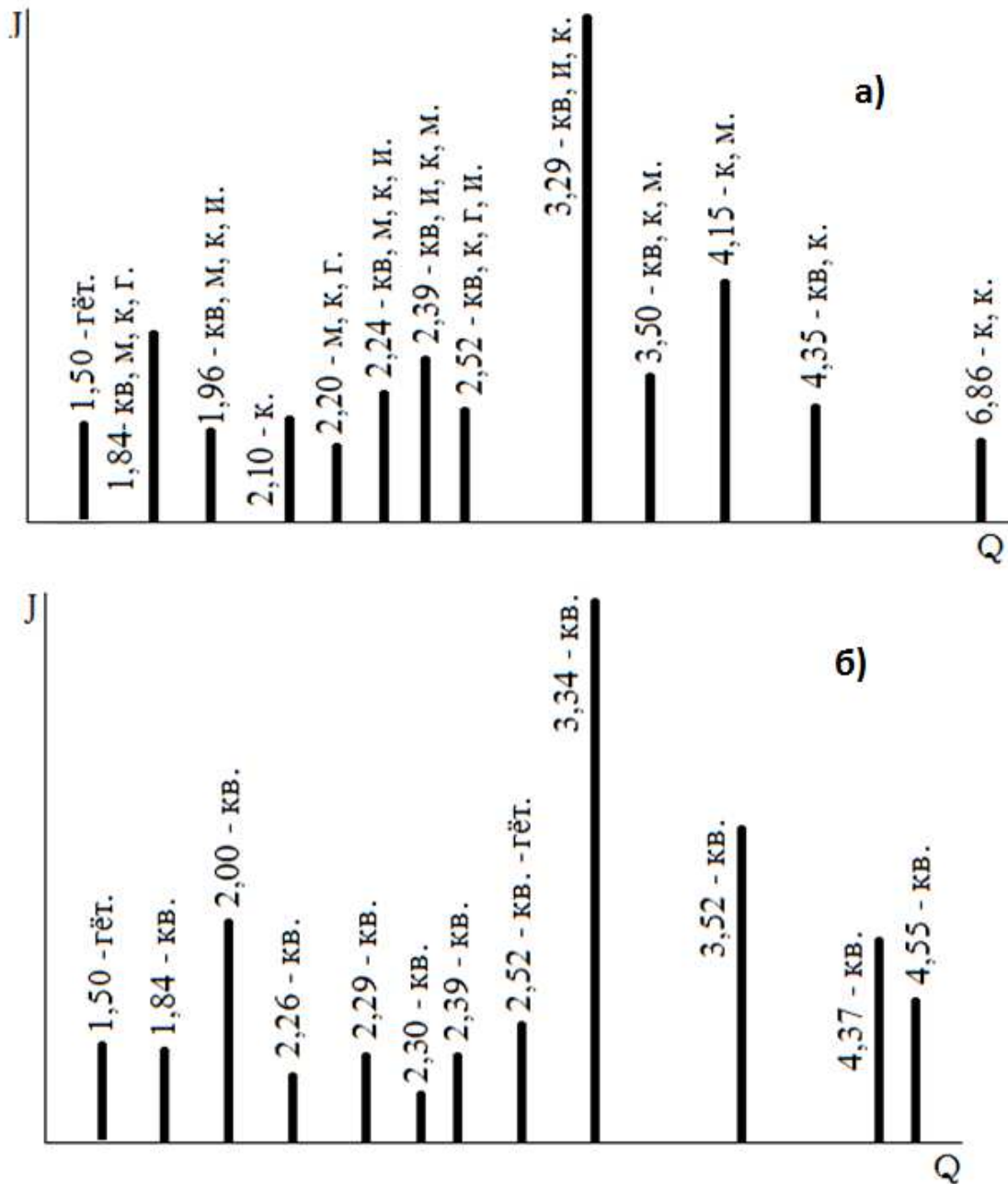


Рисунок 3.8 -Рентгенограмма исходной аргиллитовой руды Зиддинского месторождения (а) и спёка при $t=800-850^{\circ}\text{C}$ после разложения серной кислотой (40%)(б): кв–кварц; к–каолинит; и–иллит; м–монтмориллонит; г–гематит

На рисунке 3.9 приведена термограмма исходного аргиллита месторождения Зидды, снятая в интервале температур $100-1000^{\circ}\text{C}$. Из рисунка 3.9 следует, что аргиллит начинает разрушаться при $t=150^{\circ}\text{C}$, когда образец руды начинает значительно терять массу (кривая TG), процесс продолжается до $t=600^{\circ}\text{C}$. Таким образом, видно проявление глубокого эндоэффекта при $t=350-$

600°C, где максимум приходится на 500°C (кривая ДТА, TG), что свидетельствует о разрушении и перестройке структурных связей каолинита, монтмориллонита, гематита, однако при этом минералы иллит и кварц не изменяют свою структуру, что подтверждается рентгенографическими данными. При $t=900-1000^\circ\text{C}$ на рисунке 3.9 отмечается экзоэффект, имеющий максимум при $t=950^\circ\text{C}$, что указывает на возможное взаимодействие минерала иллита с неразложившимися минералами аргиллита с образованием минерала муллита. С целью установления химического состава аргиллитовой руды Зиддинского месторождения проведены объемный и пламенно-фотометрический анализы, результаты которых следующие (мас%):

$\text{Al}_2\text{O}_3 - 19,75$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 4,99$; $\text{SiO}_2 - 60,0$; $\text{Na}_2\text{O} - 0,1$; $\text{K}_2\text{O} - 1,2$; $\text{CaO} - 1,0$; $\text{MgO} - 1,0$; п.п.п. – 10,0.

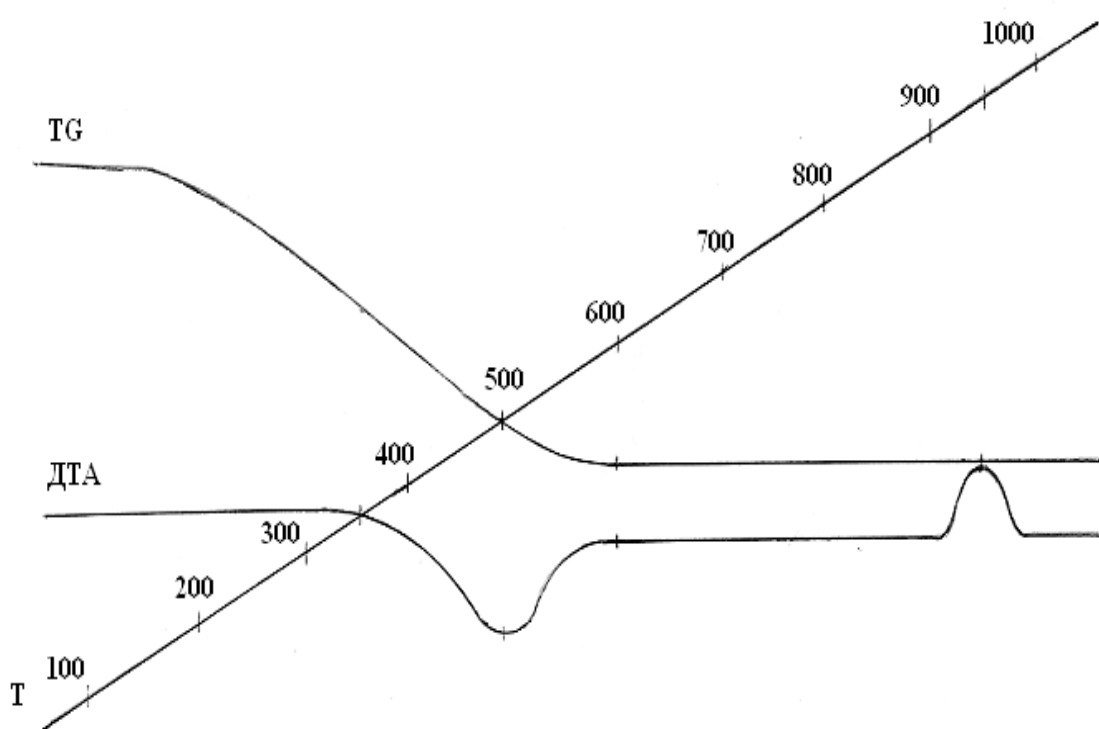


Рисунок 3.9 - ДТА исходной аргиллитовой руды Зиддинского месторождения

Для исходных аргиллитовых руд был проведён спектральный анализ (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Результаты спектрального анализа исходной аргиллитовой руды

мас%											
Ca	Mg	Ti	K	Na	Pb	Ba	Cu	Cr	Ni	V	Zn
0,71	0,6	0,6	0,94	0,07	-	0,3	0,01	0,03	0,001	0,01	0,3

В технологических исследованиях для переработки аргиллитовой руды применялась серная кислота, являющаяся отходами ПО «Таджикхимпром» Республики Таджикистан, которую на указанном ПО использовали для сушки газообразного хлора: после процесса сушки серную кислоту в процессе производства нейтрализовали известняком, а далее сбрасывали в шламонакопители. Для наших исследований аргиллитовую руду дробили в шаровой мельнице до тонкости частиц руды <0,1 мм. Далее пробы спекали с реагентом - гидроксидом натрия при $t=800-850^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа. Полученный спёк обрабатывали водой (температура воды составляла 80°C в течение 30-50 мин, далее спёк обрабатывали при $t=90-98^{\circ}\text{C}$ серной кислотой (концентрация серной кислоты 40%) в течение 1 часа. Разложение аргиллита проводили в термостате с обратным холодильником, затем полученную пульпу фильтровали, разделяли на жидкую и твёрдую фазы, твёрдую фазу (осадок) промывали несколько раз водой. Анализ твёрдой и жидкой фаз проводили, согласно общепринятым методикам.

Изучены различные физико-химические параметры сернокислотного разложения аргиллитовой руды с целью выделения наиболее оптимальных параметров разложения (рисунок 3.10). Изучены зависимости извлечения оксидов из указанной руды от таких параметров, как: t процесса (рисунок 3.10а), времени разложения (рисунок 3.10б) и концентрации серной кислоты (рисунок 3.10в).

Рассмотрено влияние температуры на разложение аргиллитовой руды (рисунок 3.10а) с выделением из неё оксидов - Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Можно констатировать, что увеличение t процесса в пределах $20-98^{\circ}\text{C}$ значительно увеличивает извлечение оксидов состава аргиллитовой руды, в частности, при $t=98^{\circ}\text{C}$ извлечение Al_2O_3 возрастает до 92,0%, Fe_2O_3 - до 56,0%.

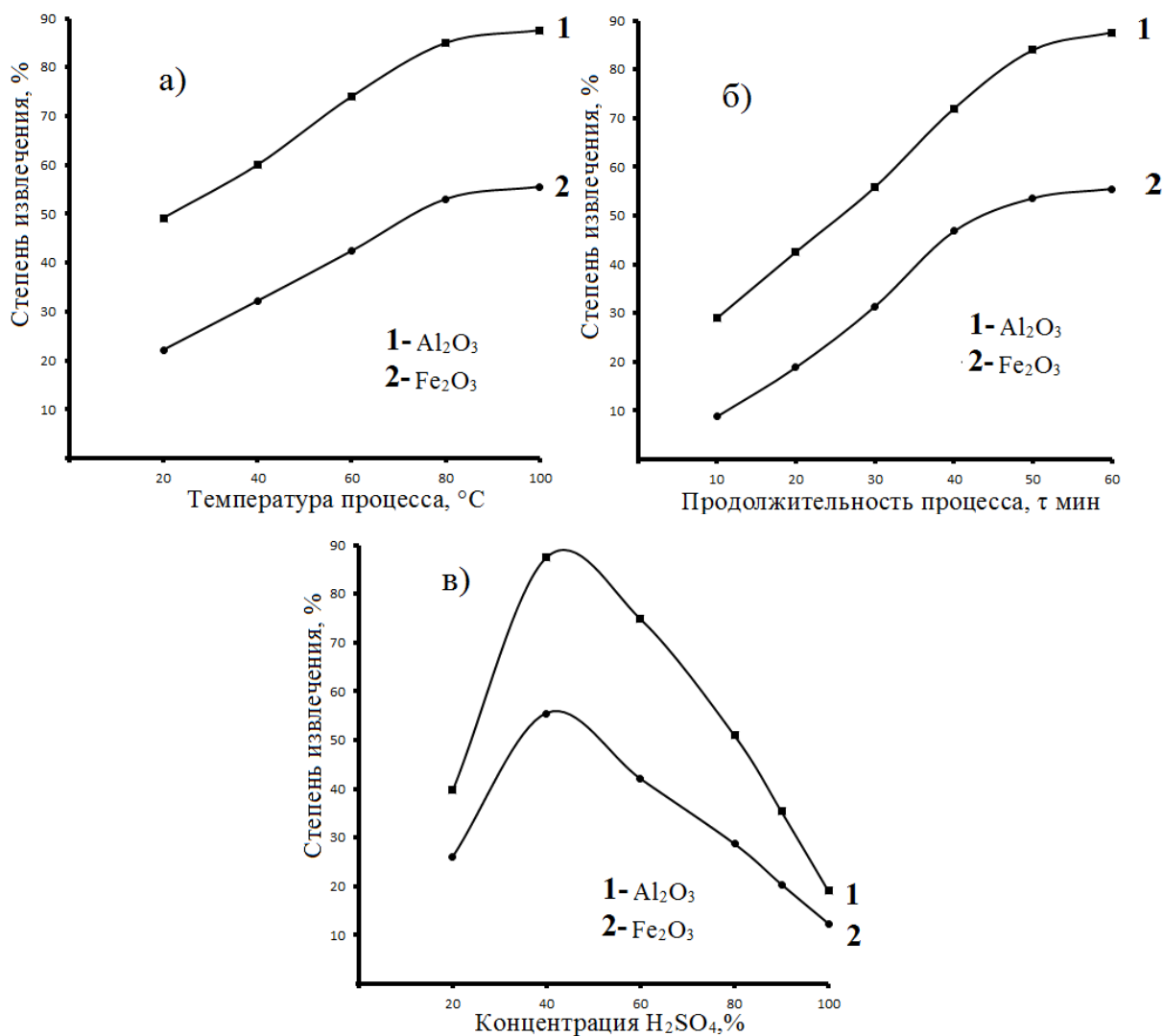


Рисунок 3.10 - Извлечение Al_2O_3 (1) и Fe_2O_3 (2) из аргиллитовой руды Зиддинского месторождения от: t разложения (а), времени разложения (б) и концентрации серной кислоты (в)

На рисунке 3.10б приводятся результаты изучения влияния времени сернокислотного разложения аргиллитовой руды на извлечение полезных материалов, в частности, оксидов алюминия и железа. Данный показатель варьировался в опытах в пределах 15 минут – 1 час. Показано, что при 15-минутной обработке аргиллитовой руды и $t=98^\circ\text{C}$ из руды извлекается 88,0% оксида алюминия и 43,0% оксида железа. При 1-часовой обработке аргиллитовой руды данные показатели значительно увеличиваются, достигая максимальных значений- Al_2O_3 92,0%, Fe_2O_3 56,0%.

На рисунке 3.10в приводятся результаты изучения влияния концентрации серной кислоты на извлечение из аргиллитовой руды оксидов. Концентрация фосфорной кислоты в опытах варьировалась в пределах 20-96,5%. Показано, что при концентрации кислоты 20% и $t=98^{\circ}\text{C}$ из руды извлекается 90,0% оксида алюминия и 46,0% оксида железа. При концентрации кислоты 40% - 92,0 и 56,0%, соответственно. При концентрации кислоты 96,5% - 10,0 и 70,0%, соответственно, то есть выше концентрации кислоты 40% извлечение оксидов начинает снижаться.

Снижение извлечения оксидов при увеличении концентрации кислоты зависит от снижения соотношения твёрдой и жидкой фаз, в пульпе увеличивается вязкость, соответственно, это вызывает снижение скорости диффузионного переноса водородных ионов серной кислоты к частицам аргиллитовой руды.

Также было рассмотрено тонкости помола руды и её влияния на разложение руды. Для максимального извлечения оксидов тонкость помола должна составлять не более 0,1 мм.

Следовательно, для процесса разложения аргиллитовой руды Зиддинского месторождения рекомендованы следующие оптимальные условия: спекание руды при $t=800-850^{\circ}\text{C}$; водная обработка руды 30-50 минут при $t=80^{\circ}\text{C}$, разложение серной кислотой (40%) 1 час при $t=90-98^{\circ}\text{C}$; фракции руды $<0,1$ мм.

3.3.2. Стехиометрический расчет серной кислоты при разложении исходного аргиллита месторождения Зидды

Расчет проведем для 1000 г аргиллита месторождения Зидды. Сначала определяем содержание каждого оксида на 1000 г сырья:

$$\text{оксид алюминия} - m(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{1000 \cdot 17,775}{100} = 177,75 \text{ г};$$

$$\text{оксид железа} - m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{1000 \cdot 4,99}{100} = 49,9 \text{ г};$$

$$\text{оксид кремния} - m(\text{SiO}_2) = \frac{1000 \cdot 60}{100} = 600 \text{ г};$$

$$\text{оксид натрия} - m(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{1000 \cdot 0,1}{100} = 1 \text{ г};$$

$$\text{оксид калия} - m(\text{K}_2\text{O}) = \frac{1000 \cdot 1,2}{100} = 12 \text{ г};$$

$$\text{оксид кальция} - m(\text{CaO}) = \frac{1000 \cdot 1}{100} = 10 \text{ з};$$

$$\text{оксид магния} - m(\text{MgO}) = \frac{1000 \cdot 1}{100} = 10 \text{ з};$$

$$\text{оксид титана} - m(\text{TiO}_2) = \frac{1000 \cdot 0.6}{100} = 6 \text{ з};$$

Следующим этапом был расчет количества серной кислоты по реакциям взаимодействия серной кислоты с каждым оксидом аргиллитовой руды:

для оксида алюминия:

$$\frac{177,75}{102} \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}, x_1 = \frac{177,75 \cdot 294}{102} = 512,3 \text{ г};$$

для оксида железа(III):

$$\frac{49,9}{160} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{x_2}{294} 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}, x_2 = \frac{49,9 \cdot 294}{160} = 91,69 \text{ г};$$

для оксида натрия:

$$\frac{1}{62} \text{Na}_2\text{O} + \frac{x_4}{98} \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}, x_4 = \frac{1 \cdot 98}{62} = 1,580 \text{ г};$$

для оксида калия:

$$\frac{12}{94} \text{K}_2\text{O} + \frac{x_5}{98} \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}, x_5 = \frac{12 \cdot 98}{94} = 12,510 \text{ г};$$

для оксида кальция:

$$\frac{10}{56} \text{CaO} + \frac{x_6}{98} \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}, x_6 = \frac{10 \cdot 98}{56} = 17,5 \text{ г};$$

для оксида магния:

$$\frac{10}{40} \text{MgO} + \frac{x_7}{98} \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}, x_7 = \frac{10 \cdot 98}{40} = 24,5 \text{ г};$$

для оксида титана (IV):

$$\frac{6}{160} 2\text{TiO}_2 + \frac{x_8}{392} 4\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_4 + 4\text{H}_2\text{O}, x_8 = \frac{6 \cdot 392}{160} = 1,47 \text{ г}.$$

Для получения общего количества серной кислоты, необходимой для разложения навески 10 г аргиллитовой руды, находим сумму рассчитанных расходуемых количеств серной кислоты для каждого оксида аргиллитовой руды:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 ;$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 512,3 + 91,691 + 1,580 + 12,510 + 17,5 + 24,5 + 14,7 = 674,78 \text{ г.}$$

С целью изучения зависимости разложения аргиллита месторождения Зидды от концентрации серной кислоты, определим количество расходуемой кислоты для каждой концентрации по отдельности.

20% H_2SO_4		
100 г – 20 г x г - 674,78,32 г	$x = \frac{100 * 674,78}{20} = 3373,9 \text{ г}$	$V = \frac{m}{P} = \frac{3373,9}{1.140} = 2959,5, \text{мл}$
40% H_2SO_4		
100 г – 40 г x г - 674,78	$x = \frac{100 * 674,78}{40} = 1686,9 \text{ г}$	$V = \frac{m}{P} = \frac{1686,9}{1.305} = 1292,7 \text{ мл}$
60% H_2SO_4		
100 г – 60 г x г - 674,78 г	$x = \frac{100 * 674,78}{60} = 1124,6 \text{ г}$	$V = \frac{m}{P} = \frac{1124,6}{1.495} = 752,3 \text{ мл}$
80% H_2SO_4		
100 г – 80 г x – 674,78 г	$x = \frac{100 * 674,78}{80} = 843,5 \text{ г}$	$V = \frac{m}{P} = \frac{674,78}{1.730} = 487,5 \text{ мл}$
90% H_2SO_4		
100 г – 90 г x – 674,78 г	$x = \frac{100 * 674,78}{90} = 749,8 \text{ г}$	$V = \frac{m}{P} = \frac{3789,24}{1,810} = 414,2 \text{ мл}$
100 г – 95,72 x – 674,78 г	$x = \frac{100 * 674,78}{95,72} = 704,9 \text{ г}$	$V = \frac{m}{P} = \frac{704,9}{1,835} = 384,2 \text{ мл}$

3.3.3. Кинетика сернокислотного разложения аргиллитовой руды Зиддинского месторождения

Изучены кинетические процессы для разложения аргиллитовой руды Зиддинского месторождения. Для процесса разложения указанной руды и выделения из неё оксидов железа построены кинетические кривые (рисунок 3.11а). Разложение руды и извлечение оксида железа протекает с высокой скоростью. Максимальное извлечение из аргиллитовой руды оксида железа протекает в течение 1 часа при $t=98^{\circ}\text{C}$, при этом из руды извлекается от 88 до 92% оксида железа. При более низких температурах процесса ($70-80^{\circ}\text{C}$) в течение 1 часа извлекается меньшее количество Fe_2O_3 , составляющее 83%.

Для процесса сернокислотного разложения аргиллитовой руды с получением оксидов железа также была рассчитана скорость разложения руды. Расчёт проводился по кинетическому уравнению 1-го порядка.

Рисунок 3.11б представляет собой график зависимости $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени – наклон прямых линий на графике составляет от 55 до 60 градусов. Для разложения аргиллитовой руды с получением оксида железа зависимости константы его скорости от температуры изменяются по закону Аррениуса, что наглядно видно из рисунка 3.11в, где представлены зависимости $\lg K_{\text{ср}}$ от обратной абсолютной температуры.

Определена энергия активации указанного процесса с получением оксида железа, величина которой равна 45,65 кДж/моль. Проведено построение кинетических кривых для указанного процесса, на основании которых выявлено протекание процесса в смешанной, близко к кинетически контролируемой области значений.

Для процесса разложения указанной руды и выделения из неё оксидов алюминия также построены кинетические кривые (рисунок 3.12а). Разложение руды и извлечение оксида алюминия протекает с высокой скоростью. Максимальное извлечение из аргиллитовой руды оксида алюминия протекает в течение 1 часа при $t=98^{\circ}\text{C}$, при этом из руды извлекается от 48 до 56% оксида алюминия. При более низких температурах процесса ($70-80^{\circ}\text{C}$) в течение 1 часа

извлекается меньшее количество Al_2O_3 , составляющее 48%.

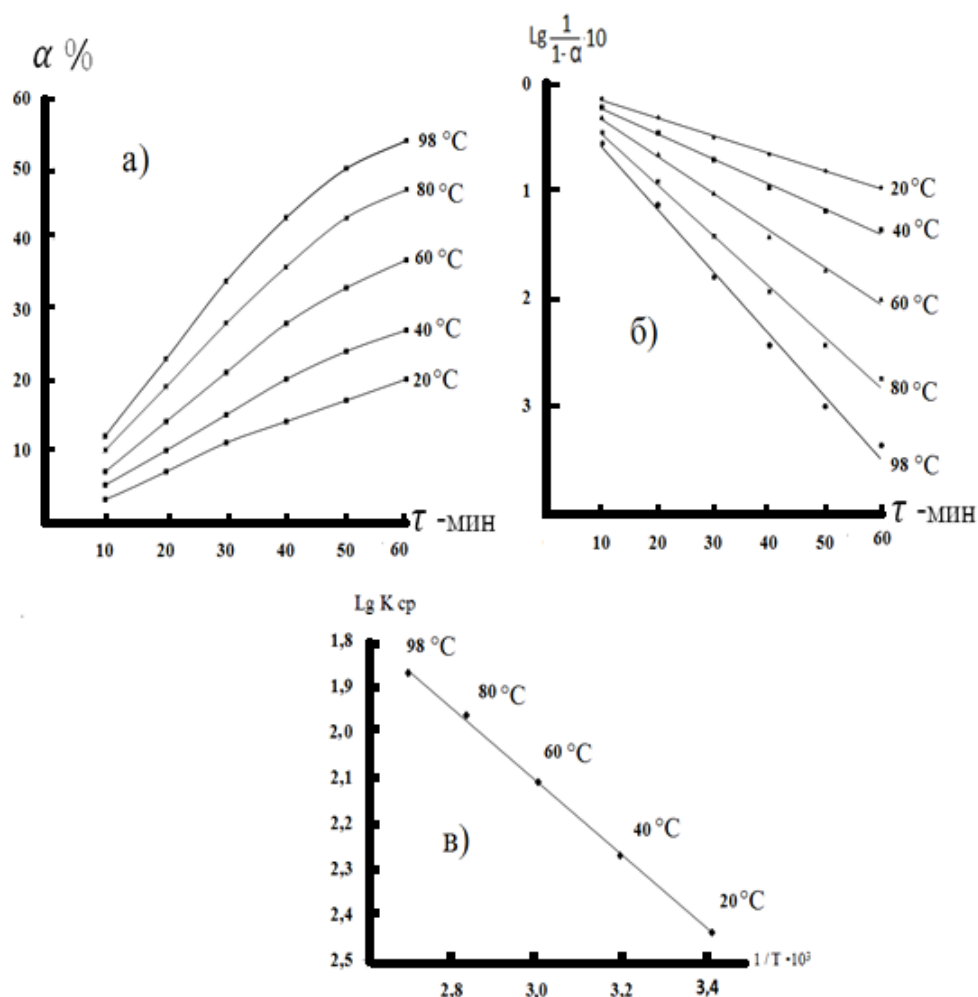


Рисунок 3.11—Извлечение оксидов железа в зависимости от: времени разложения (а), зависимость $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени (б) и зависимость $\lg K_{cp}$ от обратной абсолютной температуры ($1/T \cdot 10^3$) (в) процесса спекания аргиллитовой руды Зиддинского месторождения с гидроксидом натрия и дальнейшей водной и сернокислотной обработки H_2SO_4 (40%)

Для процесса сернокислотного разложения аргиллитовой руды с получением оксидов алюминия также была рассчитана скорость разложения руды. Расчёт проводился по кинетическому уравнению 1-го порядка.

Рисунок 3.12б представляет собой график зависимости $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени – наклон прямых линий на графике составляет от 45 до 55 градусов. Для разложения аргиллитовой руды с получением оксида алюминия зависимости

константы его скорости от температуры изменяются по закону Аррениуса, что наглядно видно из рисунка 3.12в, где представлены зависимости $\lg K_{\text{ср}}$ от обратной абсолютной температуры, то есть линии имеют прямолинейный характер.

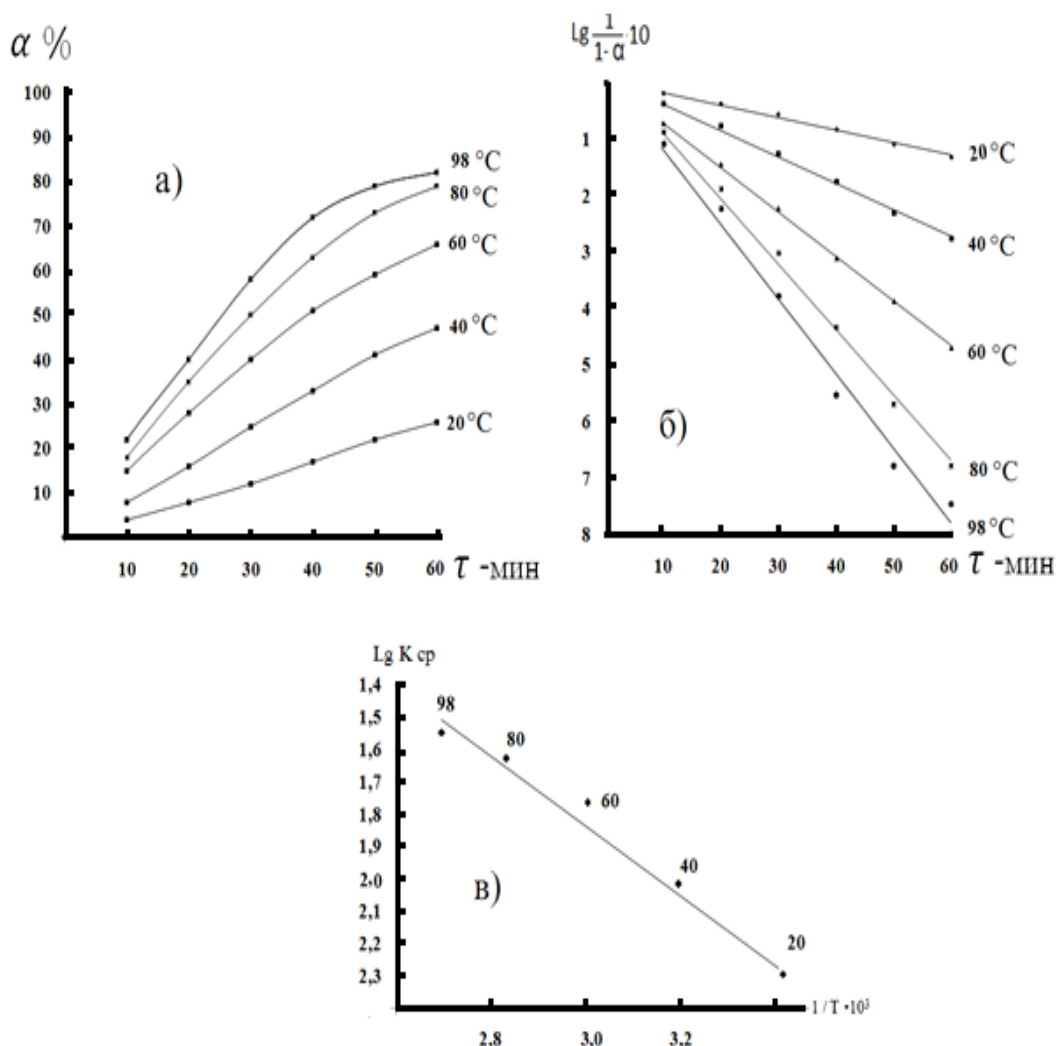


Рисунок 3.12 – Извлечение оксидов алюминия в зависимости от: времени разложения (а), зависимость $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени (б) и зависимость $\lg K_{\text{ср}}$ от обратной абсолютной температуры ($1/T \cdot 10^3$) (в) процесса спекания аргиллитовой руды Зиддинского месторождения с гидроксидом натрия и дальнейшей водной и сернокислотной обработки H_2SO_4 (40%)

Определена энергия активации указанного процесса с получением оксида алюминия, величина, которой равна 39,57 кДж/моль. Проведено построение кинетических кривых для указанного процесса, на основании которых выявлено протекание процесса в смешанной области значений.

3.4. Спекание каолинового сырья - зелёной глины Чашма-Сангского месторождения с гидроксидом натрия с последующим водно-сернокислотным разложением

Переработка спекательными методами алюмосиликатных руд является сложным технологическим процессом, основанном на дегидратации минералов, входящих в состав руды, в процессе дегидратации образуется слабокристаллизованный метакаолинит, при увеличении процесса спекания до 900°C и выше в метакаолините происходит деструктуризация его химических связей с образованием минерала муллита. Метод высокотемпературного спекания с дальнейшей обработкой сырья минеральными кислотами применялся для переработки сиаллитов Зиддинского месторождения.

В данном подразделе приводятся результаты исследований по изучению технологических основ для разложения каолинового сырья – зелёной глины Чашма-Сангского месторождения с установлением параметров процесса спекания данного сырья с гидроксидом натрия и последующим разложением – водной и кислотной обработкой для выделения полезных материалов – оксидов алюминия и железа.

Рентгенофазовый анализ исходного каолинового сырья – зелёной глины с целью определения его минералогического состава проводился на автоматическом рентгеновском дифрактометре ДРОН-3(с никелевым фильтром). Параметры минералов рассматриваемой руды определялись с точностью позиционирования (погрешностью) $\pm 0,005$ нм. Результаты изучения показаны на рисунке 3.13.

Как видно из рисунка 3.13а, в составе исходного каолинового сырья – зелёных глин присутствуют минералы гидраргиллита, гидрослюды, гематита, гётита, монтмориллонита, иллита, каолинита, кварца.

Зелёную окраску рассматриваемому сырью придают соединения - зелёные железистоокисные пигменты, в частности, $\alpha\text{-FeO(OH)}$ и $\gamma\text{-FeO(OH)}$.

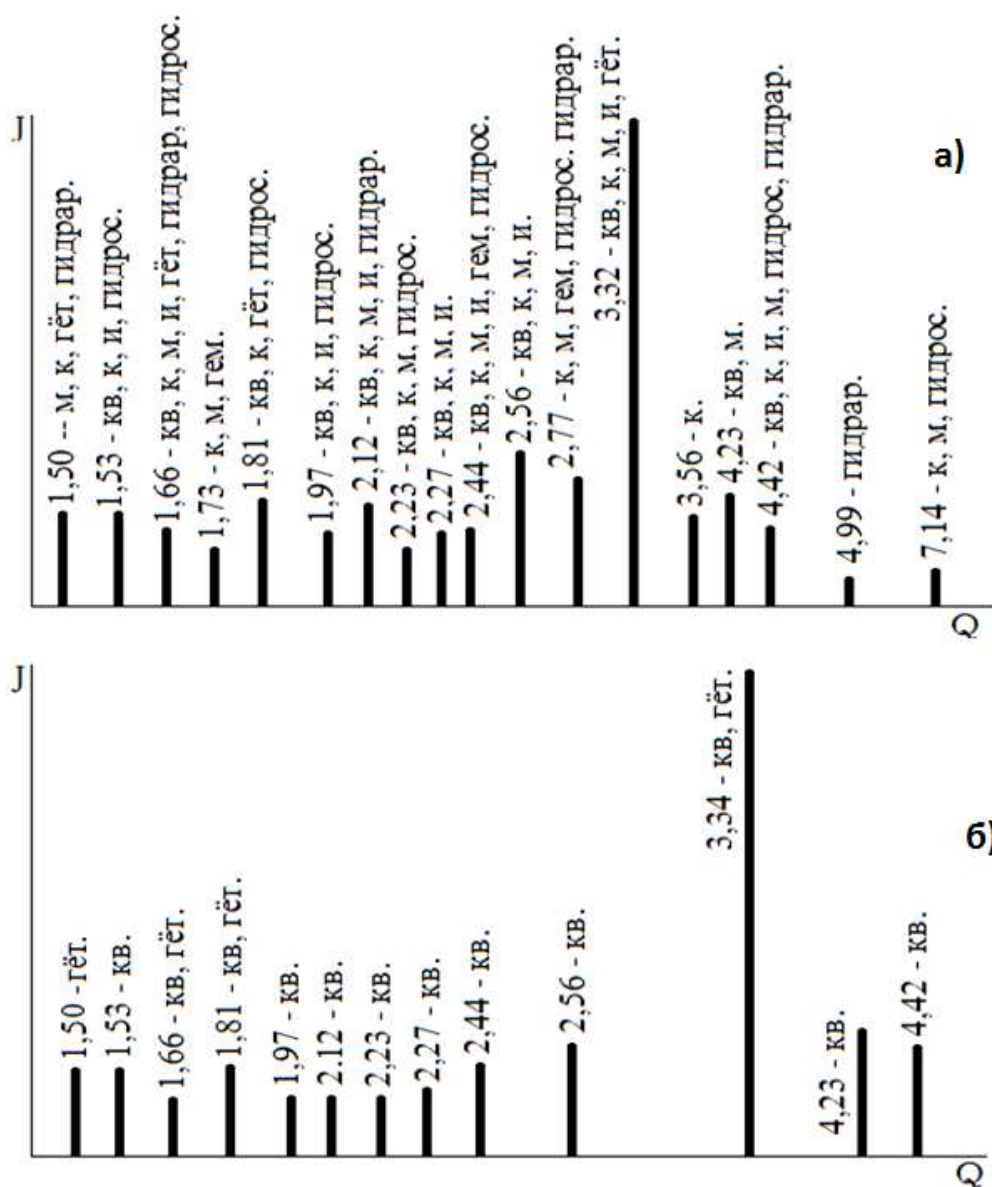


Рисунок 3.13 - Рентгенограмма исходного каолинового сырья - зелёной глины (а); спёка с гидроксидом натрия при $t=800-850^{\circ}\text{C}$ и дальнейшей обработки водой и H_2SO_4 (40%) (б): кв – кварц, к – каолинит, и – иллит, м – монтмориллонит, гёт – гётит, г – гематит, гидрос – гидрослюда, гидрар – гидраргиллит

Химический состав исходного каолинового сырья – зелёной глины, определённый элементным и пламенно-фотометрическим методами показал, что в составе сырья присутствуют следующие оксиды (мас%):

Al_2O_3 – 20,38; Fe_2O_3 – 11,97; SiO_2 – 51,3; Na_2O – 1,0; K_2O – 2,45; CaO – 0,5; MgO – 1,0; п.п.п. – 8,4.

Рентгенограмма каолинового сырья – зелёной глины также была снята после спекания при $t=800-850^{\circ}\text{C}$ и дальнейшей обработки водой и серной кислотой (рисунок 3.13б). Как видно, практически все минералы состава зелёной глины разложились, кроме гематита и кварца.

Для исходного каолинового сырья – зелёных глин был проведён спектральный анализ с целью определения химических элементов, входящих в её состав и результаты приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Результаты спектрального анализа каолинового сырья - зелёной глины

мас%											
Ca	Mg	Ti	K	Na	Pb	Ba	Cu	Cr	Ni	V	Zn
0,035	0,6	1,8	1,91	0,71	-	0,3	0,03	0,003	-	0,01	0,03

Также изучалось извлечение оксидов алюминия и железа при разложении каолинового сырья - зелёных глин серной кислотой. Были изучены параметры извлечения – t варьировалась в пределах $20-98^{\circ}\text{C}$, время разложения – от 15 минут до 1 часа, концентрация кислоты – от 20 до 96,5%(рисунок 3.14). Отмечается, что количество извлекаемого оксида железа (55-60%) всегда выше, чем оксида алюминия (30-35%). Из рисунка 3.14 видно, что извлечение оксида железа во всех трех случаях достигает 55-60%и всегда выше, чем извлечение оксида алюминия, которое достигает значений 30-35%. Данный факт объясняется тем, что спекание зелёной глины с гидроксидом натрия при $t=800-850^{\circ}\text{C}$ вызывает деструктуризацию её химических связей с образованием минерала муллита, в котором содержится много алюминия, муллит разлагается с высвобождением оксида алюминия.

На рисунках 3.14а и 3.14б наглядно показано, что в течение 1 часа при $t=98^{\circ}\text{C}$ показатели извлечения оксидов алюминия и железа являются различными, оксида железа (58,0%) извлекается значительно больше, чем оксида алюминия (30%). Причём при увеличении дальнейшего времени и температуры извлечение не увеличивается, а наоборот, несколько снижается.

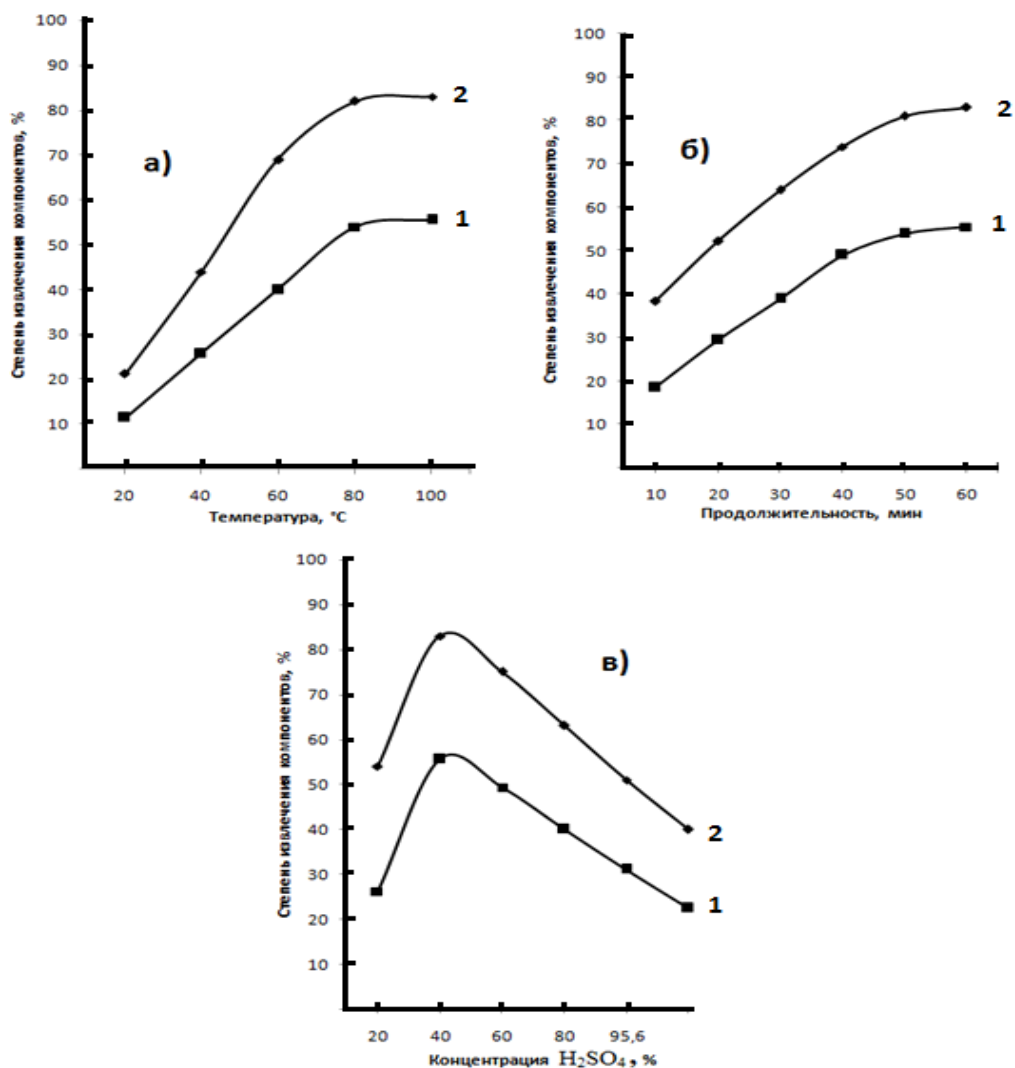


Рисунок 3.14 -Извлечение Fe₂O₃ (1) и Al₂O₃ (2) из каолинового сырья - зелёных глин при его сернокислотной обработке в зависимости от: t процесса (а), времени процесса (б) и концентрации кислоты (в)

Извлечение оксидов алюминия и оксидов железа в зависимости от концентрации кислоты (H₂SO₄) изучалось в широких пределах концентраций от 20 до 96,5% (рисунок 3.14в). Максимальные извлечения оксидов приходятся на концентрацию серной кислоты, равную 60%, извлечение оксида железа составило 58,0%, оксида алюминия – 30,0%, при увеличении концентрации серной кислоты до 96,5% было отмечено снижение извлечения оксидов, соответственно, до 30,0 и 10,0%, что зависит от того, что соотношение твердой и жидкой фаз в процессе спекания изменяется в сторону снижения жидкой фазы, пульпа становится более

вязкой, это вызывает снижение скорости диффузионного переноса водородных ионов серной кислоты к частицам каолинового сырья – зелёной глины.

Также показано, что в данном процессе возможно получать сульфат алюминия, для этого необходимо разделение нерастворимой твёрдой фазы от жидкой фазы - сернокислого раствора. Однако данный процесс является затратным, то есть отделение твёрдой фазы от жидкой достаточно сложно, так как твёрдые частицы зелёной глины являются высокодисперсными, а сернокислые растворы обладают высокой плотностью и вязкостью.

Разделение твёрдой и жидкой фаз при спекании указанной руды можно облегчить, если повысить температуру обработки водой и кислотой до 98°C, а также использовать некоторые флокулянты, что не является задачами нашего исследования.

Жидкую и твёрдую фазы анализировали весовым и объёмным методами, с определением содержания в них оксидов алюминия и железа.

По итогам исследования спекания каолинового сырья – зелёной глины Чашма-Сангского месторождения серной кислотой предложены наиболее рациональные характеристики данного спекания и разложения: спекание сырья 1 час при $t=800-850^{\circ}\text{C}$, водная обработка от 30 до 50 минут при $t=80^{\circ}\text{C}$, обработка кислотой 1 час при $t=98^{\circ}\text{C}$, концентрация H_2SO_4 40%; тонкость помола сырья $<0,1$ мм.

3.5. Принципиальная технологическая схема для комплексной переработки аргиллитов Зиддинского месторождения Зидды и каолинового сырья – зелёной глины Чашма-Сангского месторождения серной кислотой

Проведена разработка принципиальной технологической схемы переработки каолиновой (зелёной) глины Чашма-Санга спеканием с гидроксидом натрия и последующим водно-сернокислотным разложением.

Переработка состоит из таких этапов, как (рисунок 3.15):

- размол сырья на мельнице;
- отсеивание на ситах частиц с диаметрами не более 0,1 мм;
- смешивание сырья с NaOH при соотношении 1:1;

- спекание смеси в течение 1 часа при $t=800-850^{\circ}\text{C}$;
- дробление спёка на мельнице;
- обработка спёка водой в течение 30-50 мин при $t=80^{\circ}\text{C}$;
- фильтрация полученной смеси;
- разделение твёрдой и жидкой фаз;
- разложение твёрдой фазы H_2SO_4 (концентрацией 40%);
- отстаивание пульпы; - фильтрование пульпы;
- получение полезных материалов (рисунок 3.15).

При разложении серной кислотой указанного сырья из него происходит извлечение таких полезных материалов, как различные соли серной кислоты (сульфаты Al, Fe, Na, K), извлечение других ценных продуктов. Из состава твёрдой фазы выделяются сульфат кальция, оксид кремния, сернокислые соли тяжёлых металлов.

В жидкой фазе растворены соли алюминия и железа, которые можно применять для очищения воды в качестве смешанного коагулянта, он хорошо коагулирует взвешенные примеси в сточных и промышленных водах. Также жидкую фазу с сульфатами алюминия и железа, а также сульфатами Na и K можно обработать гидроксидом натрия, в данном процессе в осадке останутся гидроксиды железа и алюминия и железа, в раствор перейдут гидроксиды Na и K, а также их сульфаты.

Твёрдую фазу с содержанием кремния, сульфата кальция, нерастворимыми солями тяжёлых металлов используют в качестве стройматериалов в строительной отрасли.

Кроме того, твёрдую фазу с содержанием гидроксидов алюминия и железа можно отделить фильтрацией и выделить жидкую фазу – растворённые соли Na и K с дальнейшим выпадением в осадок при изменении pH раствора нерастворимого $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и растворимого $\text{NaAl}(\text{OH})_4$. Нагревание $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ вызывает разложение его на оксиды алюминия и воду. Из оксида алюминия, как побочного продукта, возможно получение промышленного алюминия в алюминиевой промышленности.

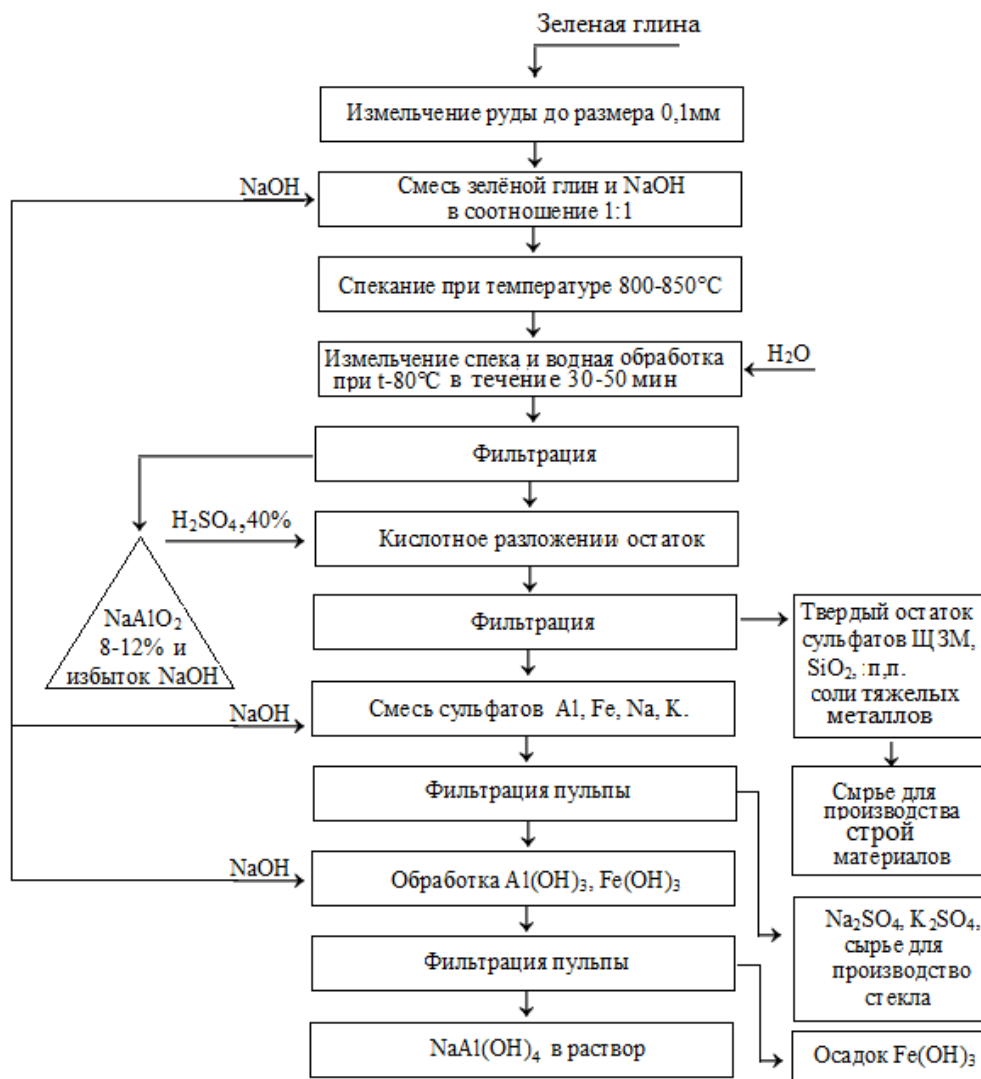


Рисунок 3.15 - Принципиальная технологическая схема переработки каолинового сырья - зелёной глины Чашма-Сангского месторождения методом спекания с дальнейшим водно- и сернокислотным разложением.

Следовательно, после выполненного цикла опытов для разложения каолинового сырья – зелёной глины Чашма-Сангского месторождения рекомендованы оптимальные характеристики спекания указанного сырья: спекание сырья при $t=800-850^{\circ}\text{C}$ 1 час с NaOH, соотношение зелёной глины и NaOH = 1:1, водная обработка при $t=98^{\circ}\text{C}$ от 30 до 50 мин, обработка серной кислотой в течение 1 часа при $t=98^{\circ}\text{C}$, концентрация серной кислоты 40%, тонкость помола зелёной глины $< 0,1\text{мм}$. При выполнении этих условий из каолинового сырья – зелёной глины извлекается 83,0% Al_2O_3 и 57,0% Fe_2O_3 .

3.6. Извлечение глинозёма из алюмосиликатных руд Таджикистана солянокислотным разложением

Как известно, для получения оксидов алюминия используют в основном бокситовые руды с содержанием оксида алюминия 50% и более. Однако всё возрастающий спрос на производство чистого алюминия и солей алюминия требует использования других видов сырья с различным содержанием алюминия для его дальнейшего использования в химической и металлургической отраслях промышленности. Среди указанного сырья в Таджикистане представлены аргиллиты, алуниты, различные виды каолинов, нефелиновые сиениты, их запасы в месторождениях Республики Таджикистан представлены большими количествами.

Отмечается, что глинозёмсодержащее сырьё в месторождениях Таджикистана является бедным по содержанию глинозёма, однако имеет широкий спектр других полезных компонентов – это железосодержащие компоненты, натрий-, калий содержащие компоненты и ряд других. Поэтому для указанного сырья актуальным является его комплексная переработка с максимальными извлечениями из него полезных материалов.

Вопросы комплексной переработки широко развиты в стране. Так, Х. Сафиев и сотр. в работах [121-123] приводят результаты комплексной переработки нефелиновых сиенитов различными кислотами, авторы [124, 125] изучили комплексную переработку другого вида алюминий- и железосодержащего сырья Таджикистана– аргиллитов и каолиновых глин также минеральными кислотами.

Изучены сравнительные характеристики разложения алюминиевых руд соляной кислотой, алюминиевые руды рассматривали, как исходные, так и с предварительным их обжигом. Определяли выходы полезных компонентов в зависимости от различных характеристик процессов разложения руд: от $t=95-98^{\circ}\text{C}$, времени разложения 1 час, концентрации кислоты (20%) и тонкости помола руды <0.1 мм.

Сравнивались такие руды, как: нефелиновые сиениты месторождения Турпи, каолиновые глины Зиддинского месторождения и аргиллитовые руды Чашма-Сангского и Зиддинского месторождений, а также низкокачественные руды – бентонитовые и цеолитовые руды, результаты сравнения приводятся в таблицах 3.5 и 3.6.

Таблица 3.5 – Сравнительный анализ алюминиевых руд различных месторождений (по химическому составу), в %

№	Алюмосиликатные руды	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MgO
1	Нефелиновые сиениты (м.Турпи)	53.0	22.3	6.4	-	6.5	6.6	2.5	-	-
2	Каолиновые глины (м.Зидды)	63.2	23.2	0.7	0.54	0.1	2.8	0.7	-	-
3	Сиаалиты:									
3.1	(м.Миёнаду)	55.9	20.1	6.0	1.72	0.2	1.7	0.6	0.95	0.8
3.2	(м.Восточные Зидды)	39.8	30.5	13.9	0.29	0.3	0.4	0.6	1.17	0.2
4	Аргиллиты (м.Зидды)	60.0	19.75	4.99	-	0.1	1.2	1.0	0.6	1.0
5	Аргиллиты (м.Чашма-Санг)	42.9	31.6	8.74	-	0.1	2.95	1.0	0.6	1.0
6	Каолиновые глины (м.Чашма-Санг)	49.9	24.8	11.0	-	0.3	2.65	1.0	1.8	1.1
7	Каолиновые зелёные глины (м.Чашма-Санг)	51.3	20.4	12.0	-	1.0	2.45	0.5	1.8	1.0
8	Цеолиты	58.4	18.2	4.71	1.65	4.65	1.08	9.59	-	-
9	Бентонитовые глины (м.Шаршар)	60.8	13.9	4.12	0.29	0.81	2.26	0.8	0.71	2.33

Примечание: м - месторождение

Таблица 3.6 – Сравнительный анализ извлечения оксидов алюминия и оксидов железа из алюмосиликатных руд месторождений Таджикистана соляной кислотой

№	Алюмосиликатная руда	Исходная руда, % извлечения		Разложение после об- жига, % извлечения	
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	Нефелиновые сиениты (м.Турпи)	12,7	17,0	96.8	99.0
2	Каолиновые глины (м.Зидды)	10,7	25,1	60.7	47.9
3	Сналлиты:				
3.1	(м.Миёнаду)	14,3	82,8	-	-
3.2	(м.Восточные Зидды)	5,2	98,9	84.1	95.0
4	Аргиллиты(м.Чашма-Санг)	-	-	96.0	97.0
5	Аргиллиты (м.Зидды)	51,0	87,0	81.0	97.0
6	Зелёные каолиновые глины (м.Зидды)	30,0	45,0	-	-
7	Каолиновые глины (м.Чашма-Санг)	22,0	40,0	62.1	96.2
Примечание: м – месторождение					

Как видно, содержание оксида алюминия в рассматриваемых рудах составляет в пределах 20,0-31,6%, оксида железа – 0,7-12,0%. Наибольшее содержание оксида калия наблюдается в нефелиновых сиенитах месторождения Турпи, поэтому их можно комплексно перерабатывать с получением дополнительного продукта - калийных удобрений для нужд сельского хозяйства страны (таблицы 3.5, 3.6).

Результаты разложения алюмосиликатных руд соляной кислотой представлены на рисунках 3.16 (исходные руды) и 3.17 (с предварительной термообработкой руды при $t=900^{\circ}\text{C}$), а также в таблице 3.6. Как видно из рисунка 3.16, при обработке алюмосиликатных руд HCl при $t=95-98^{\circ}\text{C}$ извлечение ценных

материалов из руды является достаточно низким, не более 50%.

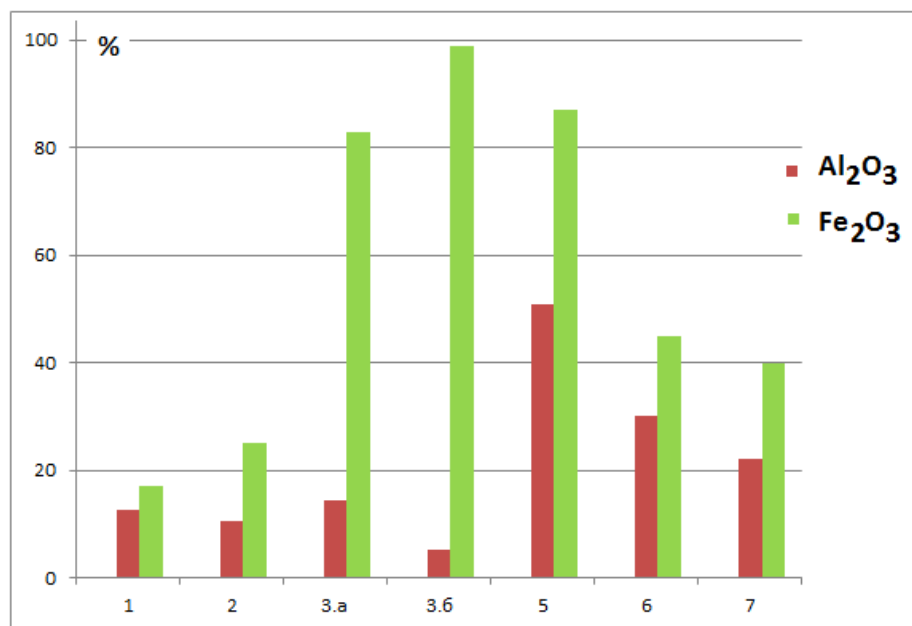


Рисунок 3.16 – Извлечение оксидов из исходных алюмосиликатных руд (без предварительного обжига) различных месторождений Таджикистана (1 – нефелиновые сиениты м. Турпи; 2 – каолиновые глины, м. Зидды; 3.а - сиаллиты, м. Миёнаду; 3.б – сиаллиты м. Восточные Зидды; 5 – аргиллиты, м. Зидды; 6 – зелёные каолиновые глины, м. Зидды; 7 – каолиновые глины, м. Чашма-Санг).

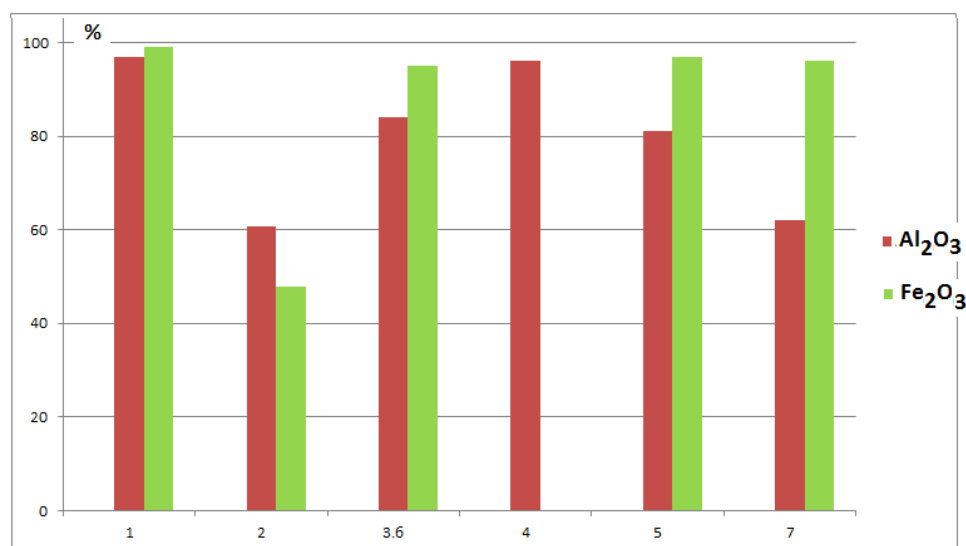


Рисунок 3.17 – Извлечение оксидов из предварительно обожжённых алюмосиликатных руд различных месторождений Таджикистана (1 – нефелиновые сиениты м. Турпи; 2 – каолиновые глины, м. Зидды; 3.б – сиаллиты м. Восточные Зидды; 4 – аргиллиты, м. Чашма-Санг; 5 – аргиллиты, м. Зидды; 7 – каолиновые глины, м. Чашма-Санг).

Солянокислотное разложение алюминиевых руд имеет преимущество по сравнению с другими методами переработки указанной руды, так как в данном процессе одновременно возможно выделить два ценных компонента – хлориды железа и хлориды алюминия, смесь которых является продуктивным смешанным коагулянт. Смешанный коагулянт снижает возможность передозировки очищаемой воды солями железа, то есть в очищенной смешанным коагулянт воде количества железа являются минимальными, что снижает риск заболеваемости людей.

По итогам исследований разработана обобщающая технологическая схема для разложения алюминиевых руд HCl , показанная на рисунке 3.18.



Рисунок 3.18 - Принципиальная технологическая схема переработки алюмосиликатных руд соляной кислотой.

Следовательно, для процесса солянокислотного разложения алюминиевых руд определены оптимальные условия разложения, включающие предварительную термическую обработку руды, затем обработку руды соляной кислотой (205) при $t=90-100^{\circ}\text{C}$ с целью получения глинозёма и других ценных материалов.

3.7. Заключение по третьей главе

В настоящем заключении представлена оценка процесса разложения аргиллитов месторождения Зидды и каолинового сырья - зелёной глины Чашма-Сангского месторождения минеральными кислотами (соляная, серная, азотная и фосфорная кислоты). Представлены оценки разложения указанного сырья этими кислотами с разработкой обобщённых принципиальных технологических схем переработки аргиллитови каолинового сырья -зелёной глины минеральными кислотами.

Химический состав аргиллитов месторождения Зидды следующий (мас%):

$\text{Al}_2\text{O}_3 - 19,75$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 4,99$; $\text{SiO}_2 - 60$; $\text{Na}_2\text{O} - 0,1$; $\text{K}_2\text{O} - 1,2$; $\text{CaO} - 1,0$; $\text{MgO} - 1,0$; п.п.п. – 10.

Химический состав аргиллитов месторождения Чашма-Санг следующий (мас%): $\text{Al}_2\text{O}_3 - 31.6$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 8.74$; $\text{SiO}_2 - 42.9$; $\text{Na}_2\text{O} - 0.1$; $\text{K}_2\text{O} - 2.95$; п.п.п. – 10.5. В составе аргиллитовой руды Чашма-Сангского месторождения определены минералы: каолинит, гематит, кварц, монтмориллонит, гётит и иллит.

Определены оптимальные характеристики протекания разложения аргиллитовой руды соляной кислотой: разложение аргиллитовой руды при $t=80-90^{\circ}\text{C}$ 1 час, концентрация HCl в пределах около 20%. Извлечение при этих условиях оксида алюминия и оксида железа равно, соответственно, 96,0 и 63%.

Определены оптимальные характеристики протекания разложения аргиллитовой руды азотной кислотой: разложение аргиллитовой руды при $t=98^{\circ}\text{C}$ 1 час, концентрация азотной кислоты в пределах около 45%. Извлечение при этих условиях оксида алюминия и оксида железа равно, соответственно, 97,2 и 66,5%[126].

Определены оптимальные характеристики протекания разложения аргиллитовой руды серной кислотой: разложение аргиллитовой руды при $t=98^{\circ}\text{C}$ 1 час, концентрация H_2SO_4 в пределах около 40-60%. Извлечение при этих условиях оксида алюминия и оксида железа равно, соответственно, 97 и 66%.

Определены оптимальные характеристики протекания разложения аргиллитовой руды фосфорной кислотой: разложение аргиллитовой руды при $t=98^{\circ}\text{C}$ 1 час, концентрация фосфорной кислоты в пределах около 30%. Извлечение при этих условиях оксида алюминия и оксида железа равно, соответственно, 92 и 48%.

Рисунок 3.19 представляет собой сравнительный анализ извлечения из аргиллитовых руд оксида алюминия и оксида железа при обработке указанных руд различными минеральными кислотами.

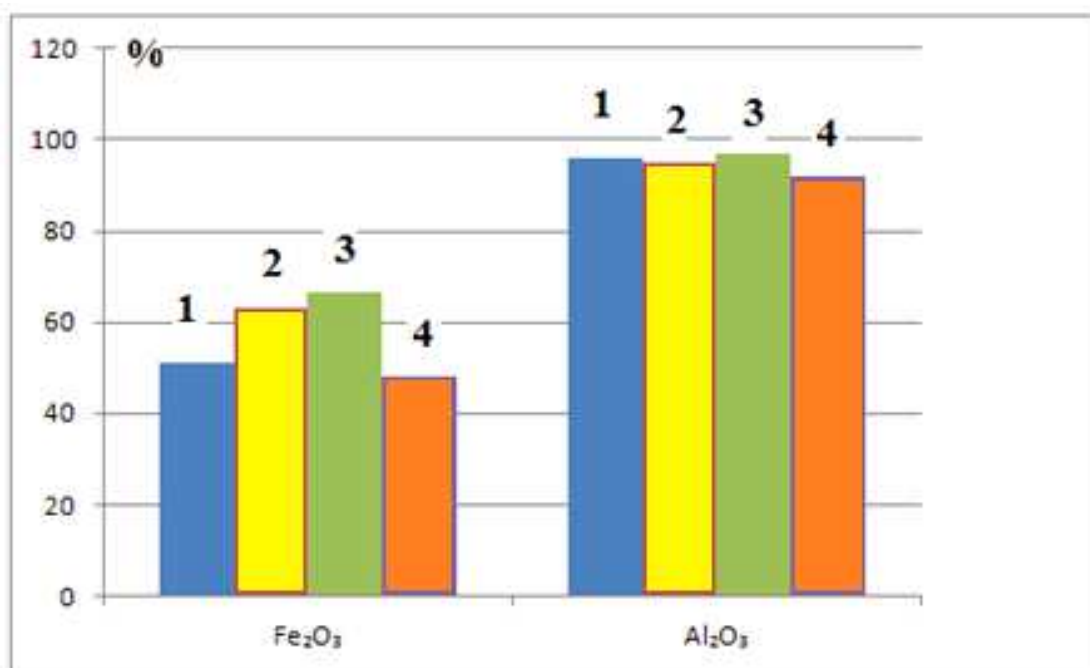


Рисунок 3.19 - Извлечение полезных компонентов из аргиллитов минеральными кислотами (1- HCl , 2 - H_2SO_4 , 3 - HNO_3 , 4 - H_3PO_4).

Согласно рисунка 3.19, максимальный выход оксида алюминия из указанной руды происходит при обработке её азотной кислотой, выход равен >97%.

После изучения кислотного разложения аргиллитов и выявления оптимальных характеристик протекания процесса с максимальным выходом полезных материалов нами предложена общая принципиальная схема разложения аргиллитов минеральными кислотами, которая схематически приводится на рисунке 3.20.

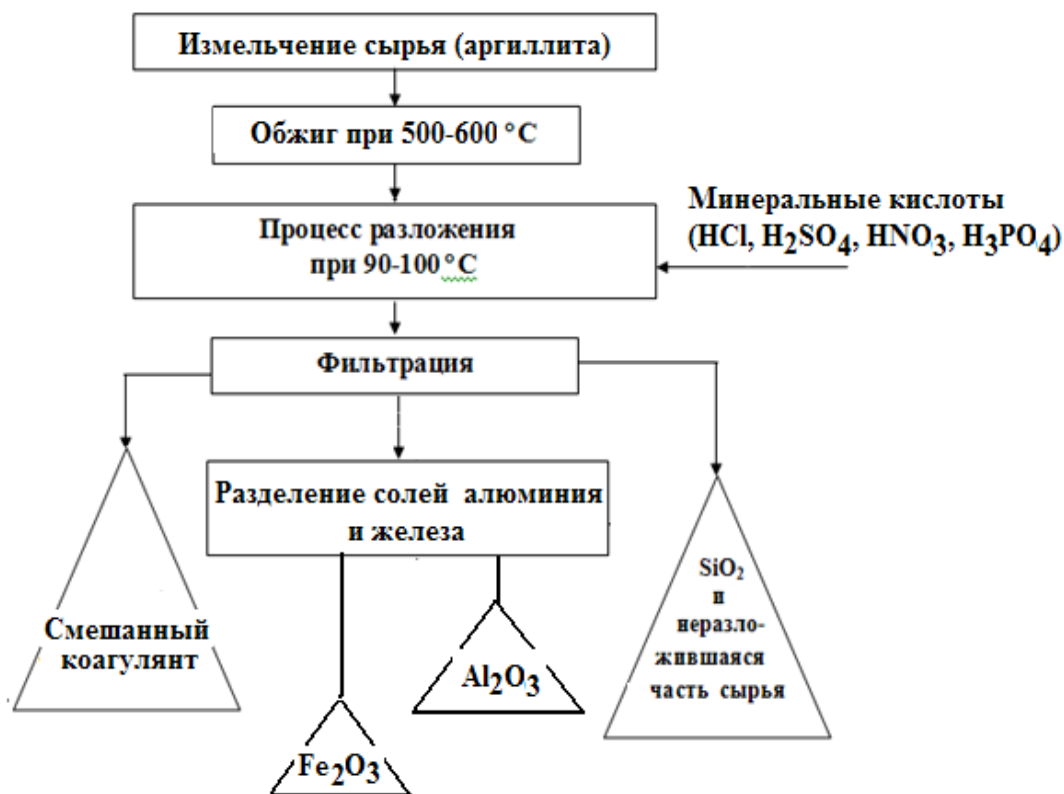


Рисунок 3.20—Обобщённая технологическая схема для выделения из аргиллитовых руд Чашма-Сангского месторождения ценных материалов различными минеральными кислотами

Также оценено разложение каолинового сырья – зелёной глины Чашма-Сангского месторождения минеральными кислотами (серная, соляная, азотная), а также уксусной кислотой.

Для каолинового сырья Чашма-Сангского месторождения также изучено его кислотное разложение [126-129] с определением оптимальных характеристик проведения разложения серной, соляной и азотной кислотами, на основании исследования предложена обобщённая технологическая схема для переработки указанного вида руд.

Также проведена оценка разложения каолинового сырья - зелёной глины Чашма-Сангского месторождения минеральными кислотами и уксусной кислотой.

Оптимальные параметры солянокислотного разложения каолиновых (зелёных) глин следующие: разложение при $t=80-90^{\circ}\text{C}$ один час, концентрация HCl в пределах около 20%. Выход оксида алюминия и оксида железа из указанной руды составил 22 и 40%, соответственно [126].

Определены оптимальные характеристики протекания разложения каолинового сырья – зелёной глины азотной кислотой: разложение указанного сырья при $t=90-95^{\circ}\text{C}$ 1 час, концентрация азотной кислоты в пределах около 15-20%. Извлечение при этих условиях оксида алюминия и оксида железа равно, соответственно, 17 и 45% [126].

Рассмотрено разложение каолинового сырья – зелёной глины с применением уксусной кислоты. Показано получение ацетатов алюминия и ацетатов железа, используемых, как сырьё в текстильной промышленности и в медицине в качестве гомеопатических препаратов.

Степени извлечения полезных материалов из каолинового сырья – зелёной глины разложением её уксусной кислотой показали следующие значения: для исходного сырья: Al_2O_3 - 5%, Fe_2O_3 -4%, для сырья после предварительной термообработки: Al_2O_3 - 14%, Fe_2O_3 - 10%.

Определены оптимальные характеристики протекания разложения каолинового сырья – зелёной глины уксусной кислотой: разложение указанного сырья при $t=95-96^{\circ}\text{C}$ 1,5 часа, концентрация уксусной кислоты в пределах 30%. Компоненты состава сырья анализировались согласно общепринятым методикам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации:

1. Изучены физико-химические свойства аргиллитов и каолинового сырья - зелёной глины Чашма-Сангского месторождения дифференциально-термическим и рентгенофазовым методами анализа. Проведён расчёт материального баланса разложения указанных алюмосиликатов [1, 6-А].
2. Дан термодинамический анализ протекающих процессов при разложении каолинового сырья - зелёной глины Чашма-Сангского месторождения уксусной и соляной кислотами [7, 21-А].
3. Найдены оптимальные параметры разложения каолинового сырья - зелёной глины Чашма-Сангского месторождения уксусной кислотой: предварительная термическая обработка при $t=500-550^{\circ}\text{C}$ в течение одного часа; разложение уксусной кислотой (30%) при $t=98^{\circ}\text{C}$ один час [13, 15-А].
4. Изучены кинетические характеристики уксуснокислотного разложения каолинового сырья - зелёной глины Чашма-Сангского месторождения. Определены кажущиеся энергии активации данного процесса - для оксида алюминия 7,63 кДж/моль и оксида железа 6,50 кДж/моль, процесс происходит в диффузионной области значений [15, 22-А].
5. Изучено спекание каолинового сырья - зелёной глины и аргиллитов месторождения Чашма-Санг с NaOH и последующим водно-кислотным разложением спека соляной и серной кислотами. Найдены оптимальные параметры выделения полезных компонентов из указанных алюмосиликатных руд [2–6, 8, 10, 11, 17-А].
6. Изучена кинетика серно- и солянокислотного разложения каолинового сырья - зелёной глины Чашма-Сангского месторождения и аргиллитов Зиддинского месторождения с предварительным спеканием с гидроксидом натрия. Найдена энергия активации процесса, свидетельствующая о его протекании в кинетической области [14, 16, 18-А].

7. Проведена разработка обобщённых технологических схем по комплексной переработке аргиллитовых руд Зиддинского месторождения и каолинового сырья - зелёной глины Чашма-Сангского месторождения сернокислотным методом [9, 12, 20, 21-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов:

- разработанную технологию переработки алюмосиликатных руд Таджикистана рекомендовано использовать для получения соединений алюминия и железа;
- также разработанную технологию рекомендовано использовать при переработке руд минеральными кислотами (H_2SO_4 , HCl) с целью получения сульфатов алюминия и железа, которые используются в качестве коагулянтов для очистки питьевой воды;
- соединения сульфаты натрия и калия используются при производстве стекла, а остальная часть кремнезема используется в строительных материалах;
- рекомендовано разложение каолинового сырья – зелёной глины с применением уксусной кислоты. Показано получение ацетатов алюминия и ацетатов железа, используемых, как сырьё в текстильной промышленности и в медицине в качестве гомеопатических препаратов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Список использованных источников:

- [1]. Лайнер, Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами / Ю.А. Лайнер. – М.: Наука, 1982. –С.181-184.
- [2]. Пономарёв, В.Д. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов / В.Д. Пономарёв, В.С. Сажин, Л.П. Ни. –М.: Metallurgy, 1964. – 105 с.
- [3]. Сажин, В.С. Новые гидрохимические способы получения глинозёма / В.С. Сажин. – Киев: Наукова думка, 1979. – 180 с.
- [4]. Манвеян, М.Г. -В кн.: «Химия и технология глинозёма»: Труды Всесоюзного совещания. – Ереван, НТИ СНХ АрмССР, 1964. –С.31-43.
- [5]. Ни, Л.П. Избранные труды / Л.П. Ни. –Алматы: Гылым, 2002. – 405 с.
- [6]. Исмаев, Х.Р., Богачева, Л.М., Абдуллаев, А.Б. [и др.]. –В кн. «Гидрометаллургия полиметаллического и алюминий-содержащего сырья. – Ташкент: Фан, 1978. –С.5-29.
- [7]. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья / У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 1998. – 238 с.
- [8]. Кислотное разложение каолиновых глин Таджикистана / Х. Сафиев, Х. Бобоев, Н.В. Гайдаенко [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан.-1995. - Т.38. -С.57-62.
- [9]. Кислотное разложение предварительно обожжённых каолиновых глин Таджикистана /Х. Сафиев, Х. Бобоев, Н.В. Гайдаенко [и др.]// Доклады АН Республики Таджикистан. -1995. -Т.38. -№5-6. -С.67-70.
- [10]. Солянокислотное разложение минералов нефелинового сиенита Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, К. Рахимов, У. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -1995. -Т.38. -№5-6. -С.52-56.
- [11]. Солянокислотное разложение нефелиновых сиенитов / Х.С.Сафиев, Б. Мирзоев, К.А.Рахимов, У. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -

1995. -Т.38. -№5-6. -С.66-68.

[12]. Кинетика сернокислотного разложения сиаалитов / К.А. Рахимов, Х.Э. Бобоев, Х.С.Сафиев, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -1997. -Т.40. -№1-2. -С.49-51.

[13]. Новый способ получения глинозёма / Ш.Б. Назаров, О.Х. Ашуров, Д.Р. Рузиев, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -1998. -Т.41. -№1-2. -С.67-70.

[14]. Кинетика процесса спекания нефелинов месторождения Турпи с хлористым кальцием / О.Х. Ашуров, Ш.Б. Назаров, Х.С. Сафиев, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. Серия физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -1999. -№1. -С.5-9.

[15]. Комплексная переработка алюмосиликатных руд некоторых месторождений Таджикистана / У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев, М. Исмадинов, Ш.Б. Назаров // Известия АН Республики Таджикистан. Серия физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -1999. -№1. -С.95-98.

[16]. 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.

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

[18]. Назаров, Ш.Б. Селективные методы разложения высококремнистых алюминиевых руд минеральными кислотами/ Ш.Б. Назаров, Х.С. Сафиев, У.М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2008. – 237 с.

[19]. Мирсаидов, У.М. Коагулянты для очистки воды из сырьевых материалов Таджикистана/ У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 2003. – 40 с.

[20]. Мирсаидов, У.М. Проблемы экологии и комплексная переработка минерального сырья и отходов производства/ У.М. Мирсаидов, М.Э. Исмадинов, Х.С. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 1999. – 52 с.

[21]. Henry, J.L., King, G.B. // J. Amer. Chem. Soc., 1950. –V.72. -№3. –P.1282-1286.

[22]. Горбунов, В.Д. Диаграмма растворимости $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ / В.Д. Горбунов, Н.Г. Дружинин // Известия АН КирССР. Серия естественных и техн. наук. – 1962. -№4. –Вып.9. –С.93-99.

[23]. Авербах, Т.Д. Изотермы растворимости $\text{Al}_2\text{SO}_4\text{-Al(OH)}_3\text{-H}_2\text{O}$ / Т.Д. Авербах, И.В. Стрежнев, Н.П. Бакина // Химическая промышленность. – 1948. - №6. –С.6-10.

[24]. Хрипин, Л.А. Изотермы растворимости $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ при 40°C / Л.А. Хрипин, Н.Н. Лепешков // Журнал неорганической химии. – 1960. –Т.5. –Вып.2. –С.481-493.

[25]. Лайнер, Ю.А. - В кн.: Материалы Всесоюзной конференции по комплексному использованию руд и концентратов. –М., 1976. Рукопись деп. ВИНТИ 16.07.76, № 4087. Деп.

[26]. Лайнер, А.П. Диаграмма растворимости с участием квасцов натрия и калия / А.П. Лайнер, Г.Л. Пустильник, А.И. Пустильник, А.И. // Журнал неорганической химии. -1969. -Вып.39. -С.951-954.

[27]. 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.

[28]. 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.

[29]. Заднеева, В.М., Фатеева, З.Г., Кабульникова, С.Л. – Научные труды Казахского политехнического института. -1971. -Т.10. -С.570-573.

[30]. Чижиков, Д.М., Лайнер, Ю.А., Мильков, Г.А. [и др.]. - В кн.: Гидрометаллургия-74: Тезисы докладов. -М.: ИМЕТ, 1974. -С.26-27.

[31]. Лайнер, Ю.А. В кн.: Всесоюзная конференция по комплексному использованию руд и концентратов: Тезисы докладов. - М.: ИМЕТ, 1975. -С.116-117.

[32]. Лайнер, Ю.А. – В кн.: Итоги науки и техники: Metallургия цветных и редких металлов. –М.: ВИНТИ, 1979. –Т.12. -80 с.

[33]. Лайнер, Ю.А. – В кн.: Цветная металлургия: Научные поиски, перспективы. – М.: Наука, 1976. –С.259-277.

[34]. Чижиков, Д.М., Исмаев, Х.Р., Китлер И.Н. - Труды Всесоюзного совещания по химии и технологии глинозёма. – Ереван: ИТИ СИХ АрмССР, 1964. –С.363-372.

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

[36]. Богачева, Л.М. Система $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-N}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ / Л.М. Богачева, Х.Р.Исмаев, Р.З. Каримов // Узбекский химический журнал. – 1972. -№5. –С.44-47.

[37]. Исмаев, 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. Исмаев, Л.М. Богачева, Р.З. Каримов // Журнал неорганической химии. - 1973. –Т.18. –Вып.11. –С.3086-3090.

[38]. Полинз, Л. Общая химия / Л. Полинз. –М.: Мир, 1974. -846 с.

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

[40]. Лайнер, Ю.А., Исмаев, Х.Р., Сутырин, Ю.Е. - В кн.: Гидрометаллургия: Автоклавное выщелачивание, сорбция, экстракция. –М.: Наука, 1976. –С.60-69.

[41]. 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 органической химии. – 1937. – Т.7(69). –Вып.18. –С.2410-2416.

[42]. Исмаев, Х.Р., Богачева, Л.М., Абдуллаев, А.Б. [и др.]. - В кн.: Гидрометаллургия полиметаллического и алюминийсодержащего сырья. – Ташкент: Фан, 1976. –С.5-29.

[43]. Богачева, Л.М., Каримов, Р.З., Нурузова М.М. – В кн.: Кислотная переработка алюминийсодержащего сырья на глинозём. –Ташкент: Фан, 1974. –

С.10-16.

[44]. Шварцман, Б.Х. Кислотные методы переработки глинозёмсодержащего сырья / Б.Х. Шварцман. – М.: Цветметинформация, 1964. - 82 с.

[45]. Пономарев, В.Д. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов / В.Д. Пономарев, В.С. Сажин, Л.П. Ни. - М.: Metallurgia, 1964.

[46]. Ни, Л.П. Щелочные гидрохимические способы переработки высококремнистых бокситов / Л.П. Ни. - Алма-Ата: Наука, 1967.

[47]. Ни, Л.П. Кинетика взаимодействия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ / Л.П. Ни, Г.Л. Перехрест, В.Д. Пономарев // Труды ИмиО АН КазССР. – 1966. - Т. XVI.

[48]. Ни, Л.П. Выщелачивание высококремнистых гидраргиллитовых бокситов безавтоклавным способом / Л.П. Ни, Э.У. Даулбаев // Бюллетень ЦИИН ЦМ. - 1967. - №1.

[49]. Ни, Л.П. Исследование процесса взаимодействия кремнезёма с высокомолекулярными алюминатными растворами / Л.П. Ни, Г.Л. Перехрест, В.Д. Пономарев // Журнал прикладной химии. - 1962. – Т. 35. – Вып. 5.

[50]. Ни, Л.П. К вопросу о растворимости алюмосиликата в алюминатных растворах / Л.П. Ни, Г.Л. Перехрест, Т.В. Соленко // Журнал прикладной химии. - 1964. – Т. 37. - Вып. 1.

[51]. Ни, Л.П. Исследование растворимости натриевого гидроалюмосиликата в алюминатных растворах / Л.П. Ни, Л.Г. Романов, Е.Ф. Осипова // Известия АН СССР. Металлы. - 1966. - Вып. 6.

[52]. Исследование натриевых гидроалюмосиликатов, полученных при различной температуре / Л.П. Ни, Л.Г. Романов, О.Б. Халяпина, В.Д. Пономарев // Известия вузов. Цветная металлургия. - 1966. - №3.

[53]. О взаимодействии в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$ / Л.П. Ни, Л.В. Бунчук, О.Б. Халяпина, В.Д. Пономарев // Журнал прикладной химии. - 1965. – Т. 38. - Вып. 2.

[54]. Ни, Л.П. Взаимодействие в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$ в

условиях гидрохимического способа при различных молекулярных отношениях $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ / Л.П. Ни, Л.В. Бунчук // Труды ИмиО АН КазССР, 1964. -Т.9.

[55]. Ни, Л.П. Взаимодействие в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от концентрации алюминатных растворов / Л.П.Ни, Л.В. Бунчук, В.Д. Пономарев // Известия вузов. Цветная металлургия. -1963. -№5.

[56]. Ни, Л.П. О методике расчёта дозировки алюмосиликатов при выщелачивании по гидрохимическому способу / Л.П.Ни // Известия АН КазССР. Серия металлургии, обогащения и огнеупоров. -1960. -Вып.1(7).

[57]. Условия образования гидроферрита и гидросиликоферрита натрия / Т.В. Соленко, Л.П. Ни, Э.У. Даулбаев, О.Б. Халяпина // Труды ИмиО АН КазССР. -1967. –Т.23.

[58]. Соленко, Т.В. Взаимодействие гидроксида железа с высокомолекулярными алюминатными растворами в присутствии оксида кальция при 90°C / Т.В.Соленко, Л.П. Ни // Труды ИмиО АН КазССР. -1965. –Т.12.

[59]. О введении гидроксида железа в щелочной среде при автоклавной обработке / Л.П.Ни, М.М. Гольдман, Л.В. Бунчук, О.Ф. Кучанская // Труды ИмиОАН КазССР. -1965. –Т.12.

[60]. Исследование гидрогранатов, образующихся в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$ / Л.П. Ни, Л.В. Бунчук, Е.А. Копылова [и др.] // Журнал неорганической химии. -1968. -№11.

[61]. Ни, Л.П. К вопросу растворимости алюмосиликата натрия в алюминатных растворах / Л.П. Ни, Г.Л. Перехрест, Т.В. Соленко // Журнал прикладной химии. – 1964. -Т.37. -№1. –С.22.

[62]. Лайнер, А.И. Производство глинозёма / А.И. Лайнер. – М.: Металлургиздат, 1961. -619 с.

[63]. Кузнецов, С.И. Физико-химические основы производства глинозёма по способу Байера / С.И. Кузнецов, В.А. Деревянкин. – М.: Металлургиздат, 1964. - 352 с.

[64]. О взаимодействии натриевых алюмосиликатов с щелочными растворами / Л.П. Ни, Л.Г. Романов, Е.Ф. Осипова, В.Д. Пономарев // Труды

Института металлургии и обогащения АН КазССР. – 1964. –Т.9. С.90.

[65]. Сборник трудов по вопросу природы алюминатных растворов // Л.: НТО цветной металлургии, 1959.

[66]. Лейтензен, М.Т. К вопросу процесса обескремнивания / М.Т. Лейтензен // Лёгкие металлы. – 1936. -№10.

[67]. Ни, Л.П. О растворимости алюмосиликата натрия в алюминатных растворах / Л.П. Ни, В.Д. Пономарев // Известия АН КазССР. Серия Горного дела, стройматериалов и металлургии. -1956. -№6.

[68]. О взаимодействии гидроокиси железа с кремнезёмом в щелочных растворах / М.М. Гольдман, Л.В. Бунчук, Л.П. Ни [и др.] // Труды Института металлургии и обогащения АН КазССР. – 1967. –Т.23.

[69]. О синтезе железистого гидрограната / Л.В. Бунчук, М.М. Гольдман, Л.П. Ни, В.Д. Пономарев // Труды Института металлургии и обогащения АН КазССР. – 1967. –Т.23.

[70]. Образование железистых гидрогранатов в алюминатных растворах / Бунчук, М.М. Гольдман, Л.П. Ни [и др.] // Труды Института металлургии и обогащения АН КазССР. – 1967. –Т.23.

[71]. О поведении гидроокиси железа в щелочной среде при автоклавной обработке / М.М. Гольдман, Л.П. Ни, Л.В. Л.В. Бунчук [и др.]// Труды Института металлургии и обогащения АН КазССР. – 1965. –Т.12.

[72]. Пономарев, В.Д. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов / В.Д. Пономарев, В.С. Сажин, Л.П. Ни. – М.: Металлургиздат, 1964. -112 с.

[73]. О взаимодействии в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 280°C / Л.П. Ни, Л.В. Бунчук, О.Б. Халяпина, В.Д. Пономарев // Журнал прикладной химии. – 1965. –Т.38. -№2.

[74]. Копылова, Е.А. К вопросу о структуре железистого гидрограната $3\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ / Е.А. Копылова, М.М. Гольдман, Л.П. Ни // Известия АН КазССР. Серия химическая. – 1968. –Вып.3.

[75]. Букетов, Е.А. Дегидратация гидроокисей металлов в щелочных

растворах / Е.А. Букетов, М.З. Угорец, К.М. Ахмедов. –Алма-Ата, 1971.

[76]. Кисилева, Е.В. Взаимодействие $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с KOH и NH_4OH в водных растворах / Е.В. Кисилева. –М.: Труды МХТИ, 1954. –Вып.18.

[77]. Ни, Л.П. Физико-химия гидрощелочных способов производства глинозёма / Л.П. Ни, Л.Г. Романов. – Алма-Ата: Наука, 1975. -351 с.

[78]. Жерновой, А.И. Ядерный магнитный резонанс в проточной жидкости / А.И. Жерновой, Г.Д. Латышев. – М.: Атомиздат, 1964. -253 с.

[79]. Пивоваров, С.П. Ядерный магнитный резонанс в движущихся образцах / С.П. Пивоваров, А.И. Поляков, Г.И. Яковлев. – Алма-Ата: Наука, 1968.

[80]. Воюцкий, С.С. Растворы высокомолекулярных соединений / С.С. Воюцкий. – Л.: Госхимиздат, 1958. -128 с.

[81]. Еремин, Н.И. Процессы и аппараты глинозёмного производства / Н.И. Еремин, А.Н. Наумчик, В.Г. Казаков. – М.: Metallurgia, 1980. – 360 с.

[82]. Щелочные гидрохимические способы в цветной металлургии / Е.А. Копылова, Л.П. Ни, Ю.Ф. Ключников, М.В. Захарова. – Алма-Ата, 1973. –Т.49. – С.18-23.

[83]. Романов, Л.Г. Разложение алюминатных растворов / Л.Г. Романов. – Алма-Ата: Наука, 1981. – 216 с.

[84]. Самойлов, О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О.Я. Самойлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 343 с.

[85]. Ергин, Ю.В. Магнитные свойства и структура растворов электролитов / Ю.В. Ергин. –М.: Наука, 1983. – 182 с.

[86]. Ни, Л.П. Комбинированные способы переработки низкокачественного алюминиевого сырья / Л.П. Ни, В.Л. Райман. – Алма-Ата: Наука, 1988. – 256 с.

[87]. Косова, Т.Б. В сборнике: Рост кристаллов в высокотемпературных водных растворах / Т.Б. Косова, Л.Н. Демьянец. – М.: Наука, 1977. –С.43-65.

[88]. Ляпунов, А.Н. Об оптимальной величине затворного отношения при декомпозиции алюминатных растворов/ А.Н. Ляпунов, Е.П. Холмогорцева // Труды ВАМИ. – 1957. -№39.

[89]. Ганеев, И.Г. К вопросу о строении и составе высокотемпературных

щелочных алюминатных растворов / И.Г. Ганеев // Журнал неорганической химии. – 1970. –Т.15. -№8.

[90]. Влияние твёрдых фаз на устойчивость алюминатных растворов. –В сб.: Гетерогенные процессы в глинозёмном производстве / Л.Г. Романов, Б.Ш. Джумабаев, Л.П. Ни [и др.]. – Алма-Ата: Наука, 1970.

[91]. Влияние твёрдых фаз на разложение алюминатных растворов. –В сб.: Теория и технология глинозёмного производства / Л.Г. Романова, Б.Ш. Джумабаев, Е.Ф. Осипова. – Алма-Ата: Наука, 1969.

[92]. Копылова, Е.А. Данные инфракрасной спектроскопии о механизме кристаллизации твёрдых фаз из щелочно-алюминатных растворов / Е.А. Копылова, Ю.А. Ключников // Журнал прикладной химии. – 1974. -№11. –С.2556-2557.

[93]. Иргалиев, Г.Б. Давление насыщенного пара высокомолекулярных алюминатных растворов / Г.Б. Иргалиев, В.З. Тарасенко, В.Д. Пономарев // Труды КазПТИ. – 1962. -№22. –С.345-358.

[94]. Волков, В.А. Коллоидная химия: Учебник для вузов / В.А. Волков / Под ред. С.В. Макарова. –М.: Лань, 2015. – 672 с.

[95]. Колесова, В.А. ИК-спектр поглощения гидроалюмината калия / В.А. Колесова // Неорганические материалы. – 1968. -№10.

[96]. Спектроскопические проявления различных форм конденсации тетраэдров AlO_4 / В.А. Колесова [и др.] / XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Реферативное сообщение. – 1975. -№9. –С.104.

[97]. Пономарев, В.Д. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов / В.Д. Пономарев, В.С. Сажин, Л.П. Ни. –М., 1964. – 105 с.

[98]. Сажин, В.С. Новые гидрохимические способы получения глинозёма / В.С. Сажин. –Киев: Наукова думка, 1979. – 208 с.

[99]. Ни, Л.П. Физикохимия гидрощелочных способов производства глинозёма / Л.П. Ни, Л.Г. Романов. – Алма-Ата: Наука, 1975. – 350 с.

[100]. Ни, Л.П. К физикохимии гидрощелочного вскрытия высококремнистого алюминиевого сырья / Л.П. Ни // Вестник АН КазССР. – 1984.

-№5. –С.28-35.

[101]. Ни, Л.П. Переработка высокожелезистых бокситов / Л.П. Ни, М.М. Гольдман, Т.В. Соленко. –М.: Metallurgy, 1979. – 248 с.

[102]. А.с. №176972 (СССР). Способ переработки алюмосиликатных руд. Опубл в Б.И., 1965, №24.

[103]. Ни, Л.П. К проблеме переработки нефелинов и высококремнистых бокситов новых месторождений / Л.П. Ни // Вестник АН КазССР. – 1989. -№2. – С.18-23.

[104]. Ни, Л.П. Безотходная комплексная переработка высококремнистых гиббситовых бокситов / Л.П. Ни // Цветные металлы. -1987. -№8. –С.45-47.

[105]. Образование гидрогранатов в шламах глинозёмного производства / О.И. Аракмян, А.А. Чистякова, Ю.И. Павлов, Л.М. Подзорнова // Цветные металлы. – 1962. -№8.

[106]. Получение стекломассы из шламов переработки нефелиновых пород / В.Д. Пономарев, Р.Л. Шустер, М.М. Гольдманов, Л.П. Ни // Стекло и керамика. – 1964. -№2. –С.11-16.

[107]. Справочник химика. –Т.2. –М.: Химия, 1964. –С.1020.

[108]. Рэмсдем, Э.Н. Начала современной химии / Э.Н. Рэмсдем. – Л.: Химия, 1989.

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

[110]. 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.

[111]. Михеев, В.И. Рентгенометрический определитель минералов / В.И. Михеев. –М.: Гос. технико-теоретическое изд-во, 1959. – 868 с.

[112]. Гиллер, Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний / Я.Л. Гиллер. – М.: Недра, 1966. – 180 с.

- [113]. Горков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.
- [114]. Миркин, Л.И. Рентгеноструктурный анализ: Справочное руководство / Л.И. Миркин. – М.: Наука, 1976. – 863 с.
- [115]. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М.: МГУ, 1976. – 232 с.
- [116]. Шварценбах, Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
- [117]. Крешков, А.Н. Основы аналитической химии / А.Н. Крешков. – М.: Химия, 1976. – Т.2. – 480 с.
- [118]. Мирзоев, Б. Термодинамический анализ процессов хлорирования минералов, входящих в состав нефелиновых сиенитов / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, Б.С. Азизов // Известия АН Республики Таджикистан. -1992. -№1. –С.64-66.
- [119]. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов. – Новосибирск: Изд-во «Наука» Сибирское отделение. – 1979. – 255 с.
- [120]. Краткий справочник физико-химических величин / Под редакцией К.П. Мищенко и А.А. Равделя. - Л.: Химия, 1974, 200 с.
- [121]. Солянокислотное разложение нефелиновых сиенитов/ Х. Сафиев, Б. Мирзоев, К. Рахимов У. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. Серия физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -1995. -№3. -С.66-68.
- [122]. Наимов, Н.А. Физико-химические аспекты сульфатизации каолиновых глин / Н.А. Наимов, Д.Р. Рузиев, Х. Сафиев // Доклады АН Республики Таджикистан. -2017. –Т.60. -№7-8. –С.356-361.
- [123]. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов месторождения Турпи ТаджССР/ Х.С. Сафиев, Б. Мирзоев, А.К. Запольский, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1989. -Т.32. -№8. -С.536-540.
- [124]. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка аргиллитов и каолиновых глин Таджикистана/ У.М. Мирсаидов, Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев. – Душанбе: Дониш, 2016. - 92 с.

[125]. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка бор- и алюмосиликатных руд Таджикистана/ У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2013. - 116 с.

[126]. Разработка технологии переработки каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Республики Таджикистан минеральными кислотами / Д.Х. Мирзоев, М.М. Худойкулов, Ш.О. Аъзамов [и др.] // Международная научная конференция «Роль молодых учёных в развитии науки, инновации и технологий», посвящ. 25-летию Государственной независимости Республики Таджикистан. -Душанбе, 2016. –С.152-155.

[127]. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка низкокачественного алюмосодержащего сырья / У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 1998. -С.11-12.

[128]. Сернокислотное разложение каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. –Т.43. -№7. -С.30-35.

[129]. Разработка технологии переработки каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана 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.

Список научных публикаций соискателя ученой степени по теме диссертации:

[1-А]. Мирзоев, Д.Х. Влияние продолжительности процесса и концентрации минеральных кислот на степень извлечения глинозёма из алюмосиликатных руд / Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, С.М. Гафорова, **Ш.О. Аъзамов** // Доклады АН Республики Таджикистан.- 2016.– Т.59.- №3-4.– С. 1124-1127.

[2-А]. Мирзоев, Д.Х. Влияние продолжительности процесса и концентрации минеральных кислот на степень извлечения глинозема из алюмосиликатных руд / Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, С.М. Гафорова, **Ш.О. Аъзамов** // Известия АН Республики Таджикистан.- 2016.- Т.59.- №3-4.– С. 146-150.

[3-А]. Мирзоев, Д.Х. Водно-солянокислотное разложение зеленых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана с предварительным спеканием с гидроксидом натрия / Д.Х. Мирзоев, **Ш.О. Аъзамов**, Ш.Д. Отаев // Доклады АН Республики Таджикистан.- 2018.- Т.61.- №5.- С. 467-469.

[4-А]. **Аъзамов, Ш.О.** Водно-сернокислотное разложение аргиллитов Зидды с предварительным спеканием с гидроксидом натрия / Ш.О. Аъзамов, Д.Х. Мирзоев, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан.- 2019.-Т.62.- №5-6.- С. 317-319.

[5-А]. Мирсаидов, У.М. Извлечение глинозема из алюмосиликатных руд Таджикистана солянокислотным разложением / У.М. Мирсаидов, Д.Х. Мирзоев, Ш.Д. Отаев, **Ш.О. Аъзамов**, Н.М. Джамолов // Известия АН Республики Таджикистан.- 2019.- № 2(175).- С. 65-70.

[6-А]. Мирзоев, Д.Х. Особенности переработки аргиллитов месторождения Зидды Таджикистана спеканием с гидроксидом натрия / Д.Х. Мирзоев, **Ш.О. Аъзамов**, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан.- 2020.- №3.- С. 38-42.

[7-А]. Мирзоев, Д.Х. Термодинамическая оценка разложения зелёных глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана соляной кислотой / Д.Х. Мирзоев, **Ш.О. Аъзамов**, Н.М. Джамолов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан.- 2020.- №3(180).- С. 171-174.

[8-А]. Мирзоев, Д.Х. Физико-химические основы сернокислотного разложения зелёных глин с предварительным спеканием с гидроксидом натрия / Д.Х. Мирзоев, **Ш.О. Аъзамов**, А.М. Каюмов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан.- 2020.- №2(179).- С. 81-88.

[9-А]. Мирзоев, Д.Х. Разработка технологии переработки каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Республики Таджикистан минеральными кислотами / Д.Х. Мирзоев, М.М. Худойкулов, **Ш.О. Аъзамов**, С.М. Гафорзода, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // Межд. науч. конф. «Роль молодых учёных в развитии науки, инноваций и технологий», посвящ. 25-летию государственной Независимости Республики Таджикистан.– Душанбе, 2016.– С. 152-155.

[10-А]. Мирзоев, Д.Х. Солянокислотное разложение каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Республики Таджикистан / Д.Х. Мирзоев, М.М. Худойкулов, **Ш.О. Аъзамов**, С.М. Гафорода, У.М. Мирсаидов // Респ. науч.-практ. конф. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан», посвящ. Дню химика и 80-летию со дня рождения д.т.н., проф., академика МИА А.В. Вахобова.– Душанбе, 2016.– С. 118-120.

[11-А]. Мирзоев, Д.Х. Хлорное и кислотное разложение алюмосиликатных руд Таджикистана / Д.Х. Мирзоев, **Ш.О. Аъзамов**, С.М. Гафорода, С.А. Бахронов, У.М. Мирсаидов // VIII Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования», посвящ. 25-летию государственной Независимости Республики Таджикистан и 60-летию Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими.- 2 часть.- Душанбе, 2016.- С. 34-35.

[12-А]. Мирзоев, Д.Х. Переработка аргиллитов месторождения Чашма-Санг минеральными кислотами / Д.Х. Мирзоев, **Ш.О. Аъзамов**, С.М. Гафорода, С.М. Бахронов, У.М. Мирсаидов // XIII Нумановские чтения «Достижения химической науки за 25 лет Государственной Независимости Республики Таджикистан», посвящ. 70- летию образования Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.- Душанбе, 2016.- С. 87-90.

[13-А]. Мирзоев, Д.Х. Выщелачивание каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Республики Таджикистан уксусной кислотой / Д.Х. Мирзоев, Ш.Д. Отаев, **Ш.О. Аъзамов**, С.М. Гафорода // Межд. науч. конф. «Роль молодых ученых в развитии науки, инноваций и технологий», посвящ. 20-летию Дня примирения Республики Таджикистан.– Душанбе, 2017.– С. 40-43.

[14-А]. Отаев, Ш.Д. Оценка процесса разложения каолиновых глин минеральными кислотами / Ш.Д. Отаев, С.М. Гафорода, **Ш.О. Аъзамов**, Д.Х. Мирзоев // Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан».-Душанбе, 2018.– С. 126-128.

[15-А]. Мирзоев, Д.Х. Оценка процесса разложения каолиновых глин минеральными кислотами и уксусной кислотой / Д.Х. Мирзоев, Ш.Д. Отаев, С.М.

Гафорзода, **Ш.О. Аъзамов** // Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан».- Душанбе, 2018.- С. 24-25.

[16-А]. Мирзоев, Д.Х. Изучение кинетики солянокислотного разложения зеленой глины месторождения Чашма-Санг с предварительным спеканием с гидроксидом натрия / Д.Х. Мирзоев, **Ш.О. Аъзамов**, Ш.Д. Отаев // IV Межд. науч. конф. «Вопросы физической и координационной химии», посвящ. памяти д.х.н., проф. Х.М. Якубова и З.Н. Юсуфова.- Душанбе, 2019.- С. 145-149.

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

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

[19-А]. Отаев, Ш.Д. Получение комплексных удобрений из аргиллитов и каолиновых глин / Ш.Д. Отаев, **Ш.О. Аъзамов**, Г.У. Бахридинова, Д.Х. Мирзоев, У.М. Мирсаидов / XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан». - 2019.- С. 27-28.

[20-А]. Мирзоев, Д.Х. Получение эфиратов хлористого алюминия из аргиллитов и каолиновых глин / Д.Х. Мирзоев, **Ш.О. Аъзамов**, Ш.Д. Отаев, О.А. Азизов, Д.Х. Джураев // XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан».- 2019.- С. 29-30.

[21-А]. Мирзоев, Д.Х. Термодинамический анализ протекающих процессов при разложении каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана уксусной кислотой / Д.Х. Мирзоев, **Ш.О. Аъзамов**, Н.М. Джамолов, Ш.Д. Отаев

// Респ. науч.-теор. конф. «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан», посвящ. 60-летию химического факультета и памяти д.х.н., проф., акад. АН РТ И.У. Нуманова.– Душанбе, 2020.– С. 295.

[22-А]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 1073. Способ получения хлористого алюминия в диэтиловом эфире / **Ш.О. Аъзамов**, Д.Х. Мирзоев, Ш.Д. Отаев, П.М. Ятимов, У.М. Мирсаидов.- Дата подачи 12.12.2018г. – Зарег. 03.04.2020г.

[23-А]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 1100. Способ переработки алюмосиликатов методом активации / **Ш.О. Аъзамов**, Д.Х. Мирзоев, Ш.Д. Отаев, А.М. Каюмов, О.А. Азизов, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов.– Дата подачи 23.04.2020г.– Зарег. 26.06.2020г.

[24-А]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 1109. Способ получения алюмогидридов металлов из алюмосиликатных руд / **Ш.О. Аъзамов**, У.М. Мирсаидов, Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, Ш.Д. Отаев, О.А. Азизов, А. Бадалов.– Дата подачи 24.04.2020г.– Зарег. 19.08.2020г.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН		ИДОРАИ ПАТЕНТӢ
ШАҲОДАТНОМА		
Шаҳрваид	Аъзамов Ш.О.	
муаллифи ихтирои	<i>Тарзи ҳосил намудани хлориди алюминия дар эфири диэтилий</i>	
Ба ихтироъ нахустипатенти	№ Т.Ҷ. 1073	дода шудааст.
Дорандаи нахустипатент	Институти кимиёи ба номи В.И. Никитини Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон	
Сарзамин	Ҷумҳурии Тоҷикистон	
Ҳаммуаллиф(он)	Мирзоев Д.Х., Отаев Ш.Д., Ятимов Н.М., Мирсаидов У.	
Аввалияти ихтироъ	12.12.2018	
Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза	12.12.2018	
Аризаи №	1801262	
Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон		
3 апрели	с. 2020	ба қайд гирифта шуд
Нахустипатент эътибор дорад аз	12 декабри	с. 2018 то 12 декабри с. 2028
Ин шаҳодатнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонуногузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад		
ДИРЕКТОР		М. Исмоилзода

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шахрванд Абзамов Ш.О.

муаллифи ихтирои
фаъолгардони

Тарзи коркарди маъданҳои алюмосиликатӣ бо усули

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 1100 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Институти химияи ба номи В.И. Никитини Академияи миллии
илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Мирзоев Д.Х., Отаев Ш.Д., Каюмов А.М., Азизов О.А.,
Мисратов Ж.А., Мирсаидов У.М.

Аввалияти ихтироъ 23.04.2020

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 23.04.2020

Аризаи № 2001429

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

26 июни с. 2020 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
этибор дорад аз 23 апрели с. 2020 то 23 апрели с. 2030

Ин шаҳодатнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку
имтиёзхое, ки барои муаллифони ихтироот бо конуңгузории
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

М. Исмоилзода



ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шахрванд Аъзамов Ш.О.

муаллифи ихтирои *Тарзи ҳосил кардани алюмогидратҳои металлҳо аз маъданҳои алюмосиликати*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № Т.Ҷ. 1109 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Агентии амнияти ядрои ва радиатсионии Академияи
миллии илмҳои Тоҷикистон

Сарзамин

Ҳаммуаллиф(он) Мирсаидов У.М., Мирзоев Д.Х., Каюмов А.М.,
Оттев Ш.Д., Азизов О.А., Бадалов А.

Аввалияти ихтироъ 24.04.2020

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 24.04.2020

Аризаи № 2001433

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

19 августи с. 2020 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент

этибор дорад аз 24 апрели с. 2020 то 24 апрели с. 2030

Ин шаҳодатнома ҳангоми амали гардонидани ҳуқуқи
имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунигузории
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, ишғол дода мешавад

ДИРЕКТОР

М. Исмоилзода

