

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

На правах рукописи

УДК 546.621



ОТАЕВ Шохрух Дилшодович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ
АРГИЛЛИТОВ И КАОЛИНОВЫХ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЯ
ЧАШМА-САНГ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
КИСЛОТНЫМИ И СПЕКАТЕЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ**

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 Ульмас Мирсаидович

Душанбе – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	6
ГЛАВА 1. ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ НИЗКОКАЧЕСТВЕННЫХ ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩИХ РУД (Литературный обзор)	10
1.1. Переработка нефелиновых сиенитов.....	10
1.2. Переработка каолиновых глин и сиаллитов.....	13
1.3. Переработка алунитовых руд.....	20
1.4. Кислотное разложение аргиллитов и каолиновых глин Таджикистана.....	23
1.5. Кислотное разложение цеолитов.....	28
1.6. Кислотное разложение бентонитовых глин.....	33
1.7. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы.....	38
ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩИХ РУД И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ РАЗЛОЖЕНИЯ РУД МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ	39
2.1. Физико-химические характеристики аргиллитов и каолиновых глин месторождений Зидды и Чашма-Санг.....	39
2.2. Методы физико-химических исследований.....	41
2.3. Термодинамическая оценка разложения каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения минеральными кислотами.....	42
2.4. Термодинамический анализ протекающих процессов при разложении каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана фосфорной кислотой.....	48
2.5. Стехиометрический расчёт фосфорной кислоты при разложении исходных алюмосодержащих руд – аргиллитов Чашма-Сангского месторождения.....	51
2.6. Стехиометрический расчет фосфорной кислоты при разложении каолиновой глины Чашма-Сангского месторождения.....	52
2.7. Методики химического анализа и расчёт материального баланса	

разложения аргиллитов и каолиновых глин.....	53
2.7.1. Расчёт материального баланса фосфорнокислотного разложения на 1 кг аргиллита Чашма-Сангского месторождения.....	55
2.7.2. Расчёт материального баланса фосфорнокислотного разложения на 1 кг каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения.....	56
2.8. Заключение по второй главе.....	57
ГЛАВА 3. КИСЛОТНЫЕ И СПЕКАТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД – АРГИЛЛИТОВ И КАОЛИНОВЫХ ГЛИН.....	58
3.1. Фосфорнокислотное разложение аргиллитов Чашма-Сангского месторождения.....	58
3.2. Кинетика фосфорнокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг Республики Таджикистан.....	64
3.3. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки аргиллитов месторождения Чашма-Санг фосфорнокислотным способом.....	68
3.4. Спекание каолиновых глин с хлоридом кальция с последующим водным и солянокислотным разложением.....	70
3.5. Изучение кинетических параметров солянокислотного разложения каолиновых глин месторождения Чашма-Санг с предварительным спеканием с хлоридом кальция.....	75
3.6. Азотнокислотное разложение каолиновых глин с предварительным спеканием с гидроксидом натрия.....	76
3.7. Изучение кинетики разложения каолиновых глин азотной кислотой с предварительным спеканием с гидроксидом натрия.....	83
3.8. Сравнительный анализ коагулирующей способности сульфата алюминия со смешанным алюможелезосодержащим коагулянтом.....	86
3.9. Заключение по третьей главе.....	91
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	98
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	100
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	116

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и необходимость проведения исследования. В настоящей работе рассмотрен вопрос переработки аргиллитов и каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана кислотными и спекательными методами с целью комплексной переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья.

Глинозёмсодержащее сырьё – нефелиновые сиениты, алуныты, каолиновые глины и др., из которых могут быть получены ценные продукты: глинозём, соли алюминия и железа, сода, поташ, строительные материалы и др.

Особое значение имеет выделение солей алюминия и железа из указанных руд. Соли алюминия и железа широко используются в различных областях промышленности, и нашли применение для очистки вод в качестве эффективного смешанного коагулянта.

В настоящее время производство глинозёма – полупродукта для получения металлического алюминия базируется в основном на бокситах, которые представляют собой глинозёмное высокосортное сырьё. При этом растущий спрос на производство алюминия, в частности, солей алюминия, которые успешно применяются для очистки воды, как коагулянты, вызывают определённые противоречия с недостаточным количеством бокситных руд в Таджикистане, в результате чего возникает необходимость в использовании других сырьевых материалов, в состав которых входит глинозём. Произошло значительное расширение сырьевой базы для алюминиевой промышленности в связи с выявлением различных видов сырья, имеющего в своём составе различные количества глинозёма. На территории Таджикистана выявлены месторождения, в составе руд которых присутствуют различные количества низкокачественных бокситов, алунытов, каолинов, глин и нефелинов.

Хотя указанные виды местного сырья имеют в своём составе низкие количества глинозёма, они являются ценным сырьём, так как в их составе присутствуют различные другие ценные компоненты. Их промышленная

переработка с целью получения глинозёма и коагулянтов представляется выгодной и вполне рациональной при их переработке с использованием комплексных методов.

Промышленные испытания прошёл и внедрён в промышленность метод спекания, в котором нефелиновые руды перерабатываются с получением целого ряда продуктов – соды, поташа, цемента и др. [1-7].

Переработка нефелиновых руд спекательными методами основана на образовании алюминатов при взаимодействии нефелиновой руды со щелочами, которые присутствуют в составе указанной руды. Поэтому для переработки нефелиновых руд спекательными методами основным реагентом используется известняк.

В литературе мало данных о переработке аргиллитов и каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения Таджикистана. Эти руды являются низкокачественными с содержанием Al_2O_3 до 35% и Fe_2O_3 – до 10%.

Поэтому изучение физико-химических основ переработки аргиллитов и каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения кислотными и спекательными методами является актуальной задачей.

Степень изученности научной проблемы. Ранее [1-3] была изучена комплексная переработка алюминийсодержащих руд, в частности, низкокачественных бокситов, алунитов, сиаллитов и каолиновых глин, в связи с тем, что, хотя эти руды являются низкокачественными, их комплексная переработка позволяет получить целый комплекс полезных продуктов. Кроме того, в работах [26, 26, 32, 37] исследованы процессы разложения алюмосодержащего сырья с использованием минеральных кислот и хлорированием, в частности, сиенитов месторождения Турпи, с определением кинетики и термодинамических процессов, протекающих при хлорировании и кислотном разложении указанных руд. Переработка аргиллитов и каолиновых глин Таджикистана разложением фосфорной и азотной кислотами с получением полезных компонентов, а также спеканием указанных руд с различными реагентами изучена недостаточно.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью исследования является переработка аргиллитов и каолиновых глин разложением фосфорной и азотной кислотами с получением полезных компонентов, а также спеканием указанных руд с CaCl_2 и NaOH с последующей водно-кислотной обработкой спека.

Объектом исследования является получение оксидов железа, алюминия и смешанного алюможелезосодержащего коагулянта фосфорно-, соляно- и азотнокислотным разложением аргиллитов и каолиновых глин месторождения Чашма-Санг, а также спеканием с натрий- и кальцийсодержащими реагентами.

Предмет исследования. Фосфорно-, соляно- и азотнокислотная переработка аргиллитов и каолиновых глин месторождения Чашма-Санг, разложение указанных руд спеканием с NaOH и CaCl_2 с целью получения из них ценных компонентов. Разработка эффективных технологических схем получения оксидов железа и алюминия.

Задачи исследования:

- исследование физико-химических характеристик исходных каолиновых глин и аргиллитов Чашма-Сангского месторождения;
- термодинамический анализ процессов, связанных с разложением алюмосиликатных руд – каолиновых глин и аргиллитов;
- изучение аргиллитов и каолиновых глин с помощью рентгенофазового и дифференциально-термического методов анализа;
- кислотные и спекательные способы разложения аргиллитов и каолиновых глин;
- изучение особенностей разложения алюмосиликатных руд спеканием с CaCl_2 и NaOH .

Методы исследования. Исходные руды – аргиллиты и каолиновые глины, продукты после их предварительного обжига при температурах от 500 до 600°C, продукты их кислотной переработки и конечные продукты изучались с помощью РФА. Также использованы комплексонометрический и весовой методы анализа (определение проводили на содержание в исследуемых рудах алюминия, железа и

кремния). Для определения щелочных металлов Na, K, Ca, Mg использовали спектральный метод и метод пламенной фотометрии с использованием оборудования ПФМ-2. Термодинамическая оценка разложения каолиновых глин минеральными кислотами, стехиометрические расчёты фосфорной кислоты при разложении аргиллитов и каолиновых глин, расчёты материальных балансов фосфорнокислотного разложения указанных руд.

Отрасль исследования относится к комплексной переработке алюмосиликатных руд Республики 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 аргиллитов и каолиновых руд Таджикистана.

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 алюмосиликатных руд – аргиллитов и каолиновых глин месторождения Чашма-Санг.

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

Научная новизна исследования:

- установлены механизмы химических процессов протекания кислотного

разложения алюмосиликатных руд (аргиллитов и каолиновых глин);

- установлены механизмы протекания процессов спекания алюмосиликатных руд с натрий- и кальцийсодержащими реагентами;
- выявлены зависимости степени извлечения полезных компонентов от концентрации кислоты, продолжительности процесса и температуры;
- проведена разработка принципиальных технологических схем по переработке алюмосиликатного сырья кислотными методами и методом спекания.

Теоретическая ценность исследования. Выявление механизмов фосфорно-, соляно- и азотнокислотного разложения и спекания с натрий- и кальцийсодержащими реагентами аргиллитов и каолиновых глин месторождения Чашма-Санг.

Практическая ценность исследования заключается в том, что на основе проведенных исследований разработана эффективная 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:

- результаты термодинамических характеристик процессов разложения алюмосодержащих руд;
- результаты ДТА и РФА алюмосиликатных руд;
- результаты кислотного и спекательного разложения низкокачественного алюминиевого сырья Таджикистана;
- разработка принципиальных технологических схем по разложению каолиновых глин и аргиллитов месторождений Республики Таджикистан.

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: Международной научной конференции «Роль молодых учёных в развитии

науки, инноваций и технологий», посвящённой 20-летию Дня примирения Республики Таджикистан (Душанбе, 2017); XIV Нумановских чтениях «Вклад молодых учёных в развитие химической науки», посвящённых Году молодёжи (Душанбе, 2017); Международной конференции «Роль молодых учёных в развитии науки, инновации и технологий» (Душанбе, 2018); Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан» (Душанбе, 2018); IV Международной научной конференции «Вопросы физической и координационной химии», посвящённой памяти докторов химических наук, профессоров Х.М. Якубова и З.Н. Юсуфова (Душанбе, 2019); XV Нумановских чтениях: «Современное состояние химической науки и использование её достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан» (Душанбе, 2019).

Опубликование результатов диссертации. По теме диссертации опубликованы 24 работ, в том числе 11 статей в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан, а также 13 тезисов в материалах международных и республиканских конференций. Получены 4 малых патента Республики Таджикистан.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из 3 глав, включает введение, литературный обзор, представляет собой рукопись, изложенную на 119 страницах компьютерного набора, включает 33 рисунка, 28 таблицы и 105 литературных источника и приложения.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ НИЗКОКАЧЕСТВЕННЫХ ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩИХ РУД

В настоящий период важное значение уделяется комплексной переработке низкокачественных алюмосодержащих руд, позволяющей максимально извлекать из указанных руд ценные компоненты [2].

Широко рассматриваются исследователями переработка таких низкокачественных глинозёмсодержащих руд, как аргиллитов, алунитов, сиаллитов, каолиновых глин, нефелиновых сиенитов и др., из которых могут быть получены глинозём, соли железа, сода, поташ, жидкое стекло и строительные материалы.

Как известно, сравнительно до недавнего времени производство глинозёма базировалось исключительно на бокситах по методу Байера.

Однако растущие потребности в солях алюминия, а также в других солях, содержащихся в составе низкокачественных глинозёмсодержащих руд, вызвали необходимость комплексной переработки этих руд.

1.1. Переработка нефелиновых сиенитов

Изучение переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикистана впервые начато У.М. Мирсаидовым, Х. Сафиевым в Институте химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан [1-5].

В работах [5-11] изучалось взаимодействие нефелиновых сиенитов и входящих в их состав минералов с хлором, в качестве восстановителей были опробованы различные соединения, с изучением протекающих при этом термодинамических и кинетических процессов.

Авторы [8-11] также изучили физико-химические свойства образующихся продуктов при хлорировании нефелиновых сиенитов. Установлены оптимальные условия хлорирования и обобщена кинетика процесса с помощью уравнения Ерофеева-Колмогорова.

В работах [12-16] авторы исследовали взаимодействие нефелиновых сиенитов и входящих в их состав минералов с кислотами (соляной и серной). Для

процесса кислотного разложения нефелиновых сиенитов проведён поиск наиболее рациональных условий разложения. Также изучен процесс переработки нефелиновых сиенитов методом предварительной механической активации, в результате чего нефелиновый сиенит активируется, затем переводится в определённых условиях в рентгеноаморфную форму, обрабатывается далее соляной кислотой, при использовании указанного метода переработки в раствор обеспечивается высокое извлечение соединений алюминия, калия и натрия, а кремнезём выпадает в качестве осадка [13, 14].

Физико-химические характеристики исходных нефелиновых сиенитов, а также свойства продуктов их разложения различными кислотами (в частности, соляной и серной) были исследованы с помощью рентгенофазового (РФА), дифференциально-термического (ДТА), силикатного и кристаллооптического способов анализа [4, 10, 12].

В работах [4, 5, 19] авторы изучили сернокислотное разложение нефелиновых сиенитов и разложение полученного в результате разложения нерастворимого остатка с помощью соляной кислоты, а также влияние на данные процессы различных физико-химических характеристик и их величин. Определено, что данный метод представляет собой двухстадийный процесс, в результате которого получены ряд ценных продуктов, в частности: хлориды железа и алюминия, сульфаты кальция, калия и натрия, полевошпатовые материалы. Кинетические параметры, вычисленные для данного процесса разложения нефелиновых сиенитов серной и соляной кислотами, удовлетворительно описываются уравнением Ротиняна-Дроздова [4, 5, 19].

Авторы [4, 5, 19] установили, что при кислотном разложении исходных нефелиновых сиенитов в разложении сначала преобладают кинетические факторы, далее, в процессе увеличения свободного кремнезёма и его геля, представляющего кремниевую кислоту, реакционная масса характеризуется в основном диффузионными факторами. Нерастворимый остаток при этом подвергается солянокислотному разложению с участием диффузионных факторов. Оптимальные параметры разложения нефелиновых сиенитов с

участием кислот (соляной и серной) определены с учётом максимального получения конечных продуктов [4, 5, 12, 15, 18].

В работах [5, 18-20] авторы изучили двухстадийные селективные методы разложения применительно к нефелиновым сиенитам, в частности, двумя кислотами – серной и соляной, азотной и соляной, азотной и азотной. В результате использования данных методов получены ценные продукты - хлориды железа и алюминия, нитраты и сульфаты кальция, калия и натрия. Оптимальные параметры разложения нефелиновых сиенитов с участием указанных кислот определены с учётом максимального получения промежуточных и конечных продуктов, а также на основании выбора оптимальных технологических режимов управления изучаемыми процессами.

Таковыми известными методами, как рентгенофазовый, дифференциально-термический, силикатный и кристаллооптический, для исходных нефелиновых сиенитов исследованы их физико-химические свойства, также изучены физико-химические свойства разложения нефелиновых руд минеральными кислотами с использованием соляной, серной и азотной кислот. Показано, что в зависимости от выбранной кислоты в первой стадии разложения происходит разложение отдельных минералов состава нефелиновых сиенитов - разложение минералов кальцита и нефелина, при этом происходит образование нитратов или сульфатов Са, Na и К. Вторая стадия кислотного разложения нефелинового сиенита проходит с разложением минералов гиббсита и биотита, происходит образование хлоридов железа и алюминия из состава исходной руды. После кислотного разложения нефелинового сиенита в раствор выпадает твёрдый остаток, в составе которого содержатся ценные продукты – кремнезём, ортоклаз, микроклин и альбит, которые широко применяются в качестве исходного сырья в производстве фаянса и фарфора [5, 12].

Х. Сафиевым и Ш.Б. Назаровым [4, 5] в процессах кислотного разложения алюмосиликатного сырья изучены кинетические параметры процессов разложения. Авторы для исследования, как исходного сырья, так и промежуточных продуктов использовали кинетическое уравнение Ротиняна-

Дроздова. Авторами вычислены энергии активации процессов, протекающих при разложении минералов, входящих в составы исходных алюминиевых руд, с минеральными кислотами (азотная, соляная и серная кислоты), определены области, в которых протекают указанные процессы.

Авторами [21-25] проведено исследование взаимодействия нефелиновых руд с хлоридом кальция при их спекании высокими температурами. Для оптимальной переработки нефелиновых сиенитов спеканием с CaCl_2 , выявлены наиболее рациональные условия данного спекания, а также изучено дальнейшее водное и кислотное разложение полученного спека и твёрдых остатков после указанного разложения [21-25].

На основе полученных кинетических данных можно сделать вывод о том, что совместное спекание нефелиновых сиенитов и хлорида кальция происходит в кинетически контролируемой области значений, что подтверждается величиной энергии активации указанного процесса, которая составила 67,87 кДж/моль, при этом для процесса разложения твёрдого остатка минеральными кислотами также вычислена энергия активации, величина которой равна 11,27 кДж/моль, то есть можно констатировать, что разложение протекает в диффузионно контролируемой области значений [21].

Химические реакции, которые протекают при спекании нефелинового сырья и хлорида кальция, а также при водном разложении полученного спека и дальнейшем кислотном разложении спека, подтверждаются методами физико-химического анализа в работах [5, 22].

1.2. Переработка каолиновых глин и сиаллитов

В работах [26-31] изучена переработка каолиновых глин и сиаллитов хлорным методом. В работах [27, 28] рассмотрено хлорное разложение сиаллитов и каолинов с участием восстановителя, определены наиболее рациональные условия протекания хлорирования: процесс необходимо проводить в течение 1-1,5 часа при $t=800^\circ\text{C}$, при этом тонкость помола сырья должна составлять не более 0,1 мм.

В работах [26-29] авторы изучили кинетику процесса обезжелезивания сиаллитов без участия восстановителя, при этом была вычислена энергия активации данного процесса, составившая значение 39,44 кДж/моль, на основании которой авторы утверждают о протекании процесса в диффузионно контролируемой области значений [26-29].

Было обнаружено, что при двухступенчатом хлорировании сиаллитов, протекающем на первой ступени без участия восстановителя и на второй ступени с включением в процесс восстановителя, из шихты извлекается максимальное количество глинозёма.

На основе полученных кинетических данных в работах [26, 29] авторы сделали вывод о том, что хлорирование обезжелезненных сиаллитов происходит в кинетически контролируемой области значений, что подтверждается величиной указанного процесса, которая составила 69,79 кДж/моль [29, 30].

В работах [26, 28] предложены принципиальные технологические схемы переработки сиаллитов и каолиновых глин с получением на первой стадии FeCl_3 и на второй стадии – AlCl_3 , а также одностадийное хлорирование в присутствии восстановителя с получением смеси хлоридов алюминия и железа для использования их в процессе очистки вод, как смешанных коагулянтов.

В [26, 31] изучено влияние различных добавок (NaCl , CaCl_2 , SCl_2) на процессы разложения сиаллитов хлорированием. Для вскрытия сиаллитовых руд определены наиболее рациональные условия разложения с получением максимальных количеств ценных конечных продуктов.

Х. Сафиев и сотр. в работах [2, 4, 32-38] исследовали разложение сиаллитов и каолиновых глин минеральными кислотами, в частности, серной и соляной кислотами. Также проведено исследование для выявления наиболее рациональных условий разложения, изучались широкие пределы рассматриваемых физико-химических параметров, в частности, t и время проведения процесса, количество и концентрация кислот. Химический состав исследуемых сиаллитов и каолиновых глин приводится в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Химический состав каолиновых глин (проба 49) и сиаллитов (пробы 25, 31, 74)

Месторождение, проявление	№ пробы	Количественный состав, мас%									
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	П.п.п.*
Миёнаду	25	57,0	1,0	20,0	6,0	1,7	0,6	2,0	1,0	1,0	10,0
Зидды	49	63,0	1,0	23,0	1,0	0,5	0,7	3,0	0,4	0,3	8,0
Акбатахт	31	49,0	1,0	27,0	10,0	0,4	0,4	2,0	0,3	1,0	10,0
Восточные Зидды	74	40,0	1,2	31,0	14,0	0,3	0,6	0,5	0,2	1,0	13,0

* - Потери при прокаливании.

Авторы работ [33-35] изучили разложение необожжённых каолиновых глин с помощью минеральных кислот (таблицы 1.2 и 1.3). На основании полученных результатов (таблицы 1.2 и 1.3) авторами сделаны выводы, что при обработке каолиновых глин в течение 2 часов 20% соляной кислотой при температурах от 20 до 80°C из руд Зиддинского месторождения и месторождения Миёнаду извлекается от 10 до 15% кремнезёма, а извлечение оксида железа колеблется в широких пределах в разных месторождениях, в частности – месторождение Миёнаду – 69-85% Fe₂O₃, Зиддинское месторождение - 19-25%. Для сиаллитовых руд Восточно-Зиддинского месторождения показано, что при обработке руд соляной кислотой с концентрацией 5-20% извлекается 57-98,9% Fe₂O₃ [33-35].

Следовательно, на основании проведённых экспериментов можно сделать вывод, что к каждой отдельно взятой руде отдельного месторождения необходим индивидуальный специфический подход, а также индивидуальные технологические факторы [4, 32-35].

Отмечается, что увеличение температуры процесса солянокислотного разложения от 60 до 98°C увеличивает степени извлечения оксидов железа и алюминия из состава руды. Полное извлечение оксида железа происходит за 30 мин при C_{HCl} = 20 мас%. Незначительное снижение извлечения оксида алюминия, происходящее при обработке руды более чем двух часов объясняется, тем, что

хлорид алюминия гидролизуеться в течение длительной обработки руды.

Таблица 1.2 – Разложение каолиновых глин Зиддинского месторождения (проба 49) соляной кислотой

№ опытов	Условия опытов				Степень извлечения, мас%	
	V _{HCl} , мл	C _{HCl} , %	T, °C	Время, мин	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	55.23	5	98	120	4.04	13.20
2	26.98	10	98	120	7.35	17.20
3	17.56	15	98	120	9.36	21.10
4	12.86	20	98	120	9.81	22.50
5	10.05	25	98	120	10.70	22.50
6	8.2	30	98	120	9.36	23.10
7	6.7	36	98	120	7.36	21.10
8	12.86	20	20	120	6.57	18.66
9	12.86	20	40	120	7.78	19.56
10	12.86	20	60	120	8.90	21.33
11	12.86	20	80	120	10.56	22.04
12	12.86	20	98	30	8.20	25.10
13	12.86	20	98	60	10.30	24.40
14	12.86	20	98	90	10.67	25.10

Разложение руды соляной кислотой с концентрацией от 20 до 36% с выделением глинозёма не показывает более высоких результатов, то есть данные концентрации соляной кислоты не являются результативными и не повышают степень извлечения глинозёма.

Таким образом, по результатам разложения каолиновых глин соляной кислотой определены наиболее оптимальные параметры для проведения процесса разложения: разложение каолиновой глины в течение 0,5 часа при t=80-98°C, концентрация HCl = 20 мас%.

Таблица 1.3 – Солянокислотное разложение сиаллитов месторождения Миёнаду (проба 25) [4, 32-35]

№ опытов	Условия опытов				Степень извлечения, мас%	
	V _{HCl} , мл	C _{HCl} , %	T, °C	Время, мин	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	54,8	5	98	120	14,01	64,20
2	29,5	10	98	120	13,10	70,66
3	18,5	15	98	120	14,30	82,59
4	14,5	20	98	120	14,01	81,22
5	10,0	25	98	120	13,89	82,59
6	8,7	30	98	120	14,01	82,59
7	7,0	36	98	120	14,01	77,09
8	14,9	20	20	120	14,00	69,32
9	14,9	20	40	120	13,30	72,42
10	14,9	20	60	120	14,20	80,50
11	115,0	20	80	120	14,30	82,55
12	15,0	20	98	30	14,00	82,50
13	15,0	20	98	60	14,30	83,00
14	15,0	20	98	90	14,10	85,55

Каолиновое сырьё трудно вскрывается в обычных условиях минеральными кислотами. Облегчить проведение данного процесса позволяет проведение дегидратирующего обжига. При предварительном обжиге (температура от 500 до 600°С) сиаллитовых и каолиновых руд извлечение Al₂O₃ увеличивается до 80-83%, увеличение температуры не вызывает увеличения извлечения Fe₂O₃. При 800-900°С наблюдается незначительное извлечение Al₂O₃ в раствор. Это объясняется образованием небольшого количества γ-Al₂O₃ и при 800°С - муллита, трудно растворимых в кислоте.

В сиаллитах, которые являются каолинсодержащим сырьём, содержатся

значительные содержания железа, что не позволяет использовать их в естественном виде при производстве фарфоровых и фаянсовых изделий. Поэтому для вскрытия сиаллитов необходима обработка их серной кислотой, что позволяет по окончании процесса получить глинозём, коагулянты и материалы для производства фарфоровых и фаянсовых изделий.

Также проведены исследования [36-38] для выявления наиболее рациональных условий разложения сиаллитов и максимального извлечения оксида алюминия, изучались широкие пределы рассматриваемых физико-химических параметров, в частности, t и время проведения процесса, количество и концентрация серной кислоты.

В работах [4, 37, 38] авторы изучили кинетику процесса разложения сиаллитов, была вычислена энергия активации данного процесса, составившая значение 29,02 кДж/моль, на основании которой авторы утверждают о протекании процесса в смешанной, близко к диффузионно контролируемой области значений.

Проведено изучение влияния размера частиц на извлечение из сиаллитовых руд Fe_2O_3 . Показано, что увеличение извлечения оксида железа протекает равномерно, что зависит от увеличения площади поверхности частиц руды, а также максимальными её контактами с HCl . Также определено, что скорость извлечения оксида железа и оксида алюминия прямо пропорциональны размерам частиц вступающей в реакцию руды, а сами процессы разложения протекают в диффузионно контролируемой области значений.

На основе проведенных исследований авторами сделан вывод о том, что рассмотренный процесс происходит в смешанной, близко к диффузионно контролируемой области значений, о чём свидетельствует величина энергии активации (29,02 кДж/моль) и выявленная зависимость степеней извлечения полезных конечных продуктов от размера частиц сиаллитовой руды [4, 37, 38].

Важным этапом в кислотных процессах переработки руд, содержащих каолиновые глины, является процесс дегидратации каолиновых глин, в результате чего происходит образование аморфного низкокристаллизованного минерала метакаолинита, его структура становится упорядоченной при увеличении

температуры процесса и при $t \rightarrow 900^\circ\text{C}$ метакаолинит переходит в минерал муллит.

Таблица 1.4 – Химический состав сиаллита и продуктов его переработки

Материал	Содержание, мас%							
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	П.п.п.
Исходный сиаллит	39,82	1,17	30,45	14,00	2,38	0,4	0,2	12,65
Шлам, полученный при обогащении сиаллита	52,2	1,10	30,43	0,80	1,80	0,2	0,2	13,69
Огарок обогащенного сиаллита, полученный при температуре 580°C в течение 60 мин	57,4	1,21	33,50	0,88	1,98	0,22	0,22	3,59
То же при 600°C	58,0	1,20	33,80	0,90	2,11	0,20	0,20	2,80
-«- при 630°C	58,1	1,20	33,81	0,90	2,15	0,21	0,21	2,50
-«- при 650°C	58,15	1,21	34,11	0,91	2,18	0,23	0,23	2,20
-«- при 700°C	58,44	1,21	34,15	0,95	2,22	0,24	0,24	1,80
-«- при 800°C	58,8	1,24	34,30	0,98	2,35	0,27	0,27	1,0
-«- при 900°C	59,3	1,25	34,56	0,96	2,50	0,30	0,30	0,09

Для сиаллитов Зиддинского месторождения был предложен способ их переработки, включающий термообработку, обработку полученного шлама кислотой. Химический состав сиаллитов и его шламов, полученных после его солянокислотного обезжелезования, приведён в таблице 1.4.

Чтобы максимально увеличить извлечение чистого оксида алюминия (глинозёма), без примесей железа, из состава шлама, авторами [35-38] изучались различные физико-химические факторы, влияющие на процесс разложения исходной сиаллитовой руды и обогащенной сиаллитовой руды.

Максимальное извлечение Al_2O_3 достигается при 600°C . Извлечение в раствор остаточного содержания Fe_2O_3 в огарке составляет 50-70%.

В результате проведённых исследований определены рациональные условия кислотного разложения огарка [35-38].

1.3. Переработка алунитовых руд

В состав алунитовой руды в основном входит минерал алунита состава $(\text{Na},\text{K})_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и ряд других минералов. В алунитовых рудах часто встречаются минералы иллит, ярозит, кварц и каолинит.

Способы переработки алунитовых руд отличаются от способов переработки нефелиновых сиенитов и каолиновых глин.

В [5, 39-41] изучены кислотные способы переработки алунитовых руд на примере месторождения Токмак Республики Таджикистан. Авторы работы [39] провели рентгенографические исследования исходных алунитовых руд указанного месторождения и выделили в составе алунитовых руд следующие минералы: алунит, иллит, кварц, ярозит, пики которых удовлетворительно видны на рентгенограмме исходной алунитовой руды (рисунок 1.1).

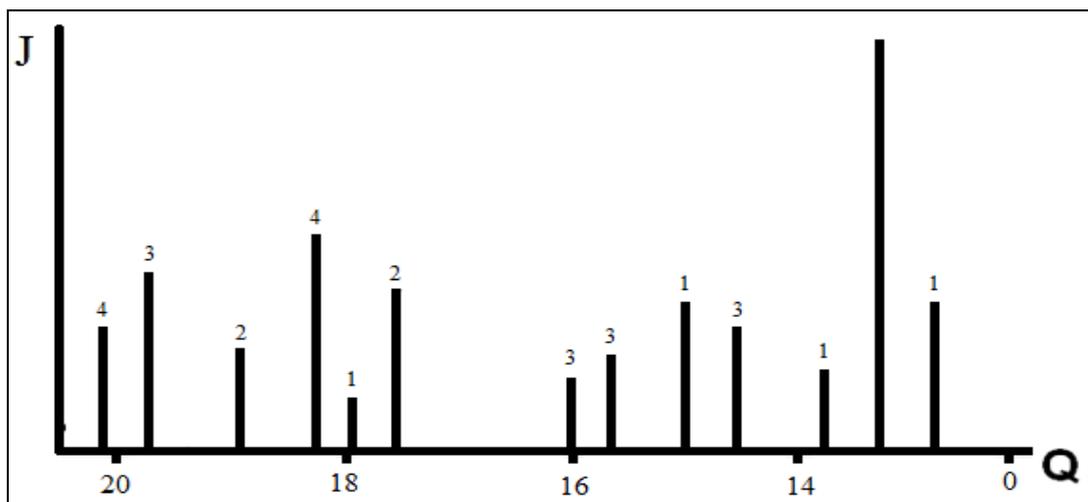


Рисунок 1.1 - Рентгенограмма алунитовой руды (исходной).

Минералы: 1 - алунит; 2 - иллит; 3 - ярозит; 4 – кварц

Для каждого из минералов алунитовой руды месторождения Токмак определены их качественные и количественные характеристики, определения проводились методами РФА (рентгенофазовый анализ) и кристаллооптическим

методом (таблица 1.5).

Авторами [42-44] изучены различные физико-химические параметры сернокислотного разложения алунитовых руд с целью выявления наиболее оптимальных параметров разложения (рисунок 1.2).

Рассмотрено влияние температуры на разложение алунитовой руды (рисунок 1.2а) с выделением из неё оксидов - Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O . Можно констатировать, что увеличение t процесса в пределах $300-500^{\circ}C$ значительно увеличивает извлечение оксидов состава алунитовой руды, в частности, при данных температурных показателях извлечение Al_2O_3 составляет при $300^{\circ}C$ - 5,1%, при $500^{\circ}C$ - 84,3%, Fe_2O_3 – соответственно, 49,8 и 88,5%, K_2O - 30,0 и 79,7%, Na_2O - 1,2 и 74,6%, то есть значительно увеличивается. Максимальное извлечение компонентов из алунитовой руды – 95-99,8% отмечено в температурном интервале от 580 до $620^{\circ}C$, время спекания при этом составляло 29 минут, тонкость помола алунитовой руды $<0,16$ мм.

Таблица 1.5 - Характеристика алунитовой руды Токмакского месторождения

Минералы	Химическая формула минерала	Содержание минерала в руде, %	Рентгеновские характеристики минералов, θ
Алунит	$(K,Na)_2[Al_6(SO_4)_4(OH)_{12}]$	15.4	3,48; 3,25; 2,98; 2,3
Иллит	$K_{\leq 1}Al_2[OH]_2\{AlSi_3O_{10}\} \cdot nH_2O$	38,0	2,56; 2,38
Ярозит	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	2,8	3,07; 2,85; 2,79; 2,28
Кварц	$\alpha-SiO_2$	38,0	3.34; 2,45; 2,23
Примеси	Fe_2S и др.	5.8	-

Было исследовано влияние времени обработки алунитовой руды на извлечение оксидов её состава (рисунок 1.2б). Как видно, обжиг алунитовой руды в течение 5 минут способствует извлечению следующих количеств оксидов, соответственно (в %): Al_2O_3 - 75; Fe_2O_3 – 84; Na_2O - 73; K_2O - 68. Максимальные степени извлечения оксидов из состава алунитовых руд составляют 92-95%, что происходит при обжиге руды в течение времени от 20 до 30 мин.

На рисунке 1.2в приведены результаты разложения алунитовых руд в зависимости от крупности частиц. Отмечается, что извлечение практически всех оксидов из состава алунитовой руды, кроме оксида железа, не значительно зависят от крупности помола руды, что можно объяснить тем, что указанные оксиды Al_2O_3 , Na_2O и K_2O присутствуют также в других минералах, так, в составе алунита находятся алюминий, калий и натрий, а железо присутствует в составе минерала ярозит.

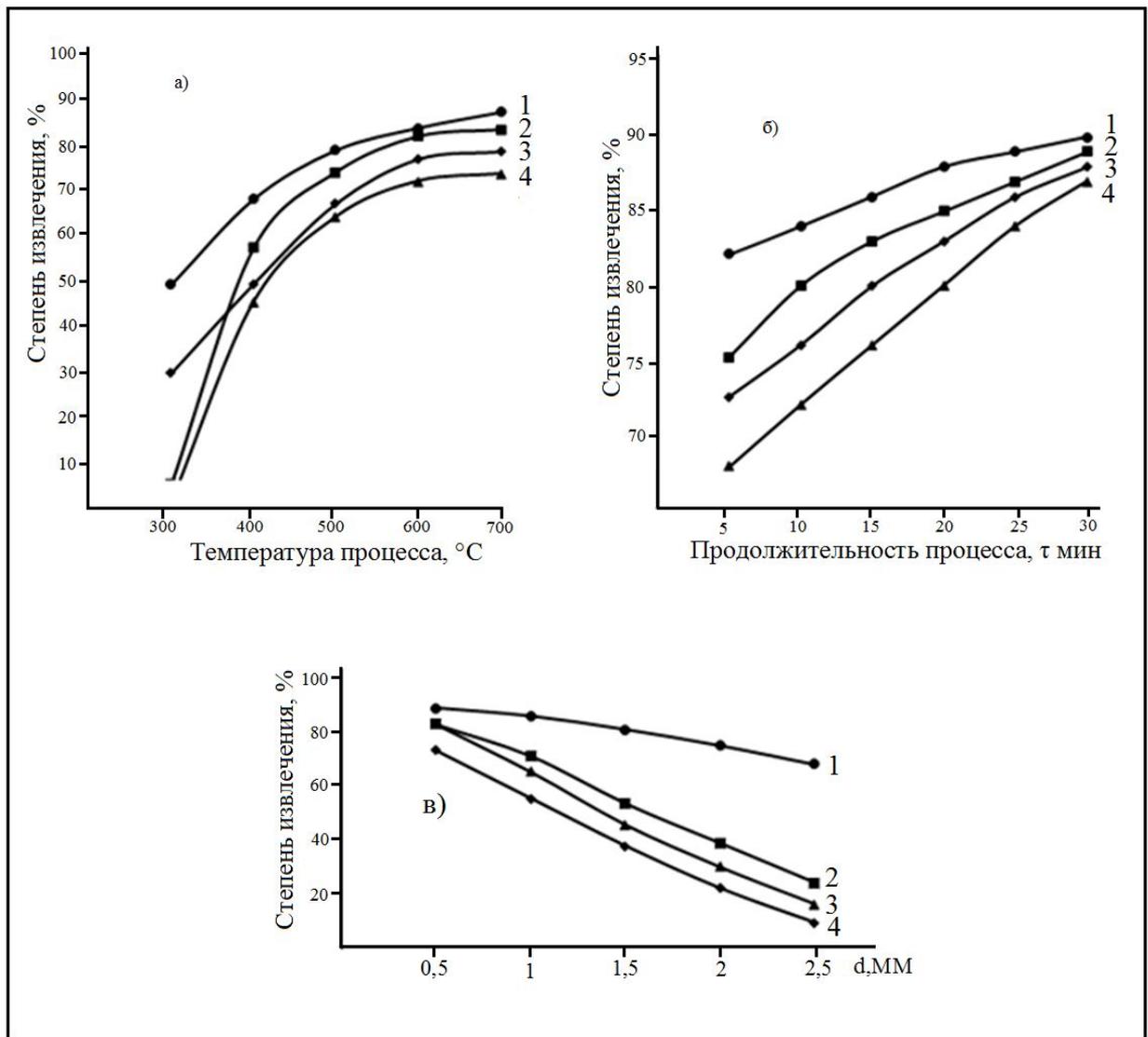


Рисунок 1.2 – Зависимость извлечения оксидов из алунитовой руды от t спекания (а), времени спекания (б) и тонкости помола руды (в): 1 - Al_2O_3 , 2 - Fe_2O_3 , 3 - Na_2O , 4 - K_2O

Показано, что при тонкости помола частиц алунитовой руды до 2,5 мм и менее извлечение основных оксидов состава руды составило: Al_2O_3 – 20%, Fe_2O_3 – 70%, Na_2O – 34% и K_2O – 10%. Однако при тонкости помола алунитовой руды <0,3 мм извлечение основных оксидов из руды увеличивается. При исследовании данного физико-химического параметра (тонкость помола) постоянными оставались факторы: температура – 580°C и продолжительность процесса спекания - 20 мин [39, 42-45].

Авторы [5, 40, 41] изучили кинетику обжига и разложения алунитовых руд, была вычислена энергия активации данного процесса, проведено построение кинетических кривых, на основании которых авторы утверждают о протекании процесса в кинетически контролируемой области значений.

1.4. Кислотное разложение аргиллитов и каолиновых глин Таджикистана

Многими авторами изучены процессы сернокислотного разложения каолинов и аргиллитов [45-51]. Определены извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Перед проведением исследований указанные руды были предварительно подвергнуты термической обработке. Изучалось влияние таких физико-химических параметров, как t разложения руд, время разложения и концентрация H_2SO_4 . Рассматривались аргиллитовые руды двух месторождений – Зиддинского и Чашма-Санг. Результаты приводятся на рисунках 1.3 и 1.4.

Отмечается, что увеличение t процесса разложения аргиллитовых руд в пределах 20-98°C (рисунки 1.3а и 1.4а) вызывает значительное увеличение степени извлечения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 , достигая максимумов для Зиддинского месторождения: Al_2O_3 - 56%, Fe_2O_3 - 92%; для Чашма-Сангского месторождения аргиллитовых руд, при 98°C извлечение достигло максимальных значений и составило: Al_2O_3 – 95% и Fe_2O_3 - 63%.

Так как реакции аргиллитовых руд с серной кислотой протекают экзотермически, то при температурах от 20 до 40°C смеси аргиллитовая руда – серная кислота охлаждали, а при температурах от 60 до 98°C подвергали дополнительному нагреву.

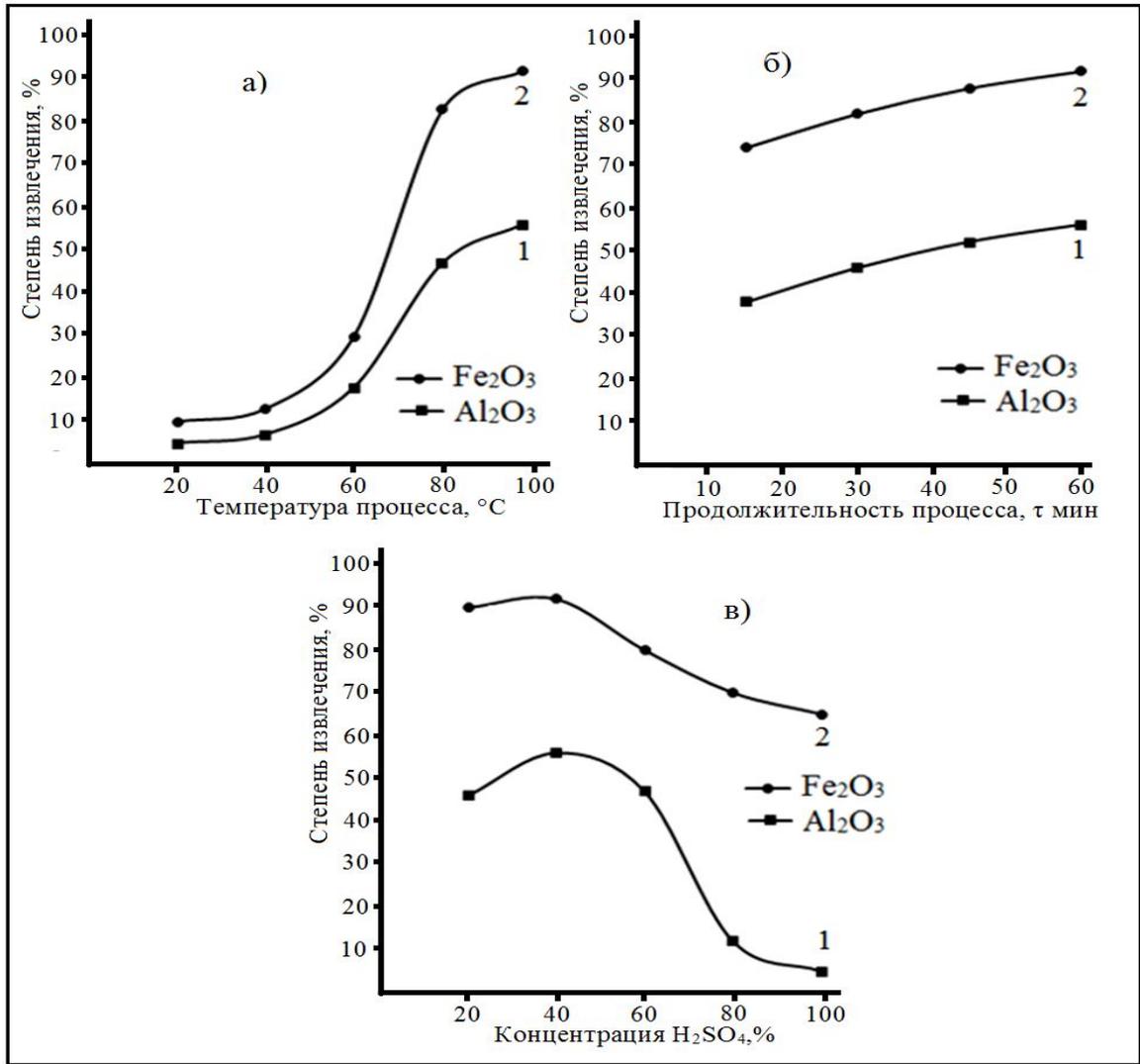


Рисунок 1.3 - Зависимость извлечения оксидов Al₂O₃ (1) и Fe₂O₃ (2) от: t разложения (а), времени разложения (б) и концентрации кислоты (в) при сернокислотном разложении аргиллитовых руд Зиддинского месторождения

На рисунках 1.3б и 1.4б приводятся результаты изучения влияния длительности сернокислотного разложения аргиллитовой руды на извлечение основных оксидов из состава изучаемой руды. Изучение проводили в интервале времени от 15 минут до 1 часа.

Как видно из рисунков 1.3б и 1.4б, оптимальная температура процесса – 98°C, и при максимальном времени разложения (1 час) из аргиллитовой руды Зиддинского месторождения извлекаются следующие количества оксидов: Al₂O₃ – 43-56%, Fe₂O₃ – 88-92%, из аргиллитовой руды Чашма-Сангского месторождения: Al₂O₃ – 58-63%, Fe₂O₃ – 88-95%.

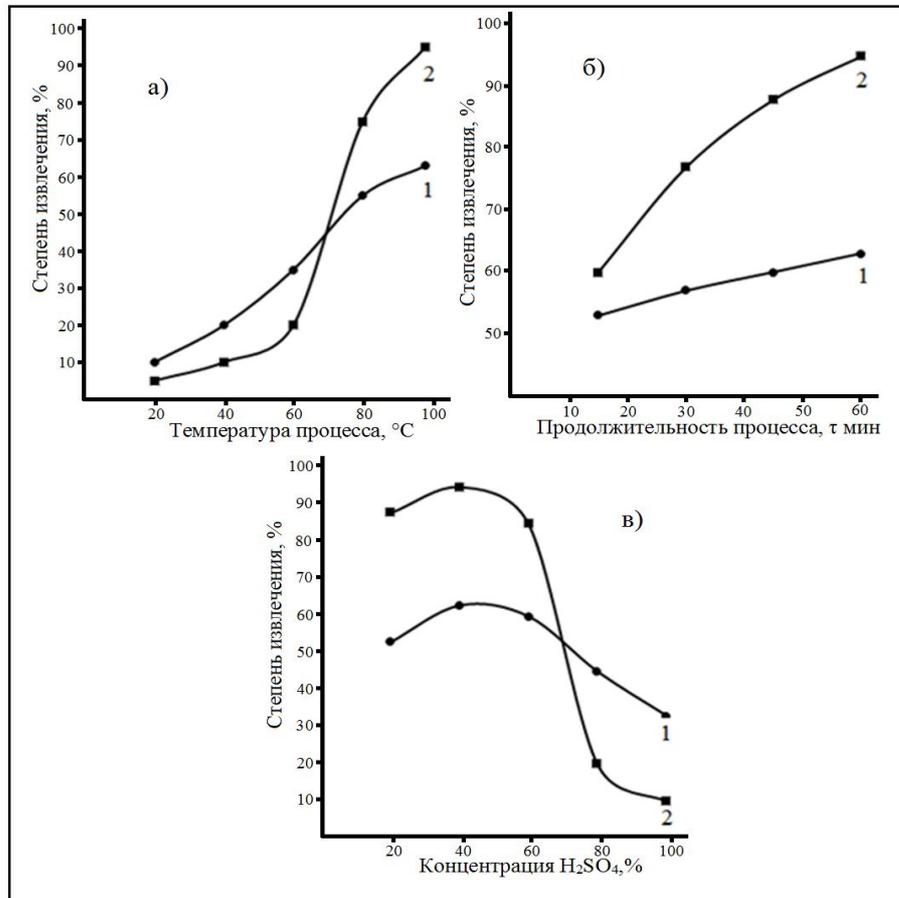


Рисунок 1.4 - Зависимость извлечения оксидов Al_2O_3 (1) и Fe_2O_3 (2) от: t разложения (а), времени разложения (б) и концентрации кислоты (в) при сернокислотном разложении аргиллитовых руд Чашма-Сангского месторождения

Авторы в исследованиях увеличивали время разложения аргиллитовых руд, однако при этом не отмечалось увеличение извлечения оксидов из состава руды. Таким образом, для разложения аргиллитовых руд с оптимальными выходами входящих в их состав оксидов рекомендовано обработку проводить в течение 1 часа. Увеличение времени обработки свыше 1 часа не увеличивает количество выделившихся оксидов.

Изучено также влияние H_2SO_4 и её концентрации на извлечение из аргиллитовой руды оксидов. Концентрацию серной кислоты варьировали в широких пределах, а именно – 20-96,5%. При исследовании данного физико-химического параметра (концентрация серной кислоты) постоянными оставались факторы: $t=98^\circ\text{C}$; время разложения руды – 1 час.

На рисунках 1.3в и 1.4в приводятся графики сравнения зависимости извлечения оксидов железа и алюминия из аргиллитовых руд месторождений Таджикистана. Для аргиллитовых руд Зиддинского месторождения (рисунок 1.3в) показано, что увеличение концентрации серной кислоты в пределах 20-40% вызывает определённое увеличение извлечения рассматриваемых компонентов из состава руды. При указанной концентрации серной кислоты из состава аргиллитовой руды извлекается максимально Al_2O_3 - 46-56%, Fe_2O_3 - 90-92%, для аргиллитовых руд Чашма-Сангского месторождения отмечаются следующие зависимости извлечения оксидов алюминия и железа из состава руды (рисунок 1.4в): с увеличением концентрации серной кислоты в пределах 20-60% извлечение оксида алюминия составляет в пределеблах от 88 до 95%, оксида железа – от 58 до 63%.

Авторы отметили, что увеличение концентрации серной кислоты выше рассмотренных значений вызывает не увеличение степени извлечения компонентов, а их снижение, данную закономерность авторы объясняют тем, что соотношение жидкой (Ж) и твёрдой (Т) также снижается, в полученной пульпе происходит заметное увеличение вязкости, при одновременном снижении скорости диффузионного переноса, когда из кислоты переносятся ионы водорода для их присоединения к неразложившимся частицам аргиллитовой руды.

Кроме того, в исследованиях, посвящённых влиянию физико-химических факторов на извлечение ценных компонентов из аргиллитовых руд, было рассмотрено влияние на процесс извлечения тонкости помола руды. Для этого проводилось фракционное разделение руды после её помола. Авторы отмечают, что максимальное извлечение ценных компонентов из размолотой предварительно руды происходит при тонкости помола частиц руды $<0,1$ мм.

Для глин месторождения Чашма-Санг (каолиновой и зелёной глин) авторы определили их химико-минералогические составы. Кроме того, указанные глины подверглись сернокислотной переработке с целью получения из них полезных материалов. Отмечается, что обжиг каолиновой глины в течение 1 часа при $t=500^\circ\text{C}$ и последующем её разложении серной кислотой (в течение 1 часа при

$t=98^{\circ}\text{C}$, концентрация серной кислоты 40%) достигаются следующие извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 – 28 и 35%, соответственно. Из зелёной глины при указанных условиях извлекаются, соответственно, Al_2O_3 и Fe_2O_3 – 35 и 60%.

Следовательно, авторы работ [45, 46, 66] сделали выводы, что для аргиллитовых руд Зиддинского и Чашма-Сангского месторождений оптимальными условиями разложения с получением максимальных количеств полезных материалов являются следующие условия: температура обжига от 500 до 600°C в течение 1 часа; кислотное разложение при температуре $90-98^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа; концентрация серной кислоты в пределах от 40 до 60% не более, тонкость помола аргиллитовой руды $<0,1$ мм.

Для аргиллитовых руд Зиддинского месторождения проводилось также изучение кинетических процессов при разложении указанных руд. Определены энергии активации указанных процессов и показано, что для Al_2O_3 данная величина равна $39,6$ кДж/моль, а для Fe_2O_3 равна $45,7$ кДж/моль. Проведено построение кинетических кривых для указанных процессов, на основании которых выявлено протекание процесса в смешанной области значений [49, 51].

Проводилось также исследование кинетических процессов, протекающих при сернокислотном разложении аргиллитовых руд Чашма-Сангского месторождения. Определены энергии активации указанных процессов и показано, что для Al_2O_3 данная величина равна $49,0$ кДж/моль, а для Fe_2O_3 равна $33,7$ кДж/моль. Проведено построение кинетических кривых для указанных процессов, на основании которых выявлено протекание процесса в смешанной (ближе к кинетической) области значений.

На основании проведённых исследований авторами [50] с использованием аргиллитовых и каолиновых руд месторождений Таджикистана проведена разработка принципиальной технологической схемы переработки, которая включает переработку указанных руд серной кислотой с получением ряда полезных материалов. Данная схема состоит из следующих стадий : размол руд на мельнице; отсеивание на ситах частиц с диаметрами не более $0,1$ мм; обжиг при $t=500-600^{\circ}\text{C}$; разложение с использованием серной кислоты; разделение

полученной пульпы на фазы; получение полезных материалов.

В работах [52-56] авторы исследовали разложение аргиллитовых руд и каолиновых глин Зиддинского и Чашма-Сангского месторождений с использованием соляной и азотной кислот с определением оптимальных параметров процесса разложения для выделения максимальных количеств полезных материалов. Проведена разработка принципиальной технологической схемы переработки указанных руд, которая включает переработку указанных руд соляной кислотой с получением ряда полезных материалов (рисунок 1.5).

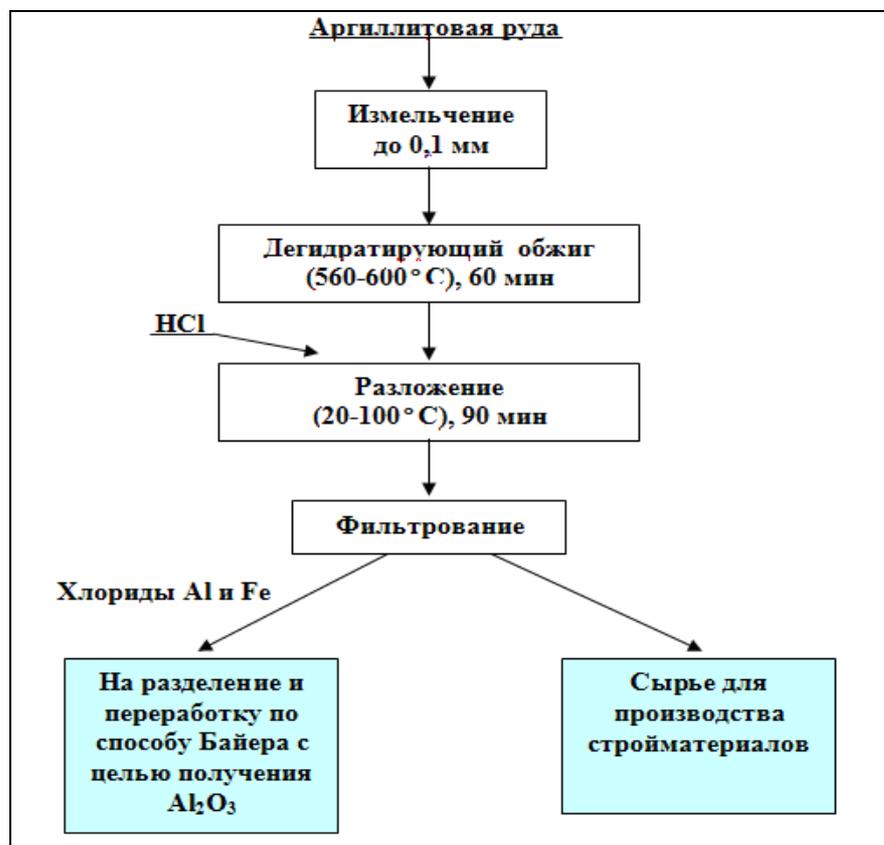


Рисунок 1.5 – Схематическая технологическая схема по комплексной переработке аргиллитовых руд Чашма-Сангского месторождения солянокислотным способом

1.5. Кислотное разложение цеолитов

Авторами работ [57-59] проводилось изучение разложения цеолитов месторождений Таджикистана с использованием минеральных кислот. Химический состав цеолитовых руд приводится в таблице 1.6. Кроме того, авторы

посвятили цикл работ изучению влияния различных физико-химических параметров на разложение цеолитовых руд. При этом авторами были рассмотрены такие параметры, как температура процесса разложения, время разложения, дозирование и концентрация HCl, которые авторы варьировали в широких пределах.

Изучение зависимости извлечения полезных компонентов из цеолитовых руд приводится в виде графика на рисунке 1.6. Авторы изучали такие показатели, как температура процесса разложения, время разложения, концентрация соляной кислоты и тонкость помола цеолитовой руды.

Таблица 1.6 - Химический состав цеолитовых руд (проба 1-3)

Наименование породы	№ пробы	Содержание элементов, мас%									
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	п.п.п.*
Туфы андезитов	1	58,3	0,75	17,93	4,70	1,62	3,6	1,07	4,66	0,11	3,52
	2	58,42	0,72	18,17	4,71	1,65	9,59	1,08	4,65	0,10	3,49
	3	58,78	0,69	17,89	4,69	1,59	3,65	1,09	4,64	0,12	3,56
* потери при прокаливании.											

Отмечается, что в температурном интервале от 20 до 80°C при солянокислотной обработке цеолитовой руды (концентрация HCl=20%) в течение 2 часов извлечение оксидов алюминия и железа составляет: Al₂O₃ – от 62 до 65%, Fe₂O₃ – от 18 до 35% (рисунок 1.6а). Отмечается, что при увеличении температуры разложения цеолитовой руды свыше 85°C происходит монотонное замедление извлечения рассматриваемых оксидов из состава руды, что авторы объясняют тем, что при увеличении температуры процесса свыше 85°C соляная

кислота частично испаряется и её концентрация снижается, а также происходит адсорбция частиц цеолитовой руды.

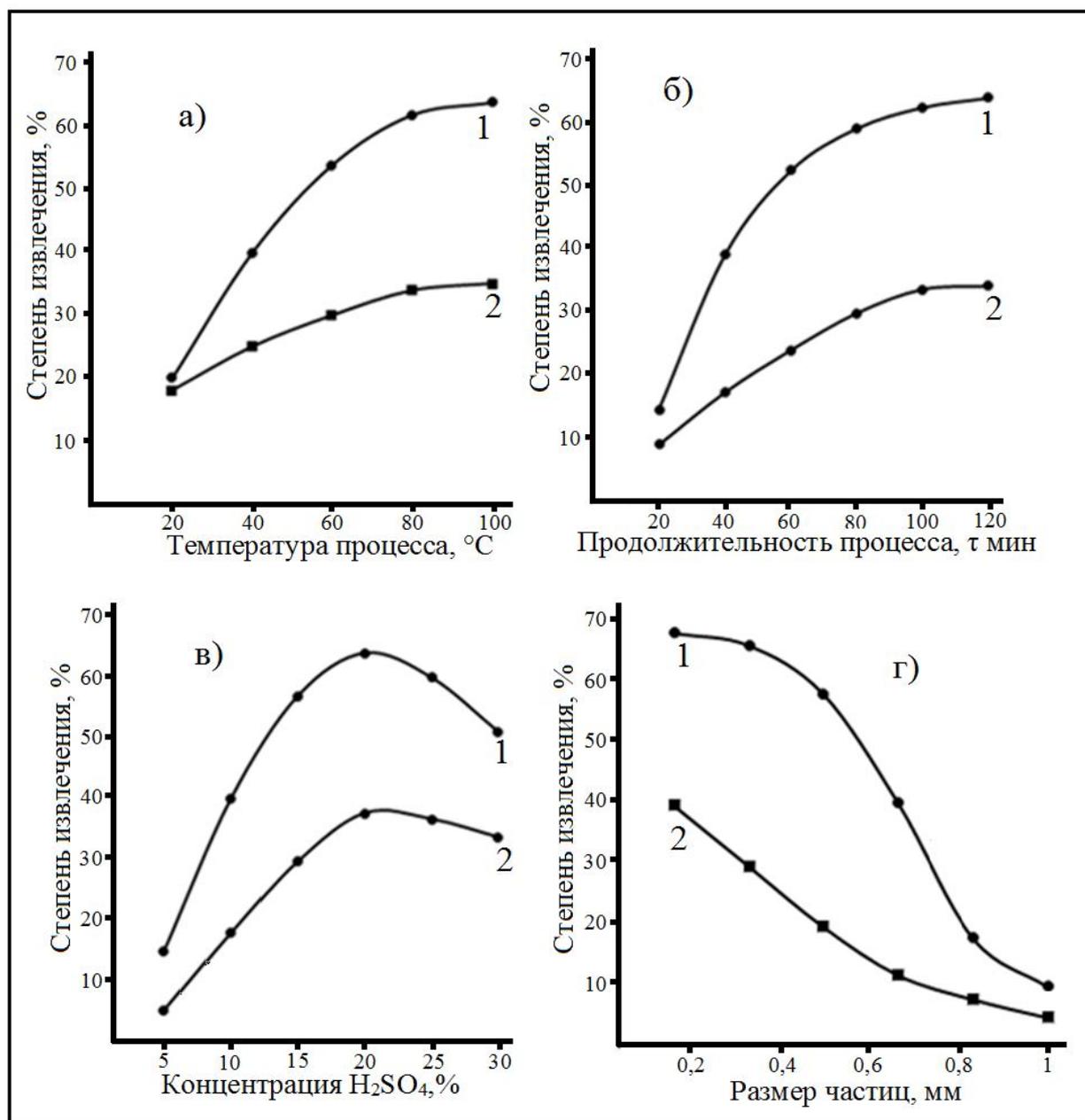


Рисунок 1.6 - Зависимость извлечения оксидов из цеолитовой руды от t разложения а); времени разложения б); концентрации HCl в) и тонкости помола г). 1 – Fe₂O₃, 2 - Al₂O₃

На рисунке 1.6б приводятся результаты изучения влияния времени солянокислотного разложения цеолитовой руды на извлечение полезных материалов, в частности, оксидов алюминия и железа. Авторы варьировали данный показатель в пределах 10 минут – 2 часа. Показано, что при 10-минутной

обработке цеолитовой руды HCl происходит извлечение 8,7% оксида алюминия и 2,1% оксида железа. При увеличении времени обработки цеолитовой руды данные показатели значительно увеличиваются, достигая максимальных значений при времени обработки руды 2 часа, и извлечение при этом составляет: Al_2O_3 67,8%, Fe_2O_3 32,1%. Авторы варьировали пределы времени обработки руды более двух часов, однако это не способствовало увеличению степени извлечения оксидов из состава цеолитовой руды, то есть для максимального извлечения оксидов из состава руды достаточно обрабатывать цеолитовую руду в течение двух часов.

На рисунке 1.6в авторами приводятся результаты изучения влияния концентрации соляной кислоты на извлечение из цеолитовой руды оксидов. Концентрация соляной кислоты в опытах варьировалась в пределах 5-35%. Показано, что минимальные концентрации оксидов отмечаются при концентрации кислоты 5%, составляющие: Al_2O_3 - 14,5%, Fe_2O_3 - 9%, при повышении концентрации соляной кислоты до 20% происходит значительное увеличение извлечения оксидов алюминия и железа, которые составляют: Al_2O_3 - 64%, Fe_2O_3 - 43%.

Максимальное извлечение из цеолитовых руд оксидов алюминия и железа отмечается при следующих условиях: время разложения руды 2 часа, концентрация HCl равна 20%. Как отмечается, при дальнейшем увеличении времени разложения и концентрации кислоты не происходит увеличения извлечения полезных материалов из состава цеолитовой руды, так как при этих параметрах происходит гидролиз хлоридов алюминия и хлоридов железа и снижение свободных ионов железа и алюминия.

На рисунке 1.6г показаны результаты изучения влияния тонкости помола цеолитовых руд на извлечение из их состава оксидов алюминия и железа. Показано, что чем тоньше помол руды, тем лучше проходит извлечение оксидов. Так как авторы исследовали интервал частиц руды в пределах от 1,0 до 0,1 мм, то видно, что наиболее подходящим размером частиц руды являются частицы размерами 0,1 мм.

Таким образом, авторы исследовали солянокислотное разложение цеолитовых руд и предложили наиболее рациональные условия для данного разложения. Процесс разложения необходимо проводить в течение 2 часов при температуре от 60 до 70°C; при этом концентрация соляной кислоты для процесса необходима в пределах около 20%.

В работе [59] авторы также изучили протекание сернокислотного разложения цеолитовых руд и выявили оптимальные параметры, при которых достигается максимальное извлечение из состава цеолитовых руд оксидов алюминия и железа. Процесс разложения необходимо проводить в течение 100 минут при температуре 80°C, при этом концентрация серной кислоты для процесса необходима в пределах около 60%. При этих условиях достигается максимальное извлечение оксидов, составившее: Al_2O_3 – 97%, Fe_2O_3 – 65%.

Проводилось также исследование кинетических процессов, протекающих при солянокислотном разложении цеолитовых руд. Определена энергия активации указанного процесса, величина которой равна 42,4 кДж/моль. Проведено построение кинетических кривых для указанного процесса, на основании которых выявлено протекание процесса в диффузионно контролируемой области значений [58].

В работе [60] авторы исследовали продукты, полученные в результате кислотного разложения цеолитовых руд на предмет их коагулирующих характеристик. Изучение показало положительные результаты по сорбционным и коагулирующим характеристикам, которые проявили растворы солей с содержанием алюминия и железа. Также показано, что растворы железо- и алюмосодержащих солей после переработки цеолитовых руд значительно снижают высокие мутности воды.

По результатам исследований [57, 59] авторы провели разработку принципиальной технологической схемы по переработке цеолитовых руд (рисунок 1.7). Данная схема включает несколько стадий, в частности: подача измельчённой руды; смешивание руды с кислотой; разложение кислотой руды; центрифугирование пульпы; отделение геля; получение коагулянтов и других

полезных продуктов (рисунок 1.7).

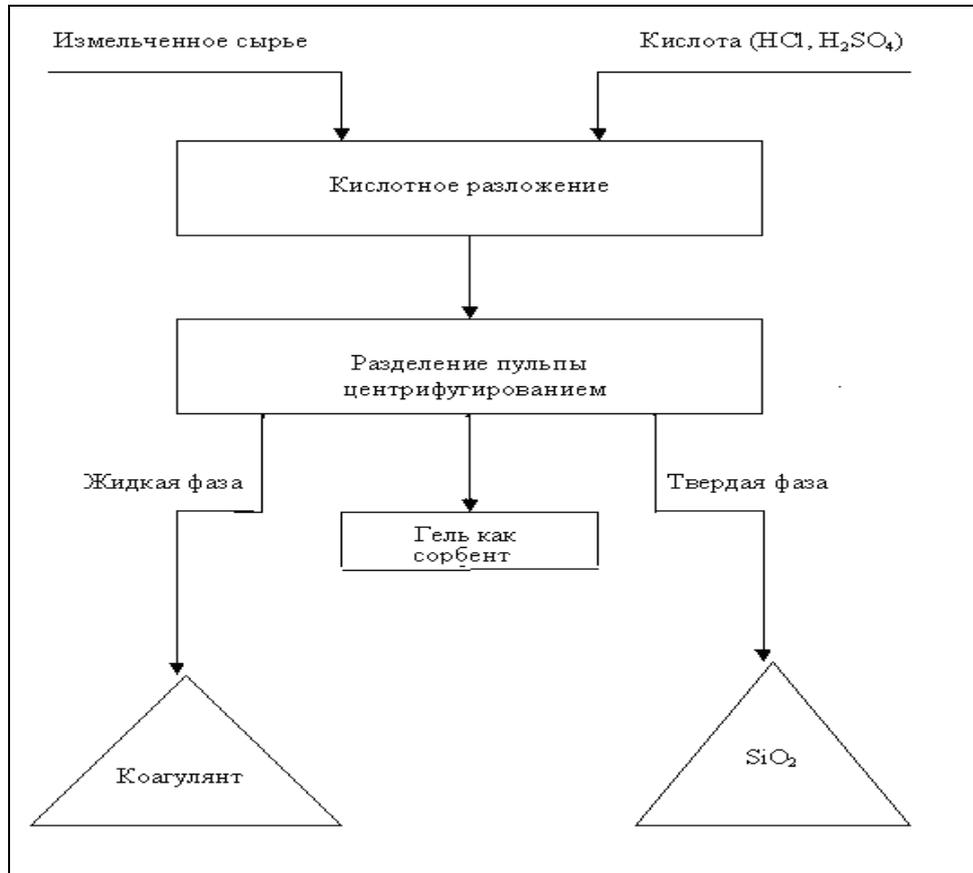


Рисунок 1.7 – Схематическая технологическая схема для комплексной переработки цеолитового сырья кислотным методом

1.6. Кислотное разложение бентонитовых глин

В работах [61-64] изучены физико-химические основы переработки бентонитовых глин месторождения Шаршар Таджикистана и разработаны технологии получения смешанных коагулянтов, сорбентов для очистки вод.

В таблице 1.7 приводятся результаты изучения химико-минералогических характеристик бентонитовых глин месторождения Шаршар Таджикистана.

Изучение зависимости извлечения полезных компонентов из бентонитовых руд приводится в виде графиков на рисунках 1.8 и 1.9. Авторы изучали такие показатели, как температура процесса разложения, время разложения, концентрация соляной кислоты и её дозировка.

Отмечается, что в температурном интервале от 40 до 98°C при солянокислотной обработке бентонитовой руды происходит значительное

увеличение извлечения оксидов по сравнению с температурным интервалом 20-40°C (рисунок 1.8а). Отмечается, что при увеличении температуры разложения бентонитовой руды свыше 90°C (при $t=90-95^\circ\text{C}$) оксиды из руды извлекаются максимально, составляя следующие значения: Al_2O_3 - 93,8%, Fe_2O_3 – 84,8%.

Таблица 1.7 – Химические и минералогические характеристики бентонитовой руды месторождения Шаршар

Химический состав, мас%											
Si	Ti	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	P	H ₂ O	SO ₂	П.п.п.
28,3	2,4	7,9	2,9	1,1	0,02	0,17	1,90	0,02	5,80	0,20	12,50
Минералогический состав, мас%											
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	P ₂ O ₅	
61,0	0,70	14,0	4,1	0,3	2,3	0,9	0,8	2,3	5,8	0,1	

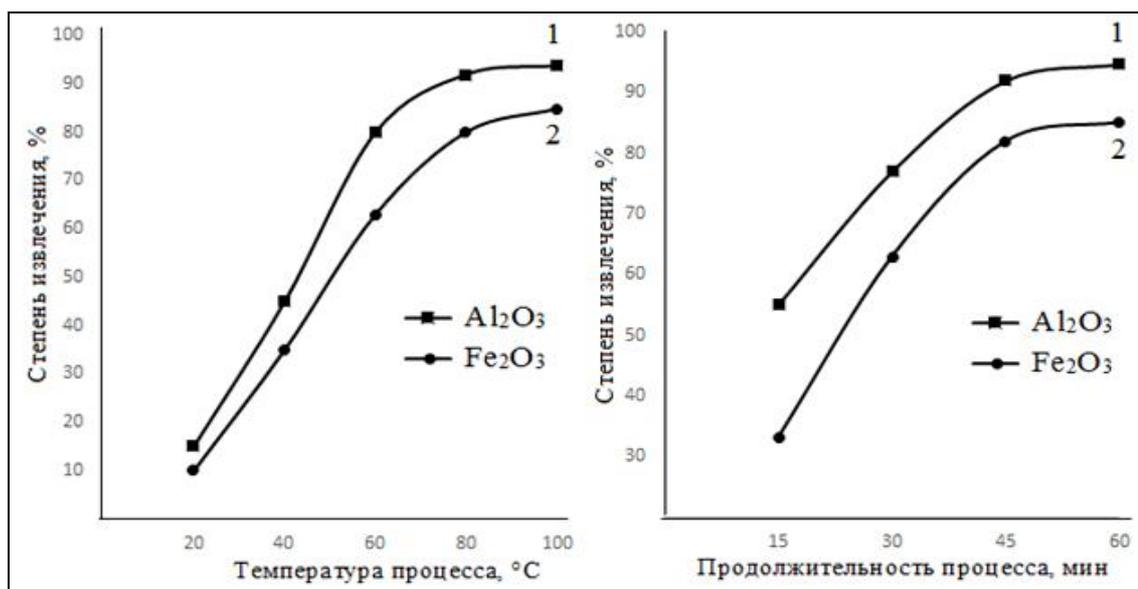


Рисунок 1.8 - Зависимость извлечения оксидов из бентонитового сырья от t процесса (а) и времени разложения (б). 1 – Al_2O_3 ; 2 – Fe_2O_3

На рисунке 1.8б приводятся результаты изучения влияния длительности солянокислотного разложения бентонитовых руд на извлечение основных оксидов из состава изучаемой руды. Изучение проводили в интервале времени от

15 минут до 1 часа, кислоту с концентрацией 20% дозировали из стехиометрического расчёта 100%. Как видно из рисунка 1.8б, в интервале времени 15 минут отмечены следующие извлечения оксидов алюминия и железа – 57,1 и 33,2%, соответственно. При увеличении времени обработки бентонитовой руды до 1 часа наблюдается значительное увеличение извлекаемых из состава бентонитовой руды оксидов алюминия и железа, которые составили, соответственно, 94,7 и 85,1%.

На рисунке 1.9а приводятся результаты изучения влияния концентрации соляной кислоты в процессе разложения бентонитовых для извлечения основных оксидов из состава изучаемой руды. Изучение проводили при неизменных факторах – $t=95^{\circ}\text{C}$, время разложения бентонитовой руды – 1 час, дозировка HCl – 100%. Как видно из рисунка 1.9а, концентрация кислоты оказывает значительное влияние на извлечение оксидов из бентонитовых глин. Концентрацию кислоты в опытах варьировали в пределах от 5 до 25%. При минимальных концентрациях HCl извлечение Al_2O_3 составило 59,4%, при увеличении концентрации HCl до 20% извлечение значительно увеличилось и составило 91,8%. Такая же картина наблюдалась и при извлечении Fe_2O_3 . При минимальных концентрациях HCl извлечение Fe_2O_3 составило 45,1%, при увеличении концентрации HCl до 20% извлечение значительно увеличилось и составило 83,5%.

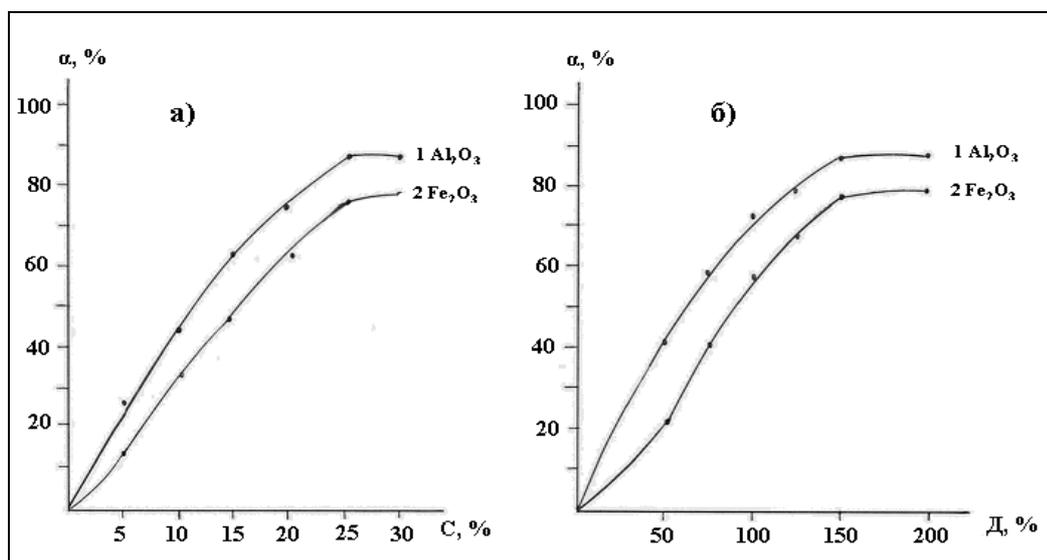


Рисунок 1.9 - Зависимость извлечения оксидов из бентонитового сырья от концентрации соляной кислоты (а) и её дозировки (б). 1 – Al_2O_3 ; 2 – Fe_2O_3

На рисунке 1.9б приводятся результаты изучения влияния дозирования соляной кислоты в процессе разложения бентонитовых для извлечения основных оксидов из состава изучаемой руды. Изучение проводили в широких пределах изменения дозировки соляной кислоты от 25 до 100%. Как видно из рисунка 1.9б, дозировка кислоты оказывает значительное влияние на извлечение оксидов из бентонитовых глин. При минимальных дозированиях HCl извлечение Al_2O_3 составило 54,1%, при увеличении дозировки HCl до 100% извлечение значительно увеличилось и составило 93,1%. Такая же картина наблюдалась и при извлечении Fe_2O_3 . При минимальных дозировках HCl извлечение Fe_2O_3 составило 39,7%, при увеличении дозирования HCl до 100% извлечение значительно увеличилось и составило 83,8%.

Затем авторы [61-64] получали солянокислотную пульпу, которую фильтровали с получением жидкой и твёрдой фаз. В жидкой фазе содержались хлориды железа и алюминия, в твёрдой – кремнезём (SiO_2).

В работе [64] проведено изучение сернокислотного разложения бентонитовых глин с нахождением наиболее рациональных параметров проведения разложения указанных глин.

Следовательно, можно констатировать, что для бентонитовых глин месторождения Шаршар Таджикистана проведены комплексные исследования по взаимодействию их с минеральными кислотами с целью получения полезных материалов. Для кислотного разложения указанных глин определены оптимальные параметры разложения, в результате чего одним из ценных конечных продуктов является смешанный алюможелезистый коагулянт.

Проводилось также исследование кинетических процессов, протекающих при получении из бентонитов алюможелезистых коагулянтов. Для получения основных компонентов - Al_2O_3 и Fe_2O_3 из указанных глин проводилось определение энергии активации указанных процессов получения оксидов, с построением кинетических кривых для указанных процессов, на основании которых выявлено протекание процессов в кинетически- и диффузионно контролируемых областях значений [61].

Авторы [62] изучили для полученных в работе [61] алюможелезистых коагулянтов их способности к адсорбции и коагулированию. На основании проведённых исследований показано превосходство характеристики полученных алюможелезистых коагулянтов по сравнению с коагулирующими характеристиками сернокислого алюминия.

Основные характеристики и свойства, как исходных бентонитов, так и продуктов их соляно- или сернокислотной переработки изучались методами РФА, ДТА и другими методами.

По результатам исследования бентонитовых глин проведена разработка принципиальной технологической схемы с получением конечных продуктов – смешанных коагулянтов, которая приводится на рисунке 1.10.

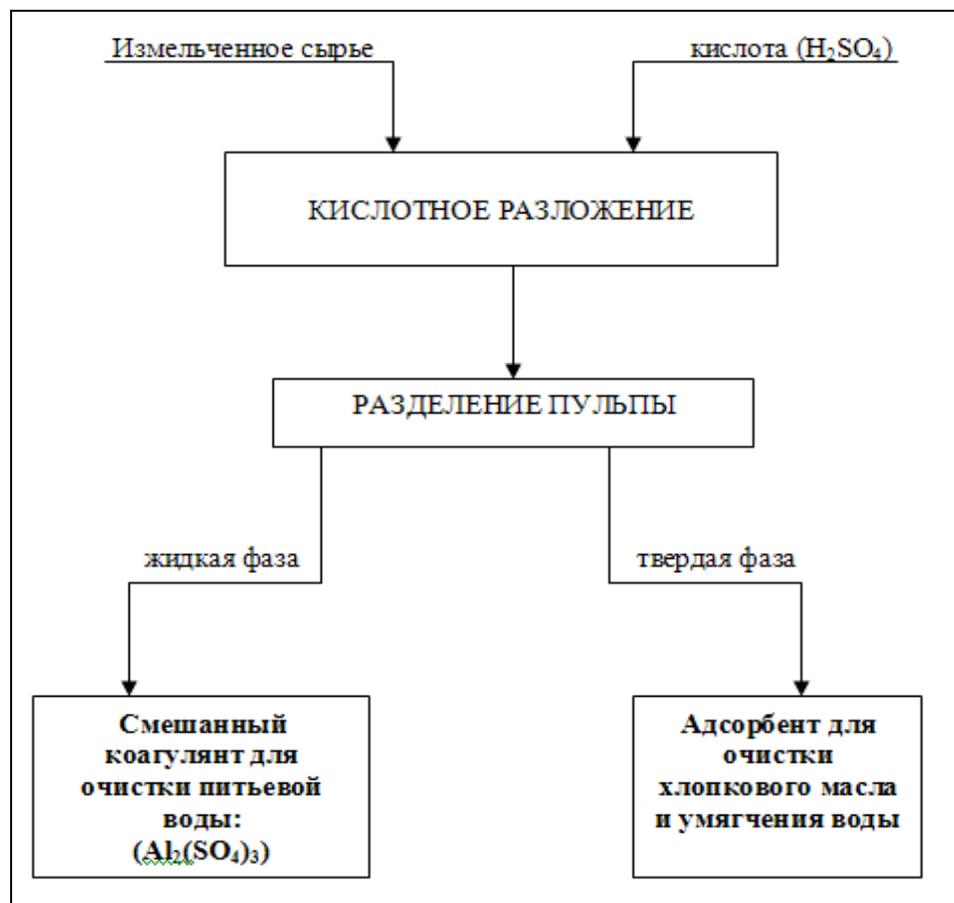


Рисунок 1.10 - Принципиальная технологическая схема переработки бентонитовых глин кислотным методом

1.7. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы

Как следует из обзора, в литературе подробно описаны методы переработки нефелиновых сиенитов, каолиновых глин и сиаллитов, алунитовых руд, а также имеются исследования в области кислотного разложения цеолитов и бентонитовых глин.

Имеются литературные данные по кислотному разложению аргиллитов и каолиновых глин Таджикистана минеральными кислотами [45-51, 66].

Анализ источников показывает, в литературе не описано разложение аргиллитов и каолиновых глин фосфорной и азотной кислотами. Эти кислоты являются перспективными для обработки алюминийсодержащего сырья, так как в процесс разложения наряду с получением продуктов на основе алюминия и железа можно получить азотные и фосфорные удобрения.

Авторы работ [45-51] подробно изучили разложение аргиллитов и каолиновых глин серной кислотой. Найдены оптимальные параметры процесса переработки руд и предложены принципиальные технологические схемы переработки сырья. В литературе отсутствуют данные по спекательному способу переработки аргиллитов и каолиновых глин.

Исходя из вышеизложенного, в настоящем диссертационном исследовании поставлены и решены следующие задачи: определены физико-химические свойства и характеристики каолиновых и аргиллитовых руд Зиддинского и Чашма-Сангского месторождений Республики Таджикистан; предлагаются эффективные методы для переработки каолиновых и аргиллитовых руд указанных месторождений; проведена оценка термодинамических характеристик по разложению каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения минеральными кислотами; представлены стехиометрические расчёты фосфорной кислоты при разложении каолинов и аргиллитов Чашма-Сангского месторождения, а также рассчитаны материальные балансы разложения указанных руд; для аргиллитовых руд Чашма-Сангского месторождения изучены характеристики и кинетические процессы при фосфорнокислотном разложении; изучено спекание каолиновых глин с реагентами NaOH и CaCl₂, а также характеристики последующей водной и кислотной обработки полученного спека.

ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩИХ РУД И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ РАЗЛОЖЕНИЯ РУД МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

2.1. Физико-химические характеристики аргиллитов и каолиновых глин месторождений Зидды и Чашма-Санг

К аргиллитам относятся горные породы, включающие в своём составе высокие содержания кремнезёма, они относятся к высококремнистым алюмосодержащим породам. Аргиллиты нашли широкое применение в народном хозяйстве, в частности, из аргиллитовых руд получают различные сорбенты, шамоты, огнеупорные материалы, аргиллиты – это сырьё, из которого получают различные соединения на основе алюминия и железа.

Алюминийсодержащие руды широко представлены в месторождениях Таджикистана – это месторождения руд с высокими содержаниями алюминия – аргиллитами, цеолитами, каолинами, нефелиновыми сиенитами и др., отличающиеся между собой кристаллическими, минералогическими и химическими характеристиками.

Как известно – область применения различных материалов или руд напрямую зависит от химико-минералогических составов этих материалов. Известно, что в народном хозяйстве возможно применение, как в их первоначальном, исходном виде, так и после их переработки. Аргиллиты Чашма-Сангского месторождения можно отнести к рудам, которые перед получением из них полезных продуктов необходимо обработать с целью выделения из состава аргиллитов этих продуктов.

Аргиллиты Чашма-Сангского месторождения достаточно хорошо изучены, авторы [66] внесли свой вклад в исследование аргиллитовых руд и изучили их разложение с применением серной кислоты, ими в процессе разложения были получены сульфаты алюминия и железа, широко применяющиеся при очистке вод, как коагулянты.

Исследования аргиллитовых руд проводились химическим, РФА,

спектральным, фотометрическим и объёмным методами. Так, определение химического состава указанных аргиллитовых руд Чашма-Сангского месторождения показало следующие количества компонентов в составе указанных руд: Al_2O_3 – 31,6; Fe_2O_3 – 8,74; SiO_2 – 42,86; Na_2O – 0,1; K_2O – 2,95; CaO – 1,0; MgO – 1,0; п.п.п. – 10,5.

По данным РФА, в составе аргиллитовых руд Чашма-Сангского месторождения имеются минералы монтмориллонита, гематита, кварца, каолинита.

Определение химического состава указанных аргиллитовых руд Зиддинского месторождения показало следующие количества компонентов в составе указанных руд: Al_2O_3 – 19,75; Fe_2O_3 – 4,99; SiO_2 – 60; Na_2O – 0,1; K_2O – 1,2; CaO – 1,0; MgO – 1,0; п.п.п. – 10.

По данным РФА, в составе аргиллитовых руд Зиддинского месторождения имеются минералы монтмориллонита, гематита, кварца, каолинита, иллита.

Определение химического состава зелёных каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения показало следующие количества компонентов в составе указанных руд: 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.

По данным РФА, в составе зелёных каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения имеются минералы монтмориллонита, гематита, кварца, каолинита, иллита, гётита, гидраргиллита, гидрослюды.

Определение химического состава каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения показало следующие количества компонентов в составе указанных руд: Al_2O_3 – 24,84; Fe_2O_3 – 10,98; SiO_2 – 50; Na_2O – 0,3; K_2O – 2,65; CaO – 1,0; MgO – 1,0; п.п.п. – 6,3.

По данным пламенно-фотометрического и объёмного анализов, в составе каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения имеются минералы монтмориллонита, гематита, кварца, каолинита, иллита, гётита, гидраргиллита, гидрослюды.

2.2. Методы физико-химических исследований

Основные сведения о термических характеристиках руд дают методы термического анализа [83-85].

Как известно, большинство химических процессов сопровождается тепловым эффектом, поэтому методы термического анализа широко используют для характеристики минерального сырья [85-88].

Для термического анализа наиболее точным является дифференциально-термический анализ (ДТА), по которому нагревание образцов исследуемой руды проводят одновременно с веществом-эталоном, которое в условиях эксперимента не имеет превращений. Этот метод основан на регистрации температуры тремя термопарами. С помощью первой термопары в образце измеряется температура, две другие термопары соединены по дифференциальной цепи друг с другом. Для исследовательских работ широко используют дериватограф Паулик-Эрдей (производство Венгрия). Для ДТА исследуемых аргиллитов и каолиновых глин нами использован указанный дериватограф.

Для аргиллитов Чашма-Сангского и Зиддинского месторождений (исходных и обожжённых) термолиз изучен в температурных пределах от 100 до 1000°C с использованием дериватографа «Q - 1000» Паулик-Эрдей, скорость изменения температуры составляла 10°C/мин.

Общеизвестно, что при проведении рентгенофазового анализа (РФА) основная задача – это определение различных фаз и минералов в исследуемых минеральных рудах [89, 93].

Метод РФА широко применяется при изучении различных фаз минералов различных руд. Для этого используется оборудование типа ДРОН, включающее несколько модификаций.

Авторами работ [89-94] метод РФА широко использовался для исследования различных материалов. Также разработаны справочники, руководства, методические рекомендации по проведению физико-химических анализов на основе РФА.

В нашей диссертационной работе исходные руды – аргиллиты, каолиновые

и зелёные глины, продукты после их предварительного обжига при температурах от 500 до 600°C, продукты их кислотной переработки и конечные продукты изучались с помощью РФА. Был использован модифицированный дифрактограф «Дрон-3» с $\text{CuK } \alpha$ -излучением, никелевым фильтром и программным обеспечением. Погрешности при определении параметров были незначительные $\pm 0,005$ нм [93].

Проведение химического анализа. Для исходных руд и продуктов их переработки использовали комплексонометрический и весовой методы анализа (определение проводили на содержание в исследуемых рудах алюминия, железа и кремния). Для определения щелочных металлов Na, K, Ca, Mg использовали спектральный метод и метод пламенной фотометрии с использованием оборудования ПФМ-2. Точности определений составляли $\pm 0,3$ и $\pm 0,5$ мас%, соответственно, весового и объёмного методов [95-97].

Для проведения изучения кинетических параметров разложения аргиллитовых руд Чашма-Сангского месторождения указанная руда предварительно прокаливалась в интервале температур от 500 до 600°C. Энергии активации разложения указанных руд определяли согласно [49, 51].

2.3. Термодинамическая оценка разложения каолиновых глин

Чашма-Сангского месторождения минеральными кислотами

Для разложения алюмосиликатных руд доступными являются серная и азотная кислоты, так как уже на начальной стадии процесса в раствор переходят основные полезные компоненты.

В литературе [45-48] описано разложение каолиновых глин минеральными кислотами и показана перспективность кислотного разложения алюмосиликатных руд.

В настоящем подразделе дана термодинамическая оценка кислотного разложения каолиновых глин серной и азотной кислотами. При изучении процесса разложения минералов составляющих каолиновые глины, необходим термодинамический анализ возможности протекания процесса с участием H_2SO_4 и HNO_3 .

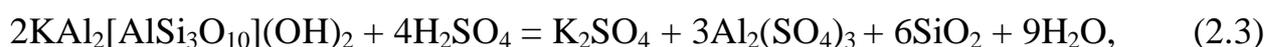
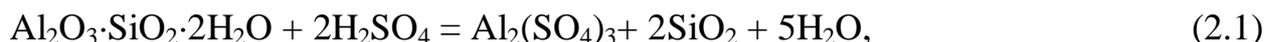
Как известно, каолиновые глины Чашма-Сангского месторождения состоят из следующих минералов: каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), гематит (Fe_2O_3), гётит ($\text{FeO}(\text{OH})$), кварц (SiO_2), монтмориллонит ($((\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}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

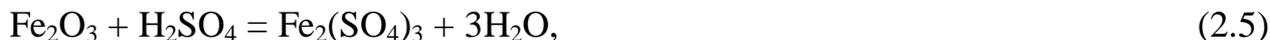
Для термодинамической оценки минералов, слагающих каолиновые глины, предварительно найдены значения термодинамических функций, известных в литературе, которые приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Величины термодинамических функций минералов каолиновых глин и продуктов с серной кислотой

№	Вещество	ΔH^0_{298} , кДж/моль	ΔS^0_{298} , Дж/моль·град
1.	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}}$	-4098.6	203
2.	$\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2_{\text{кр}}$	-5932	284.5
3.	$\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2_{\text{кр}}$	-5982	306.4
4.	$\text{FeO}(\text{OH})_{\text{кр}}$	-558	60.3
5.	$\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{кр}}$	-822	87.4
6.	$\text{Al}(\text{OH})_3_{\text{кр}}$	-1315	70.1
7.	$\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{ж}}$	-814.2	157
8.	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3_{\text{кр}}$	-3442	239.2
9.	$\text{SiO}_2_{\text{кр}}$	-910.9	42
10.	$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	-286	70
11.	$\text{Na}_2\text{SO}_4_{\text{кр}}$	-1391.8	135.8
12.	$\text{K}_2\text{SO}_4_{\text{кр}}$	-1415.5	219.8
13.	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3_{\text{кр}}$	-2580.2	282.8

С серной 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 2.2. Для выполнения расчётов использованы термодинамические характеристики веществ [87].

Таблица 2.2 - Термодинамические характеристики рассматриваемых реакций с участием серной кислоты (схемы (2.1)-(2.6))

№ схемы	ΔH^0_{298} , кДж/моль	ΔS^0_{298} , Дж/моль·град	ΔG^0_{298} , кДж/моль
(2.1)	-152.6	-0.8	-125.36
(2.2)	-3778.4	328.4	-3876.26
(2.3)	-3702.1	368.6	-3811.94
(2.4)	-165.6	28.8	-157.01
(2.5)	-173.6	65.6	-154.05
(2.6)	-85.4	48.0	-99.704

Были рассчитаны величины энергии Гиббса в интервалах температур от 298 до 371 К для каждой реакции (2.1)-(2.6) (рисунок 2.1, таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Величины энергии Гиббса в зависимости от различных температур (ΔG , кДж/моль)

№ схемы	ΔG^0_{298}	ΔG^0_{318}	ΔG^0_{338}	ΔG^0_{358}	ΔG^0_{371}
(2.1)	-152,36	-152,345	-152,329	-152,313	-152,303
(2.2)	-3876,263	-3882,83	-3889,399	-3895,96	-3900,24
(2.3)	-3811,94	-3819,314	-3826,68	-3834,06	-3838,85
(2.4)	-157,01	-156,44	-155,86	-155,29	-154,91
(2.5)	-154,05	-152,74	-151,42	-150,11	-149,26
(2.6)	-99,704	-100,664	-101,62	-102,584	-103,208

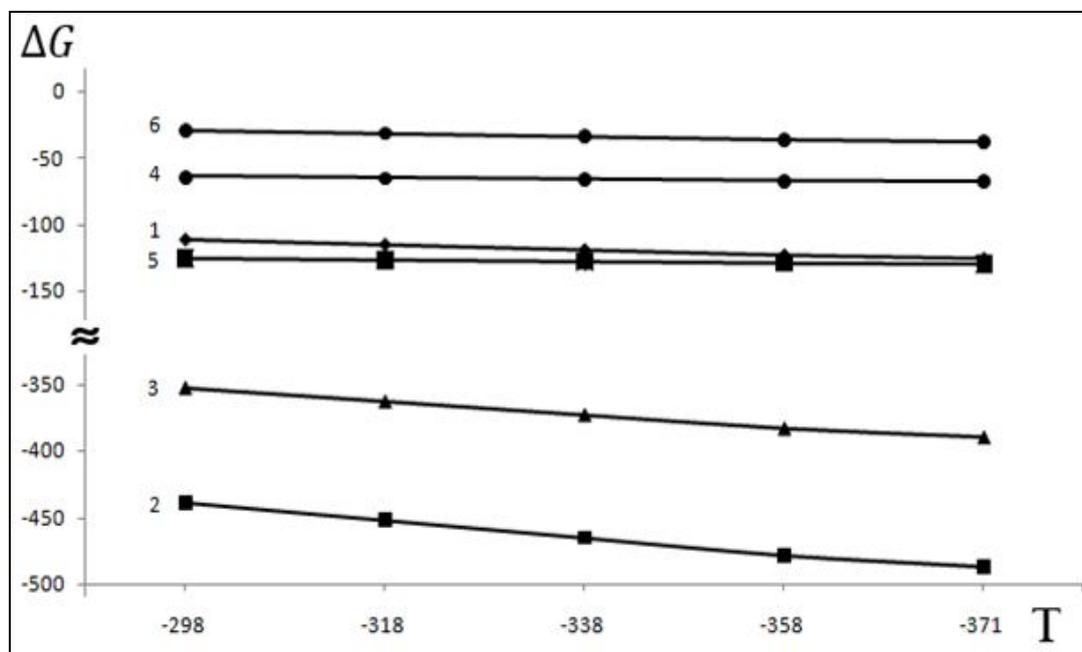


Рисунок 2.1 - Зависимости изменения ΔG от температуры разложения минералов, содержащихся в каолиновых глинах, при разложении серной кислотой: 1 - каолинит, 2 - гидрослюда, 3 - иллит, 4 - гётит, 5 - гематит, 6 – гидраргиллит

Как видно из таблицы 2.3 и рисунка 2.1, 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).

Результаты термодинамической оценки по азотнокислотному разложению каолиновых глин приводятся в таблицах 2.4-2.6, а также графически на рис. 2.2.

Предварительно найдены термодинамические функции минералов каолиновых глин и азотной кислоты (таблица 2.4).

При разложении минералов каолиновых глин азотной кислотой возможны следующие реакции:

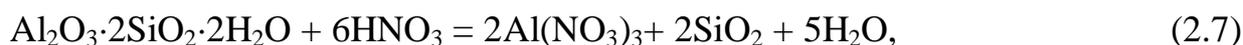




Таблица 2.4 - Величины термодинамических функций минералов каолиновых глин и продуктов с азотной кислотой

№	Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·град
1.	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}}$	-4098.6	203
2.	$\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2_{\text{кр}}$	-5932	284.5
3.	$\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2_{\text{кр}}$	-5982	306.4
4.	$\text{FeO}(\text{OH})_{\text{кр}}$	-558	60.3
5.	$\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{кр}}$	-822	87.4
6.	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3_{\text{кр}}$	-1151.9	140.4
7.	$\text{HNO}_3_{\text{ж}}$	-204.6	155.6
8.	$\text{Al}(\text{OH})_3_{\text{кр}}$	-1315	70.1
9.	$\text{SiO}_2_{\text{кр}}$	-910.9	42
10.	$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	-286	70
11.	$\text{NaNO}_3_{\text{кр}}$	-447.8	206.12
12.	$\text{KNO}_3_{\text{кр}}$	-459.65	284.12
13.	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3_{\text{кр}}$	-728.4	132.6

Рассчитанные значения изменения энергии Гиббса от температуры (рисунок 2.2) показывают, что при повышении температуры происходит незначительное изменение ΔG в сторону повышения для минералов гидрослюд и иллита. В случае каолинита происходит уменьшение ΔG .

Таким образом, разложение руды - каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения Таджикистан серной и азотной кислотами является предпочтительным, так как во всех случаях ΔG имеет отрицательные значения.

Таблица 2.5 - Термодинамические характеристики рассматриваемых реакций с участием азотной кислоты (схемы (2.7)-(2.12))

№ схемы	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·град	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
(2.7)	-229.4	200.6	-289.178
(2.8)	-374.2	-667.18	-175.38
(2.9)	-336.05	-611.08	-153.95
(2.10)	-257.2	-509	-105.518
(2.11)	-265.2	-545.8	-102.55
(2.12)	-81.1	-186.8	-25.4336

Таблица 2.6 – Величины энергии Гиббса в зависимости от различных температур (ΔG , кДж/моль)

№ схемы	ΔG_{298}^0	ΔG_{318}^0	ΔG_{338}^0	ΔG_{358}^0	ΔG_{371}^0
(2.7)	-289.178	-293.19	-297.203	-301.215	-303.823
(2.8)	-175.38	-162.036	-148.693	-135.349	-126.676
(2.9)	-153.95	-141.726	-129.505	-117.283	-109.339
(2.10)	-105.518	-95.338	-85.158	-74.978	-68.361
(2.11)	-102.55	-91.635	-80.719	-69.804	-62.708
(2.12)	25.434	-21.697	-17.962	-14.225	-11.797

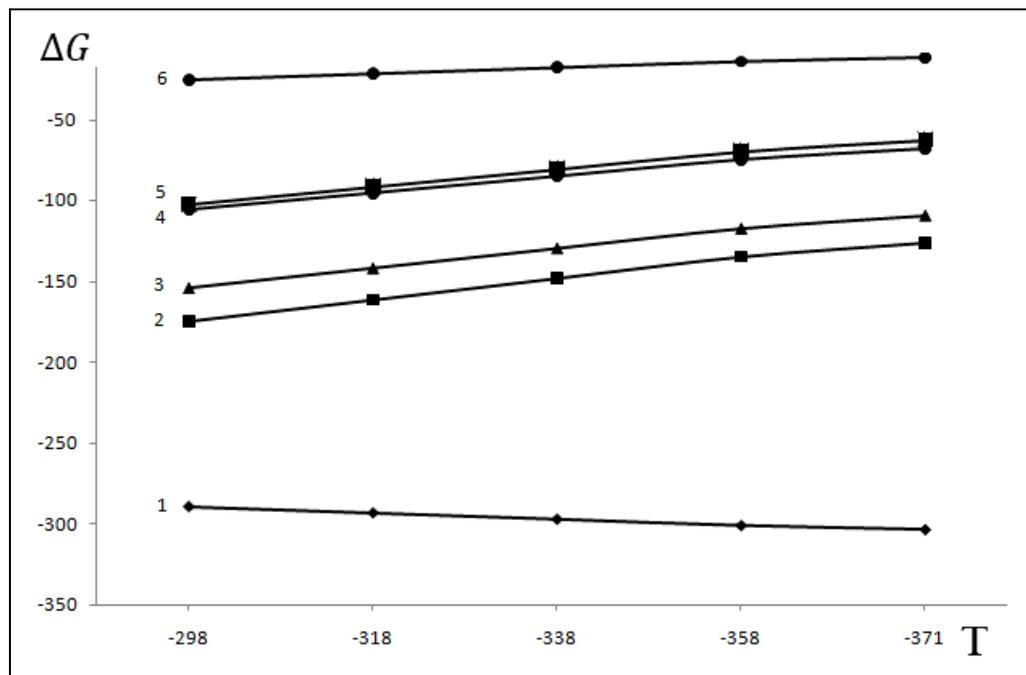


Рисунок 2.2 - Зависимости изменения ΔG от температуры разложения минералов каолиновой глины при разложении азотной кислотой: 1 - каолинит, 2 - гидрослюда, 3 - иллит, 4 - гётит, 5 - гематит, 6 – гидраргиллит

2.4. Термодинамический анализ протекающих процессов при разложении каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана фосфорной кислотой

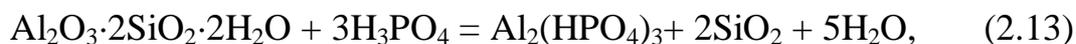
Ранее изучены процессы разложения алюмосиликатных руд минеральными кислотами, найдены оптимальные условия процессов разложения кислотами и предложены принципиальные технологические схемы переработки алюмосиликатных руд.

В таблице 2.7 приведены справочные данные [87] по изменению энтальпии и энтропии веществ и минералов, которые содержатся в рудах - каолиновых глинах Чашма-Сангского месторождения.

Таблица 2.7 - Термодинамические характеристики минералов каолиновой глины Чашма-Сангского месторождения

№	Вещество	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔS_{298}° , Дж/моль·град
1.	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}}$	-4098.6	203
2.	$\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2_{\text{кр}}$	-5932	284.5
3.	$\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2_{\text{кр}}$	-5982	306.4
4.	$\text{FeO}(\text{OH})_{\text{кр}}$	-558	60.3
5.	$\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{кр}}$	-822,00	87.4
6.	$\text{Al}(\text{OH})_{3\text{кр}}$	-1315,00	70.10
7.	$\text{H}_3\text{PO}_{4\text{ж}}$	-1282.50	111,00
8.	$\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_{3\text{кр}}$	-1733,00	91,00
9.	$\text{SiO}_{2\text{кр}}$	-910.90	42,00
10.	$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	-286,00	70,00
11.	$\text{Na}_2\text{HPO}_{4\text{кр}}$	-1917,00	174,00
12.	$\text{K}_2\text{HPO}_{4\text{кр}}$	-2028.30	81.30
13.	$\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_{3\text{кр}}$	-1317.90	80.22

При взаимодействии фосфорной кислоты с минералами каолиновых глин возможны следующие реакции:



Для каждой реакции были рассчитаны термодинамические характеристики, которые приведены в таблицах 2.8 и 2.9.

Таблица 2.8 – Вычисленные термодинамические характеристики реакций, протекающих при разложении каолиновой глины совместно с H_3PO_4

№ схемы реакции	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·град	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
(2.13)	-54.2	191.4	-111.23
(2.14)	-239	669.6	-438.54
(2.15)	-200.4	511.42	-352.803
(2.16)	-49.37	49.42	-64.09
(2.17)	-106.77	62.04	-125.23
(2.18)	6.5	120.1	-29.3

Таблица 2.9 – Величины энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль) в реакциях (2.13)-(2.18) при разложении каолиновой глины различными температурами совместно с H_3PO_4

№ схемы реакции	ΔG_{270}^0	ΔG_{310}^0	ΔG_{330}^0	ΔG_{358}^0	ΔG_{371}^0
	кДж/моль				
(2.13)	-111,23	-115,06	-118,89	-122,7	-125,2
(2.14)	-438,54	-451,93	-465,32	-478,7	-487,4
(2.15)	-352,803	-363,03	-373,3	-383,5	-390,13
(2.16)	-64,09	-65,08	-66,07	-67,06	-67,7
(2.17)	-125,23	-126,5	-127,7	-128,95	-129,75
(2.18)	-29,3	-31,69	-34,09	-36,496	-38,05

Результаты расчёта термодинамических характеристик предполагаемых реакций (2.13)-(2.18) (таблица 2.8) указывают на вероятность протекания процесса в стандартных условиях. В таблице 2.9 и рисунке 2.3 приводятся результаты зависимости энергии Гиббса рассматриваемого процесса разложения от повышения температуры (серия опытов проводилась при $t=298, 318, 338, 358$ и 371 К), по результатам опытов можно констатировать, что повышение температуры положительно влияет на разложение каолиновых глин фосфорной кислотой, то есть при увеличении t реакции (2.13)-(2.18) протекают значительно быстрее.

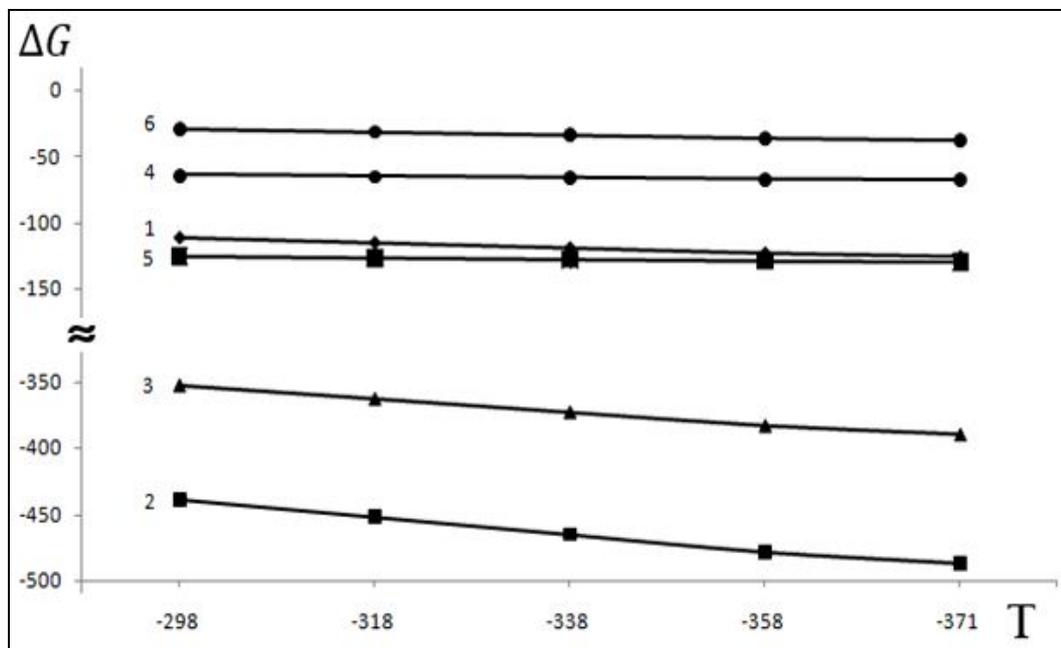


Рисунок 2.3 - Зависимости изменения ΔG от температуры разложения минералов, содержащихся в каолиновых глинах, при разложении фосфорной кислотой: 1 - каолинит, 2 - гидрослюда, 3 - иллит, 4 - гётит, 5 - гематит, 6 – гидраргиллит

Таким образом, переработка каолиновых глин с фосфорной кислотой показывает необходимость проведения процесса при температурах 298-371 К с получением полезных компонентов.

2.5. Стехиометрический расчёт фосфорной кислоты при разложении исходных алюмосодержащих руд – аргиллитов Чашма- Сангского месторождения

Химический и минералогический составы изученных пород были определены объёмным, пламенно-фотометрическим, спектральным и РФА методами анализов. Химический состав аргиллитов месторождения Чашма-Санг приведён в подразделе 2.1.

Расчеты проводились для алюмосодержащей руды, взятой в количестве 1000 г. Сначала определялось содержание каждого оксида в отдельности в навеске алюмосодержащей руды (10 г):

$$\text{оксид алюминия} - m(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{1000 \cdot 31.6}{100} = 316 \text{ г};$$

$$\text{оксид железа} - m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{1000 \cdot 8.74}{100} = 87.4 \text{ г};$$

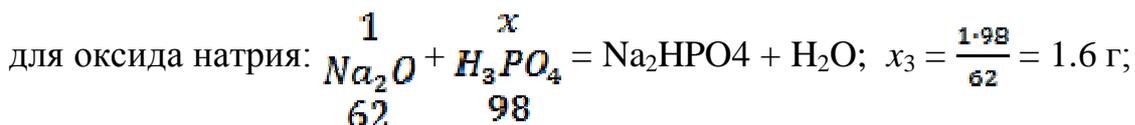
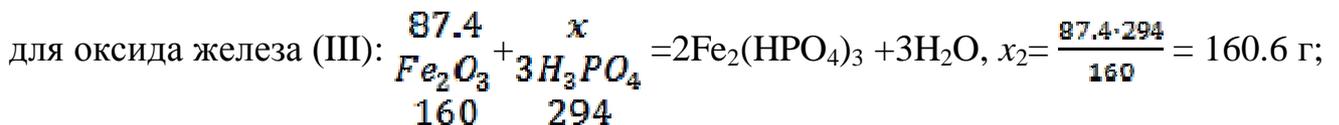
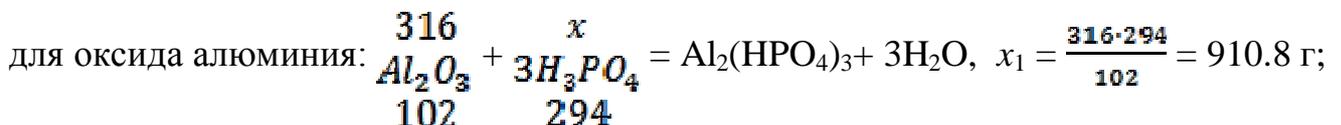
$$\text{оксид кремния} - m(\text{SiO}_2) = \frac{1000 \cdot 42.86}{100} = 428.6 \text{ г};$$

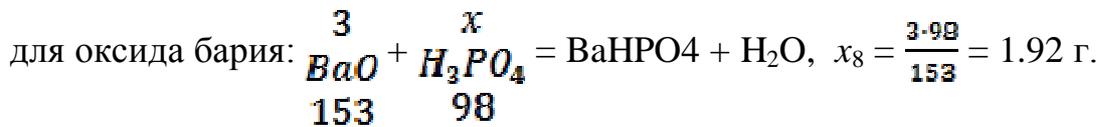
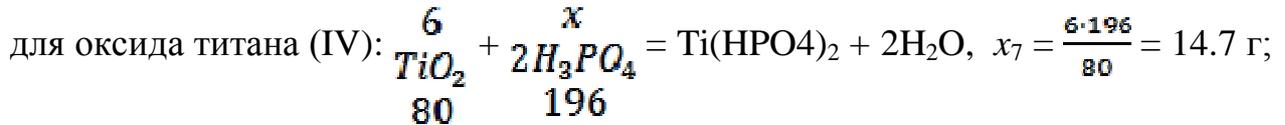
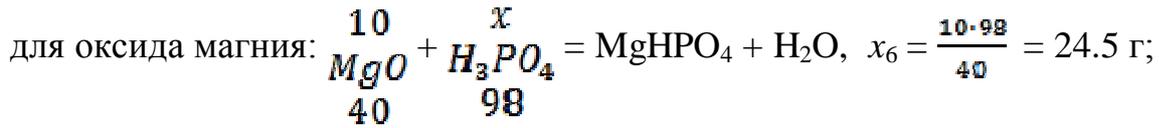
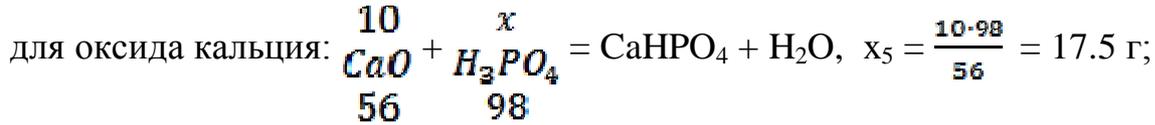
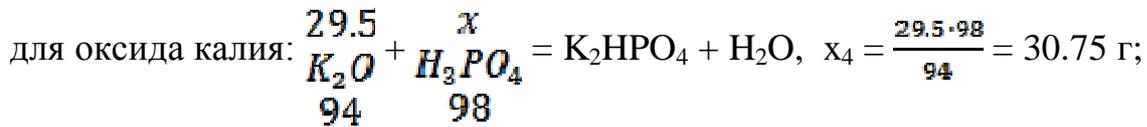
$$\text{оксид натрия} - m(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{1000 \cdot 0.1}{100} = 1 \text{ г}; \quad \text{оксид калия} - m(\text{K}_2\text{O}) = \frac{1000 \cdot 2.95}{100} = 29.5 \text{ г};$$

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

$$\text{оксид титана} - m(\text{TiO}_2) = \frac{1000 \cdot 0.6}{100} = 6 \text{ г}; \quad \text{оксид бария} - m(\text{BaO}) = \frac{1000 \cdot 0.3}{100} = 3 \text{ г}.$$

Следующим этапом был расчет количества фосфорной кислоты по реакциям взаимодействия фосфорной кислоты с каждым оксидом алюмосодержащей руды:





Для получения общего количества фосфорной кислоты, необходимой для разложения навески 10 г алюмосодержащей руды, находим сумму рассчитанных расходуемых количеств фосфорной кислоты для каждого оксида алюмосодержащей руды по формуле:

$$m(H_3PO_4) = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8 + x_9.$$

$$m(H_3PO_4) = 910.8 + 160.6 + 1.6 + 30.75 + 17.5 + 24.5 + 14.7 + 1.92 = 1162.37 \text{ г.}$$

2.6. Стехиометрический расчет фосфорной кислоты при разложении каолиновой глины Чашма-Сангского месторождения

Расчеты проводились для алюмосодержащей руды, взятой в количестве 1000 г. Сначала определялось содержание каждого оксида в отдельности в навеске алюмосодержащей руды (10 г):

$$\text{оксид алюминия} - m(Al_2O_3) = \frac{1000 \cdot 24.8}{100} = 248 \text{ г};$$

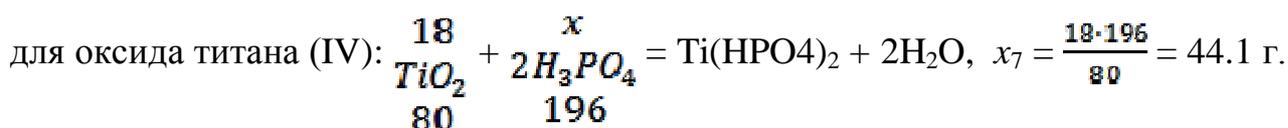
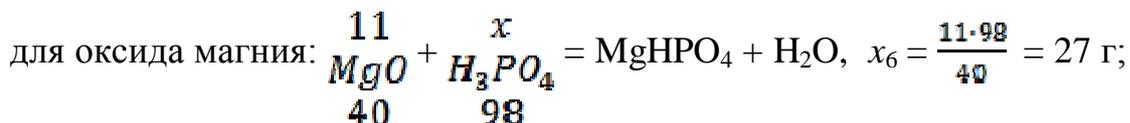
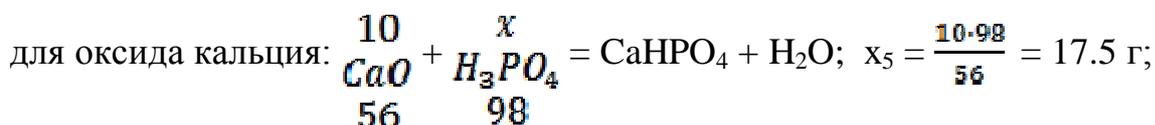
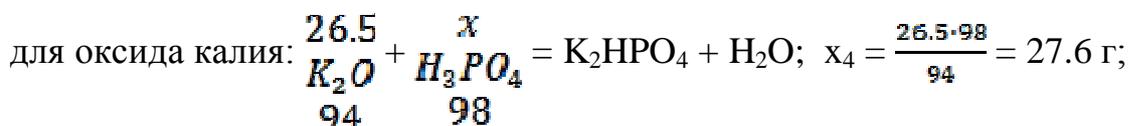
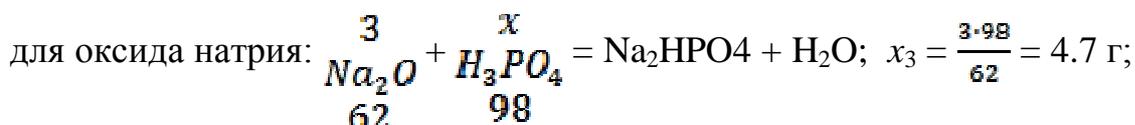
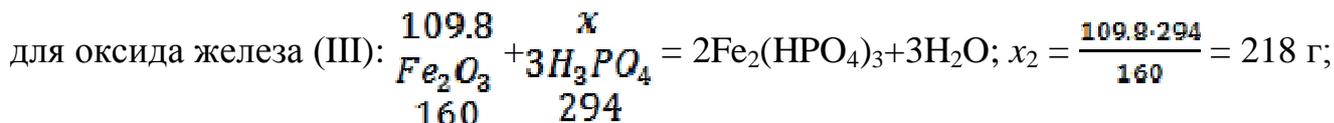
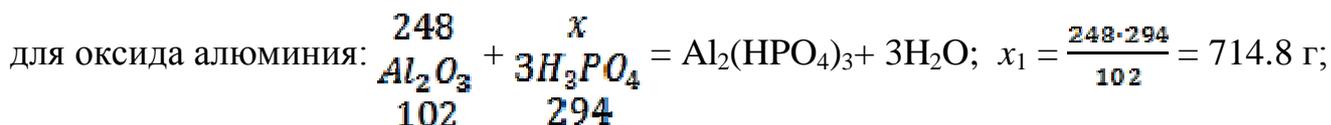
$$\text{оксид железа} - m(Fe_2O_3) = \frac{1000 \cdot 10.98}{100} = 109.8 \text{ г};$$

$$\text{оксид кремния} - m(SiO_2) = \frac{1000 \cdot 49.9}{100} = 499 \text{ г}; \text{ оксид натрия} - m(Na_2O) = \frac{1000 \cdot 0.3}{100} = 3 \text{ г};$$

$$\text{оксид калия} - m(K_2O) = \frac{1000 \cdot 2.65}{100} = 26.5 \text{ г}; \text{ оксид кальция} - m(CaO) = \frac{1000 \cdot 1}{100} = 10 \text{ г};$$

$$\text{оксид магния} - m(MgO) = \frac{1000 \cdot 1.1}{100} = 11 \text{ г}; \text{ оксид титана} - m(TiO_2) = \frac{1000 \cdot 1.8}{100} = 18 \text{ г}.$$

Следующим этапом был расчет количества фосфорной кислоты по реакциям взаимодействия фосфорной кислоты с каждым оксидом каолиновой глины:



Для получения суммарного количества фосфорной кислоты, необходимого для разложения навески 10 г каолиновой глины, находим сумму рассчитанных расходуемых количеств фосфорной кислоты для каждого оксида каолиновой глины по формуле:

$$m(H_3PO_4) = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7.$$

$$m(H_3PO_4) = 714.8 + 201.8 + 4.7 + 27.6 + 17.5 + 27 + 44.1 = 1037.5 \text{ г.}$$

2.7. Методики химического анализа и расчёт материального баланса разложения аргиллитов и каолиновых глин

Химический и минералогический составы руд Чашма-Сангского месторождения - каолиновых глин и аргиллитов приводятся в таблицах 2.10 и 2.11.

Таблица 2.10 - Химический состав аргиллитов и каолиновых глин месторождения Чашма-Санг

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
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
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

Таблица 2.11 - Минералогический состав аргиллитов и каолиновых глин месторождения Чашма-Санг

Аргиллит	Каоли-нит	Гематит	-	Кварц	Монтморилло-нит	-	-	-
Каолиновая глина	Каоли-нит	Гематит	Гётит	Кварц	Монтморилло-нит	Иллит	Гидраргиллит	Гидрослюда
	Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ ·2H ₂ O	Fe ₂ O ₃	FeO(OH)	SiO ₂	(OH) ₄ Si ₈ Al ₄ O ₂₀ ·nH ₂ O	K _{<1} Al 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]

Исходные руды на содержание основных компонентов их состава (основных оксидов) были изучены весовым и комплексонометрическим методами. Также было определено содержание щелочных металлов (Na и K), которое определялось методом пламенной фотометрии.

2.7.1. Расчёт материального баланса фосфорнокислотного разложения на 1 кг аргиллита Чашма-Сангского месторождения

Был рассчитан материальный баланс аргиллитов Чашма-Санг на 1 кг при разложении руды 30% фосфорной кислотой, было израсходовано 1162 г 30% фосфорной кислоты, при пересчёте на 100% H_3PO_4 , что было равно 219.53 г фосфорной кислоты (таблица 2.12).

Таблица 2.12 – Определение материального баланса для фосфорнокислотного разложения (расчёт для 1 кг аргиллитовой руды Чашма-Сангского месторождения)

Приход	в граммах	%	Расход	В граммах	%
Al_2O_3	316	14,61	$Al_2(HPO_4)_3$	974.77	45.08
Fe_2O_3	87,4	4,04	$Fe_2(HPO_4)_3$	104.88	4.85
K_2O	29,5	1,36	K_2HPO_4	54.6	2.52
MgO	10	0,46	$MgHPO_4$	30	1.38
CaO	10	0,46	$CaHPO_4$	24.28	1.123
TiO_2	10	0,46	$Ti(HPO_4)_2$	18	0.83
Na_2O	1	0,046	Na_2HPO_4	2.29	0.105
BaO	3	0,14	$BaHPO_4$	4.57	0.211
SiO_2	429	19,84	SiO_2 , в том числе непрореагировавшие элементы	627.38	29.01
Кристалли- зационная вода	104	4,95	H_2O	176.53	8.16
H_3PO_4 , 30%	1162	53.74	H_3PO_4 , избыток	145	6.70
<i>Итого:</i>	<i>2162</i>	<i>100</i>	<i>Итого:</i>	<i>2162</i>	<i>100</i>

При использовании указанного количества H_3PO_4 из аргиллитовой руды было извлечено количество Al_2O_3 , составившее 92%, то есть в опытах было получено 974.77 г $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$, около 8% Al_2O_3 остаётся непрореагировавшим, а количество извлекаемого Fe_2O_3 составляет 48%, при взаимодействии с фосфорной кислотой образует $\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3$ - 104.88 г, 52% Fe_2O_3 остаётся непрореагировавшим. В раствор также переходят SiO_2 , К, Na, Ca, Mg, Ti, Ba, при этом избыток H_3PO_4 в расходной части баланса составляет 145 г.

2.7.2. Расчёт материального баланса фосфорнокислотного разложения на 1 кг каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения

Был рассчитан материальный баланс каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения на 1 кг при разложении руды 30% фосфорной кислотой, было израсходовано 1037 г 30% фосфорной кислоты, при пересчёте на 100% H_3PO_4 , что было равно 196,08 г фосфорной кислоты (таблица 2.13).

Таблица 2.13 – Определение материального баланса для фосфорнокислотного разложения (расчёт для 1 кг каолиновой глины Чашма-Сангского месторождения)

Приход	В г	%	Расход	В г	%
Al_2O_3	248,0	12.17	$\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$	229.5	11.26
Fe_2O_3	109.8	5.4	$\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3$	24.705	1.212
Na_2O	3	0.147	Na_2HPO_4	6.87	0.337
K_2O	26.5	1.3	K_2HPO_4	49.05	2.407
CaO	10	0.49	CaHPO_4	24.3	1.2
MgO	11	0.54	MgHPO_4	33	1.62
TiO_2	18	0.88	$\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$	54	2.65
SiO_2	499	24.49	SiO_2 , в том числе непрореагировавшие элементы	1300	63.8
Кристаллизационная вода	74.7	3.666	H_2O	100.607	4.94
H_3PO_4 , 30%	1037.49	50.92	H_3PO_4 , избыток	215.458	10.57
<i>Итого:</i>	<i>2037.5</i>	<i>100</i>	<i>Итого:</i>	<i>2037.5</i>	<i>100</i>

При данных параметрах из каолиновой руды происходит извлечение 27,6% Al_2O_3 , происходит образование 229,5 г $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$, около 72,4% Al_2O_3 остаётся непрореагировавшим, а извлечение Fe_2O_3 составляет 9% (происходит образование) $\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3$ в количестве 24,705 г. 91% Fe_2O_3 остаётся в составе руды, разложение SiO_2 , К, Na, Ca, Mg, Ti, Ba незначительно, и при избытке H_3PO_4 расходная часть баланса составляет 145 г (таблица 2.13).

2.8. Заключение по второй главе

В указанной главе анализированы физико-химические характеристики каолиновых глин и аргиллитов Зиддинского и Чашма-Сангского месторождений. Представлен химический и минералогический состав указанных руд. Описаны методы физико-химического анализа: дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА) [98-100].

В данной главе также дана термодинамическая оценка по разложению каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения минеральными кислотами, в том числе фосфорной кислотой.

Термодинамический анализ разложения каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения минеральными кислотами показывает, что во всех случаях энергия Гиббса имеет отрицательные значения и свидетельствует о вероятности протекания процессов [101, 102].

Для каолиновых глин и аргиллитов Чашма-Сангского месторождения выполнено проведение стехиометрических расчётов количеств фосфорной кислоты, необходимых для максимального извлечения оксидов состава руд.

Также для разложения указанных руд фосфорной кислотой выполнены расчёты материальных балансов рассматриваемых процессов, приводятся методики, с помощью которых были изучены каолиновые глины и аргиллиты Зиддинского и Чашма-Сангского месторождений.

В данной главе получены результаты, на основании которых в дальнейшем можно развивать теоретические и практические базы по переработке указанных руд месторождений Таджикистана.

ГЛАВА 3. КИСЛОТНЫЕ И СПЕКАТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД – АРГИЛЛИТОВ И КАОЛИНОВЫХ ГЛИН

3.1. Фосфорнокислотное разложение аргиллитов

месторождения Чашма-Санг

Соляно, серно- и азотнокислотное разложения аргиллитов Чашма-Сангского месторождения изучались ранее в [46, 53]. Однако, как показал анализ литературных источников, переработка аргиллитов с использованием фосфорной (ортофосфорной) кислоты ранее не изучалась.

Известно, что фосфорная (ортофосфорная) кислота является неорганической кислотой, её химическая формула H_3PO_4 , в чистом виде представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, фосфорная кислота является гигроскопичной. При температурах выше $+213^{\circ}C$ осуществляется превращение фосфорной кислоты в пиррофосфорную кислоту с формулой $H_4P_2O_7$, которая легко растворяется в воде. В обычных условиях фосфорная (ортофосфорная) кислота представлена 85 процентным водным раствором, не имеющим запаха, в виде бесцветного сиропа. Фосфорная кислота проявляет хорошие свойства растворимости в органических растворителях. Продуктами разложения солей алюминия и железа фосфорной кислоты являются фосфаты алюминия ($AlPO_4$) и железа ($FePO_4$), широко использующиеся в народном хозяйстве, медицине и др. областях экономики. Соединения на основе фосфорной кислоты также используют в стоматологии (флюсы), строительстве (получение стёкол и добавки к цементам), химической промышленности (катализаторы) и др.

В Республике Таджикистан имеются месторождения, в которых широко представлены алюмосодержащие высококремнистые руды [3]. Аргиллиты Чашма-Сангского месторождения по своему составу являются уникальными, так как в них содержатся большие количества глинозёма по сравнению с аргиллитовыми рудами других месторождений, что определило выбор фосфорной кислоты для их разложения.

Таким образом, в данном подразделе приводятся результаты изучения

фосфорнокислотного разложения аргиллитовых руд Чашма-Сангского месторождения для получения из них полезных материалов.

Определение химического состава указанных аргиллитовых руд Чашма-Сангского месторождения показало следующие количества компонентов в составе указанных руд:

$\text{Al}_2\text{O}_3 - 31.6$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 8.74$; $\text{Na}_2\text{O} - 0.1$; $\text{K}_2\text{O} - 2.95$; $\text{CaO} - 1.0$; $\text{MgO} - 1.0$; $\text{SiO}_2 - 42.86$; п.п.п -10.0.

Также в рамках исследования исходные аргиллитовые руды изучены методом спектрального анализа (таблица 3.1).

Таблица 3.1 - Результаты спектрального анализа исходной аргиллитовой руды Чашма-Сангского месторождения

	Элементы												
	Ca	Mg	Ti	K	Na	Pb	Ba	Cu	Cr	Ni	V	Zn	Co
Содержание, мас%	0,71	0,6	0,6	2,3	0,07	0,001	0,3	0,01	0,03	0,003	0,01	0,6	0,002

Таблица 3.1 показывает, что в составе аргиллитовой руды основными компонентами являются оксиды алюминия, железа и кремния, но кроме того, в составе руды также присутствуют незначительные содержания других химических элементов.

Извлечение полезных компонентов из аргиллитовой руды при её разложении фосфорной кислотой проводили следующим образом. Пробы аргиллитовой руды размалывали в шаровой мельнице, отсеивали фракции с крупностью 0.1 мм. Затем обжигали в течение 1 часа при $t=600^\circ\text{C}$.

Были проведены рентгенографические исследования исходной аргиллитовой руды Чашма-Сангского месторождения (рисунок 3.1а) и остатка, полученного после термического разложения руды, проводимого в течение 1 часа при $t= 550-600^\circ\text{C}$ с дальнейшим разложением фосфорной кислотой (30% H_3PO_4) (рисунок 3.1б). По результатам проведённой серии опытов можно констатировать,

что остаток после термической обработки и фосфорнокислотной обработки представляет собой в основном минерал кварц.

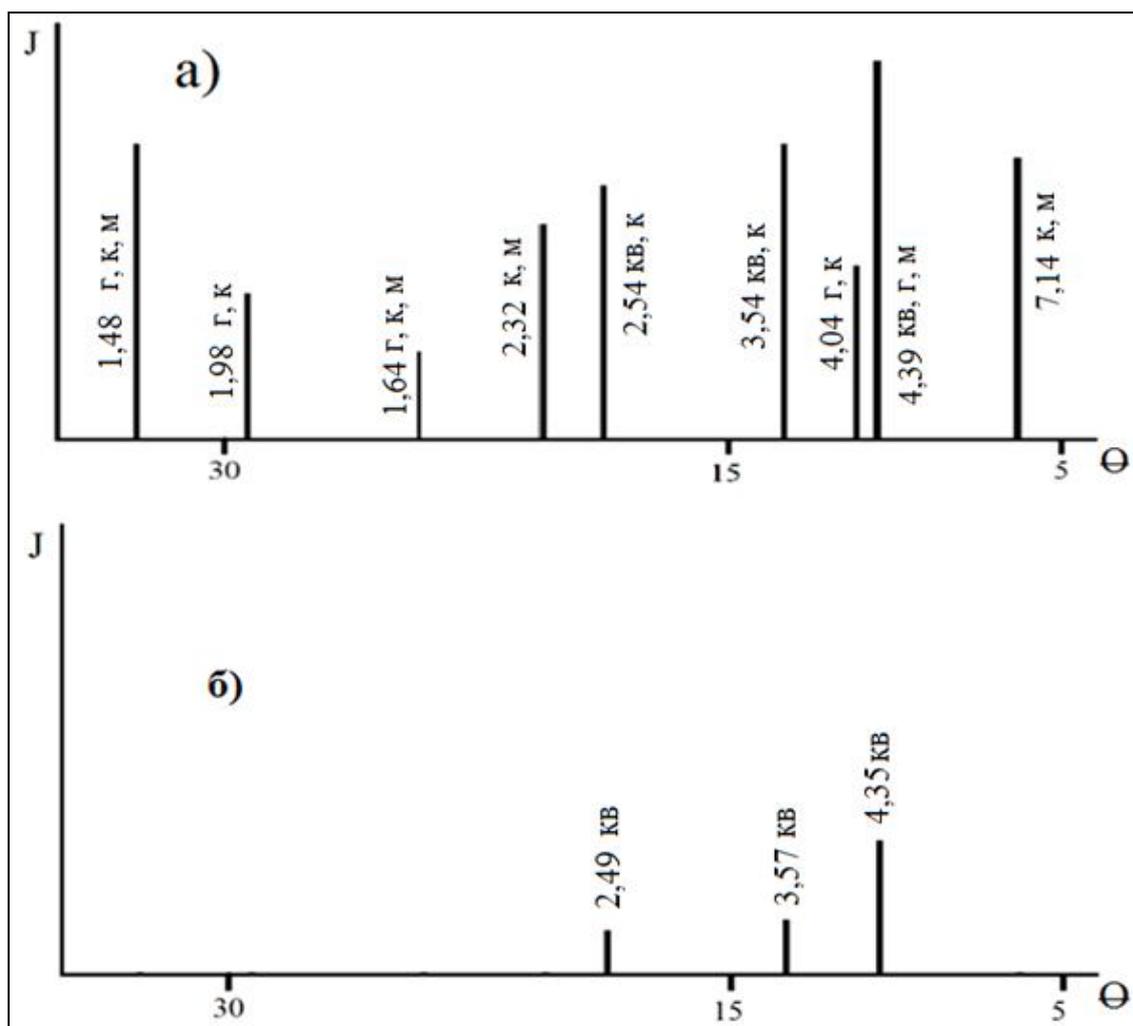


Рисунок 3.1 - Рентгенофазовый анализ (а) исходного аргиллитового сырья и (б) остатка после прокаливания и кислотного разложения ($t=550-600^{\circ}\text{C}$, время разложения 30% H_3PO_4 1 час,) (кв - кварц; к - каолинит; м - монтмориллонит; г – гематит)

Расчёт дозировки фосфорной кислоты осуществляли согласно количеству образовавшихся фосфатов алюминия и фосфатов железа. Пульпу, полученную в результате фосфорнокислотного разложения, фильтровали, затем промывали дистиллированной водой до нейтральности среды раствора. Содержание основных оксидов в растворе проводили согласно общепринятым методикам.

Были изучены различные физико-химические параметры фосфорнокислотного разложения аргиллитовой руды с целью определения наиболее оптимальных параметров разложения (t процесса, время разложения, концентрация фосфорной кислоты) (рисунок 3.2).

Рассмотрено влияние температуры (рисунок 3.2а) на разложение аргиллитовой руды с выделением из неё оксидов - Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Можно констатировать, что увеличение t процесса от 20 до 98°C значительно увеличивает извлечение оксидов состава аргиллитовой руды, в частности, при данных температурных показателях извлечение Al_2O_3 составляет при 20°C – 5,0%, при 98°C – 92%, Fe_2O_3 – соответственно, 6,0 и 48%, то есть значительно увеличивается.

На рисунке 3.2б приводятся результаты изучения влияния времени фосфорнокислотного разложения аргиллитовой руды на извлечение полезных материалов, в частности, оксидов алюминия и железа. Данный показатель варьировался в опытах в пределах 10 минут – 1 час. Показано, что при 10-минутной обработке аргиллитовой руды H_3PO_4 происходит извлечение 37% оксида алюминия и 20% оксида железа. При увеличении времени обработки аргиллитовой руды данные показатели значительно увеличиваются, достигая максимальных значений при времени обработки руды 1 час, и извлечение при этом составляет: Al_2O_3 92%, Fe_2O_3 48%. Концентрация фосфорной кислоты в процессе составила 30%.

На рисунке 3.2в приводятся результаты изучения влияния концентрации фосфорной кислоты на извлечение из аргиллитовой руды оксидов. Концентрация фосфорной кислоты в опытах варьировалась в пределах 10-80%. Показано, что минимальные концентрации оксидов отмечаются при концентрации кислоты 10%, составляющие: Al_2O_3 - 52%, Fe_2O_3 – 12%, при повышении концентрации фосфорной кислоты до 40% происходит значительное увеличение извлечения оксидов алюминия и железа, которые составляют максимальные значения: Al_2O_3 - 90%, Fe_2O_3 – 40%.

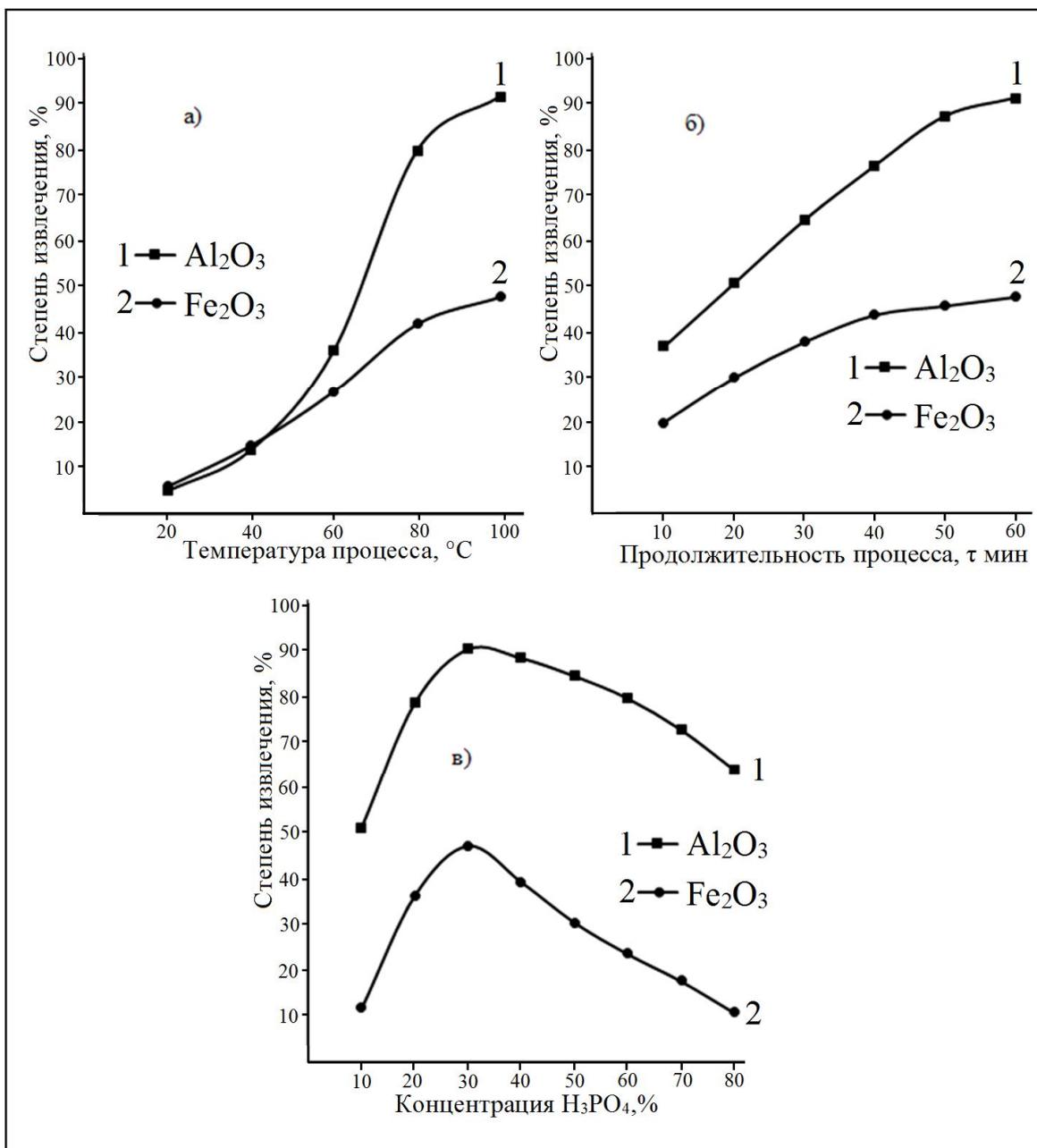


Рисунок 3.2 - Извлечение Al_2O_3 (1) и Fe_2O_3 (2) из аргиллитового сырья от t разложения (а), времени разложения (б) и концентрации фосфорной кислоты (в)

Кроме того, извлечение оксидов железа и алюминия из аргиллитовой руды месторождения Чашма-Санг в зависимости от различных параметров приводится в таблице 3.2.

Таблица 3.2 - Извлечение Al_2O_3 и Fe_2O_3 из аргиллитового сырья в зависимости от времени фосфорнокислотного разложения, t разложения и концентрации фосфорной кислоты

П/№	Продолжительность разложения, мин	Извлечение, в %	
		Al_2O_3	Fe_2O_3
1	10	37	20
2	20	51	30
3	30	65	38
4	40	77	44
5	50	88	46
6	60	92	48
П/№	Температура разложения, °C	Al_2O_3	Fe_2O_3
1	20	5	6
2	40	14	15
3	60	36	27
4	80	80	42
5	98	92	48
П/№	Концентрация кислоты, %	Al_2O_3	Fe_2O_3
1	10	52	12
2	20	80	37
3	30	92	48
4	40	90	40
5	50	86	31
6	60	81	24
7	70	74	18
8	80	65	11

Исходная аргиллитовая руда была исследована методом ДТА. Как видно (рисунок 3.3), аргиллитовая руда в температурном интервале от 200 до 700°C

значительно теряет вес, при $t=600^{\circ}\text{C}$ на термограмме видно проявление глубокого эндоэффекта, а при $t=950^{\circ}\text{C}$ – проявление экзоэффекта, при котором образуется минерал муллит.

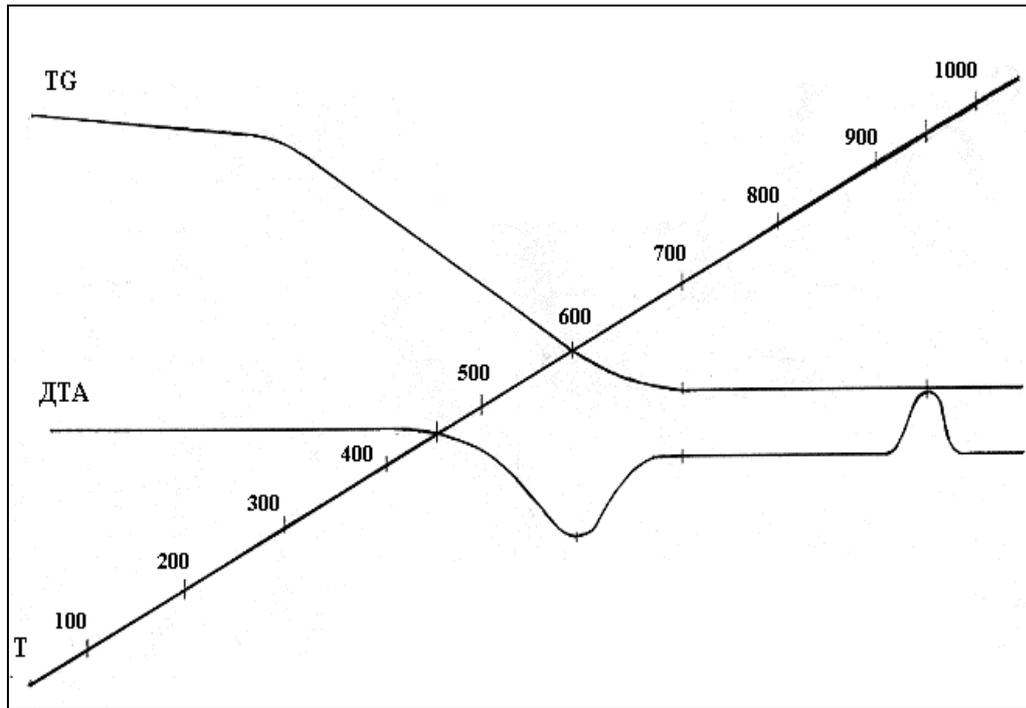


Рисунок 3.3 - ДТА аргиллитового сырья Чашма-Сангского месторождения

Таким образом, рекомендованы оптимальные параметры фосфорнокислотного разложения аргиллитовых руд Чашма-Сангского месторождения. Обжиг аргиллитовой руды необходимо проводить в течение 1 часа при температуре от 550 до 600°C , кислотное разложение руды в течение 1 часа при температуре от 95 до 98°C , концентрация фосфорной кислоты в пределах 30% , тонкость размолта руды $<0,1$ мм. При указанных параметрах извлечение из аргиллитовой руды Al_2O_3 равно $92,0\%$, Fe_2O_3 – $48,0\%$.

3.2. Кинетика фосфорнокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг Республики Таджикистан

Ранее авторами [51, 56] изучили протекание азотно-, соляно- и сернокислотного разложения аргиллитовых руд Чашма-Сангского месторождения и выявили оптимальные параметры, при которых достигается максимальное извлечение из состава аргиллитовых руд ценных соединений.

Нами проведена серия опытов по изучению кинетических характеристик аргиллитовых руд Чашма-Сангского месторождения при их разложении фосфорной кислотой.

Для изучения кинетических процессов, протекающих при фосфорнокислотном разложении аргиллитовых руд Чашма-Сангского месторождения с получением оксида алюминия, были построены кинетические кривые указанного процесса (рисунок 3.4). Можно констатировать, что максимальное извлечение из аргиллитовой руды оксида алюминия протекает в течение 1 часа при $t=98^{\circ}\text{C}$, при этом из руды извлекается от 90 до 92% 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 79%.

Для процесса фосфорнокислотного разложения аргиллитовой руды с получением оксидов алюминия была рассчитана скорость разложения руды. Расчёт проводился на основании кинетического уравнения первого порядка.

Рисунок 3.4б представляет собой график зависимости $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени – наклон прямых линий на графике составляет от 32 до 35 градусов.

Для процесса фосфорнокислотного разложения аргиллитовой руды с получением оксида алюминия зависимости константы его скорости от температуры изменяются по закону Аррениуса, что наглядно видно из рисунка 3.4в, где представлены зависимости $\lg K_{\text{ср}}$ от обратной абсолютной температуры.

Определена энергия активации указанного процесса, величина которой равна 34,5 кДж/моль. Проведено построение кинетических кривых для указанного процесса, на основании которых выявлено протекание процесса в кинетически контролируемой области значений, более близкой к смешанной области значений.

Для изучения кинетических процессов, протекающих при фосфорнокислотном разложении аргиллитовых руд Чашма-Сангского месторождения с получением оксида железа, были построены кинетические кривые указанного процесса (рисунок 3.5). Можно констатировать, что максимальное извлечение из аргиллитовой руды оксида железа протекает в течение 1 часа при $t=98^{\circ}\text{C}$, при этом из руды извлекается от 45 до 48% оксида

железа. При более низких температурах процесса (70-80°C) в течение 1 часа извлекается меньшее количество Fe_2O_3 , составляющее от 38 до 41%.

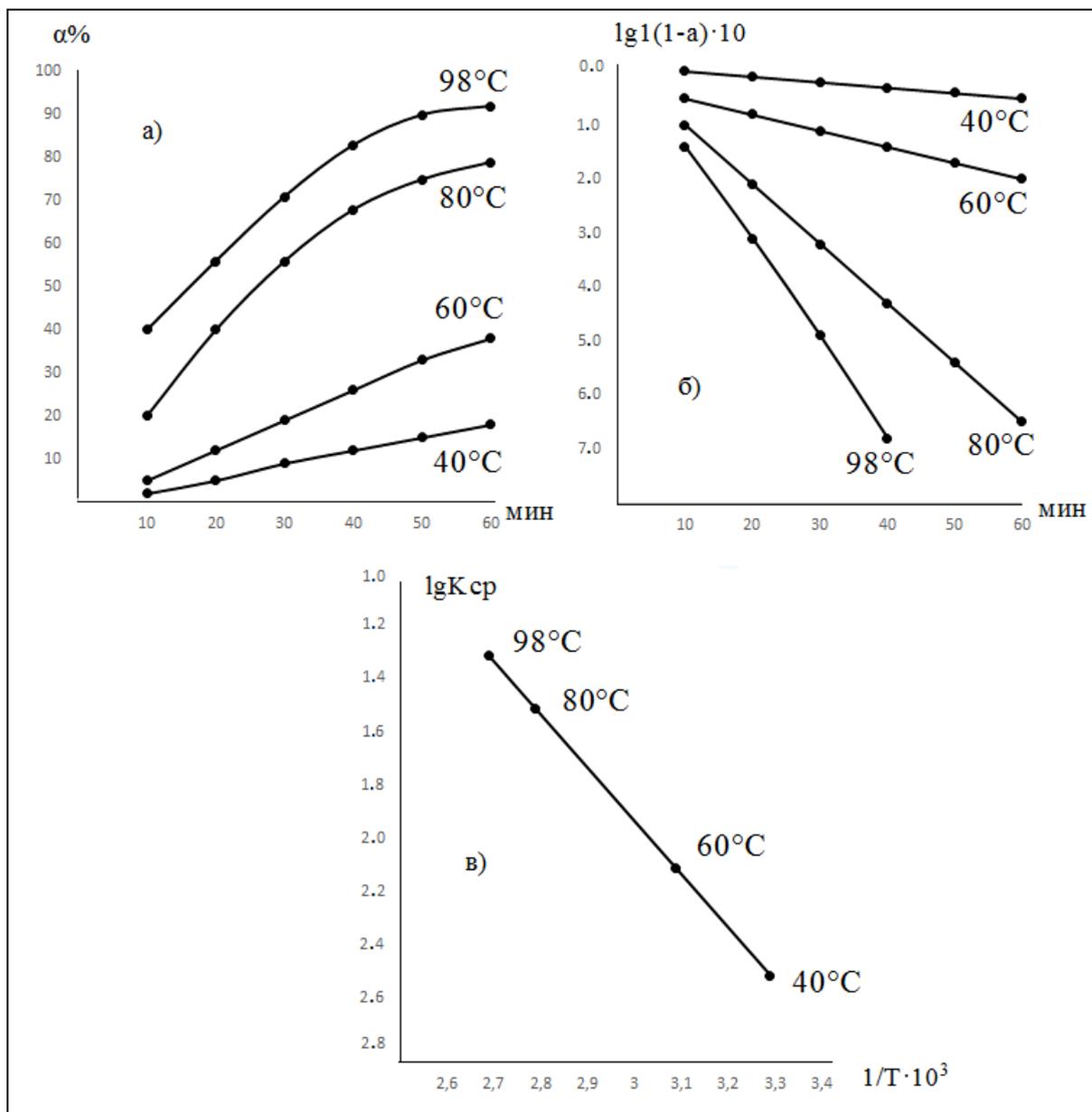


Рисунок 3.4 - Извлечение Al_2O_3 в зависимости от: времени разложения (а), $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени (б) и зависимость $\lg K_{cp}$ от обратной абсолютной температуры $1/T \cdot 10^3$ (в) после разложения 30% фосфорной кислотой аргиллитового сырья Чашма-Сангского месторождения

Для процесса фосфорнокислотного разложения аргиллитовой руды с получением оксидов железа также была рассчитана скорость разложения руды. Расчёт проводился на основании кинетического уравнения первого порядка.

Рисунок 3.5б представляет собой график зависимости $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени – наклон прямых линий на графике составляет от 45 до 47 градусов.

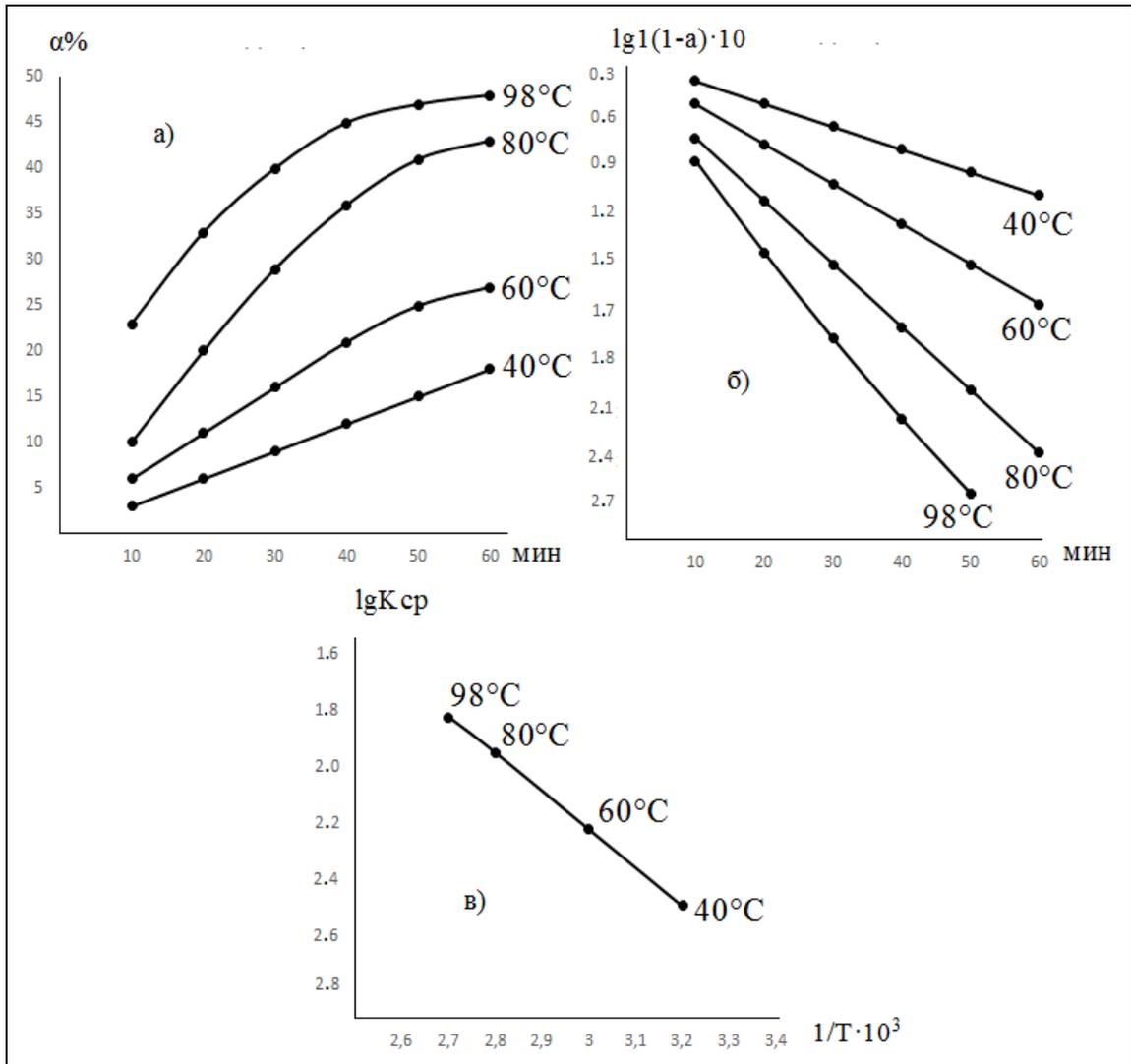


Рисунок 3.5 - Извлечение Fe_2O_3 в зависимости от: времени разложения (а), $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени (б) и зависимость $\lg K_{cp}$ от обратной абсолютной температуры $1/T \cdot 10^3$ (в) после разложения 30% фосфорной кислотой аргиллитового сырья Чашма-Сангского месторождения

Для процесса фосфорнокислотного разложения аргиллитовой руды с получением оксида железа зависимости константы его скорости от температуры изменяются по закону Аррениуса, что наглядно видно из рисунка 3.5в, где представлены зависимости $\lg K_{cp}$ от обратной абсолютной температуры.

Определена энергия активации указанного процесса с получением оксида железа, величина которой равна 29,3 кДж/моль. Проведено построение кинетических кривых для указанного процесса, на основании которых выявлено

протекание процесса в смешанной, близко к кинетически контролируемой области значений.

Следовательно, в данной серии опытов изучена кинетика фосфорнокислотного разложения аргиллитовых руд с выделением из них оксидов алюминия и железа и определены области протекания процесса – он протекает в кинетически контролируемой области значений, более близкой к смешанной области значений.

3.3. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки аргиллитов месторождения Чашма-Санг фосфорнокислотным способом

Переработка аргиллитовых руд Чашма-Сангского месторождения состоит из таких этапов, как:

- размол руд на мельнице;
- отсеивание на ситах частиц с диаметрами не более 0,1 мм;
- обжиг при $t=550-600^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа;
- смешивание аргиллитовой руды с фосфорной кислотой в реакторе;
- разложение аргиллитовой руды фосфорной кислотой в течение 1 часа при $t=20-100^{\circ}\text{C}$;
- разделение полученной пульпы на твёрдую и жидкую фазы;
- разделение фаз – отстаивание и фильтрование;
- получение полезных материалов (рисунок 3.6).

При разложении аргиллитовых руд фосфорной кислотой из указанных руд происходит извлечение таких полезных материалов, как различные соли фосфорной кислоты, извлечение других ценных продуктов.

Твёрдая фаза, полученная после фосфорнокислотного разложения аргиллитовых руд представляет собой смесь, в составе которой фосфаты магния, кальция, иллит, оксид кремния и др. полезные соединения, используемые в строительстве.

В твёрдой фазе также присутствует $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а в жидкой фазе $\text{NaAl}(\text{OH})_4$, нагревание которого вызывает его разложение на глинозём и воду. Фосфаты натрия и калия можно использовать для получения минеральных удобрений.

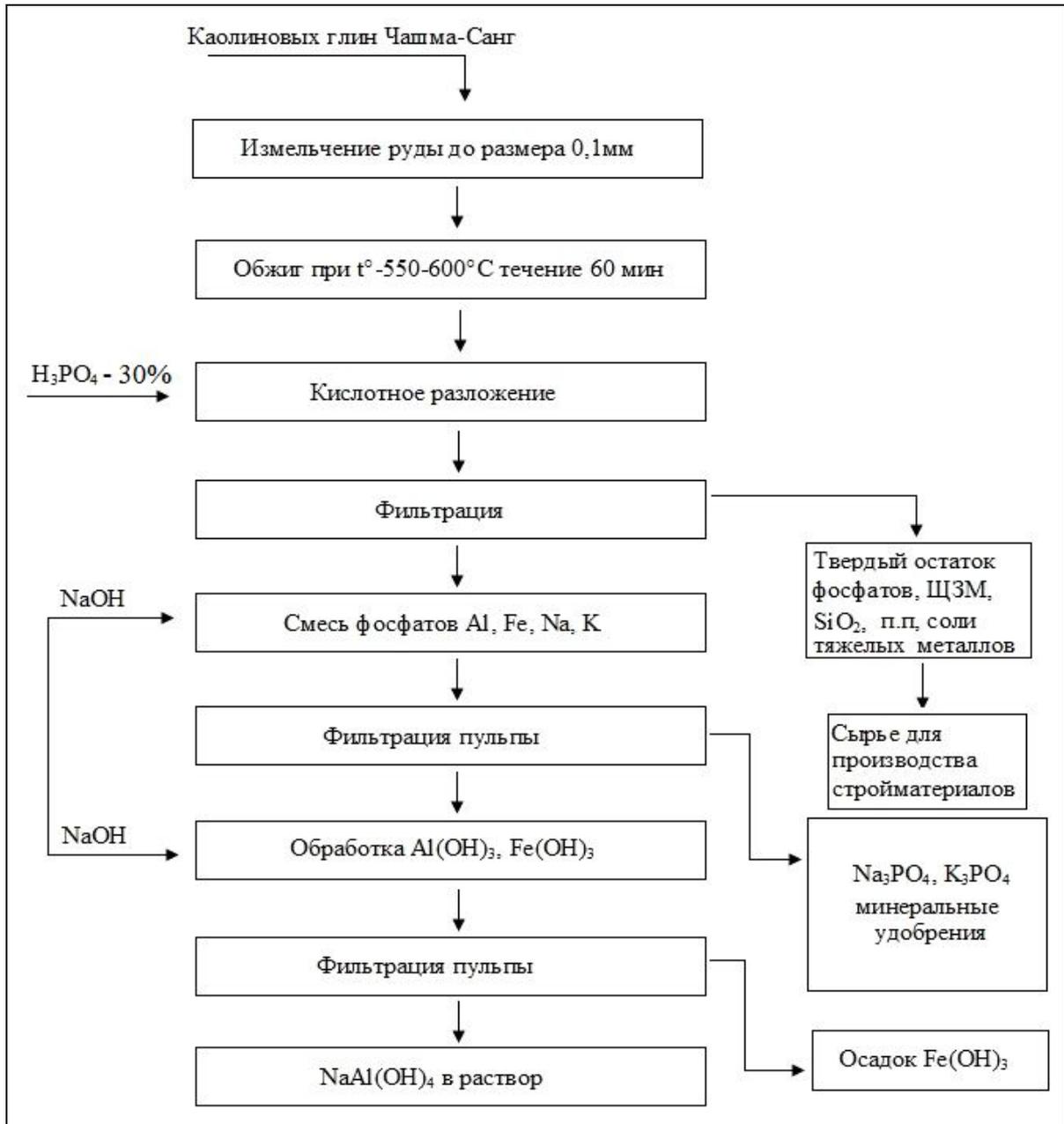


Рисунок 3.6 – Схематическая технологическая схема для комплексной переработки аргиллитового сырья Чашма-Сангского месторождения фосфорнокислотным способом

Таким образом, проведена разработка комплексной принципиальной технологической схемы по переработке аргиллитовых руд Чашма-Сангского месторождения фосфорнокислотным способом, приведённая на рисунке 3.6.

3.4. Спекание каолиновых глин с хлоридом кальция с последующим водным и солянокислотным разложением

Ранее для каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения были проведены исследования их разложения некоторыми минеральными кислотами [66, 71, 72]. Найдены оптимальные параметры выделения полезных компонентов из каолиновых глин.

В настоящем подразделе изучены условия спекания каолиновых глин с хлоридом кальция и последующим водным и солянокислотным разложением с получением хлоридов алюминия и железа.

Объёмный и пламенно-фотометрический анализы каолиновой глины [73] показали содержание в ней следующих соединений (мас%): Al_2O_3 – 24.84; Fe_2O_3 – 10.98; Na_2O – 0.3; K_2O – 2.65; CaO – 1.0; MgO – 1.1; SiO_2 – 50.0; п.п.п. – 6.3.

Исходную каолиновую глину изучили также методом спектрального атомно-эмиссионного анализа на длиннофокусном эмиссионном спектрографе ДФС-8 (таблица 3.3).

Таблица 3.3 - Спектральный анализ исходного сырья - каолиновой глины

Компоненты	Mn	Ni	Co	Ti	V	Cr	Mo	Cu	Pb
Мас%	0.007	0.004	0.002	0.5	0.012	0.009	0.0002	0.004	0.012
Компоненты	Sb	Bi	Cd	Sn	Ga	B	Li	Zn	P
Мас%	0.012	0.0012	0.009	0.0015	0.003	0.015	0.005	0.01	0.012

Каолиновую глину спекали при температуре 780-800°C в соотношении $CaCl_2$: сырьё = 1:1, размер частиц - 0.1 мм, длительность спекания составила 60 мин.

Образцы каолиновой глины также исследовали с использованием дериватографа «Q - 1000» Паулик-Эрдей, скорость изменения температуры составляла 10°C/мин. Для образца исходной каолиновой глины были построены дериватограммы (рисунок 3.7), на основании которых можно констатировать об изменениях в её фазовом составе.

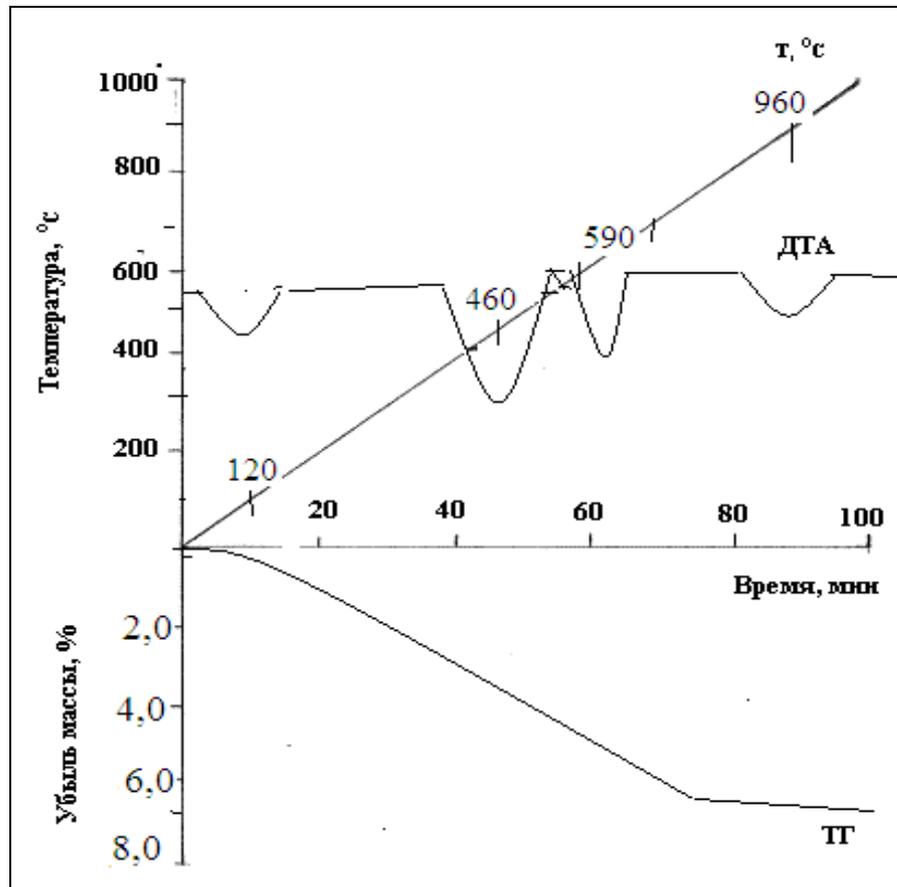


Рисунок 3.7 - Дериватограмма исходного сырья - каолиновой глины

Анализ линий ДТА подтверждает, что при температуре 120°C наблюдается неглубокий эндозэффект, где потеря адсорбированной воды достигает 0,8%. В температурном интервале от 460 до 590°C теряется конституционная влага, потери составляют около 7%.

Как видно на линиях ДТА, при температуре 960°C здесь виден эндотермический эффект, что свидетельствует о том, что каолиновая глина расплавляется и в ней происходят фазовые изменения составляющих её минералов.

Спёк, полученный после термообработки каолиновой глины, подвергали последовательно сначала водной, затем солянокислотной обработке. Эти два последовательных процесса проводили при одинаковых условиях: обрабатывали спёк водой, затем соляной кислотой при $t=98^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, концентрацию кислоты варьировали в пределах от 18 до 20%. Спёк обрабатывали водой, чтобы удалить избыток хлорида кальция, солянокислотная обработка проводилась с

целью выделения из каолиновой глины оксидов алюминия и железа. В процессе данной переработки было получено Fe_2O_3 40-44%, Al_2O_3 88-90%.

На рисунке 3.8 приводятся результаты разложения спёка, полученного после термообработки каолиновой глины с дальнейшей последовательной сначала водной, далее солянокислотной обработкой. Целью данной серии опытов было изучение зависимости степеней извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 данного процесса.

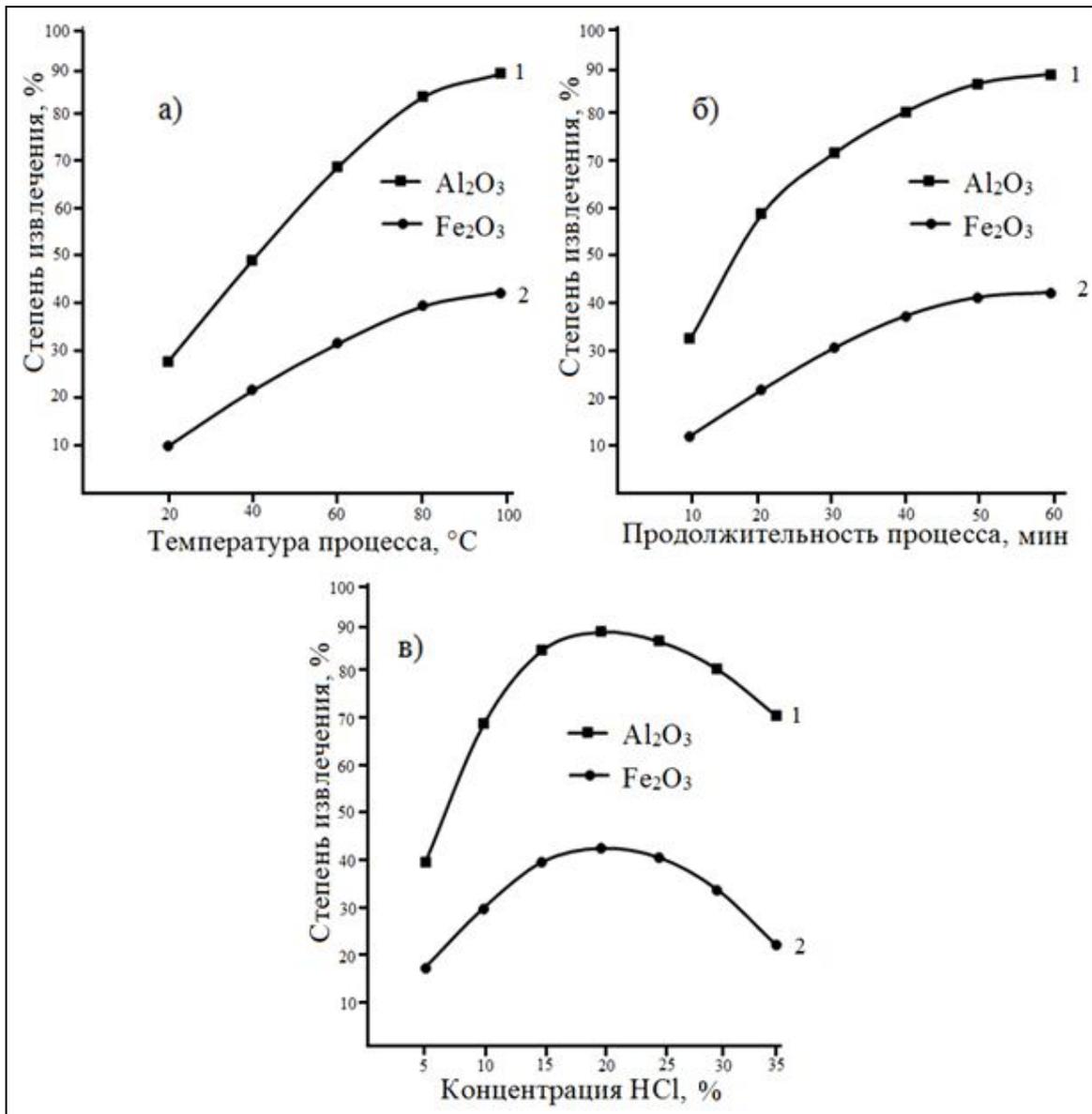


Рисунок 3.8 – Извлечение оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 из каолинового сырья Чашма-Сангского месторождения от: t процесса (а), времени процесса (б) и концентрации HCl (в) при солянокислотном разложении сырья

Влияние температурного режима на данный процесс было исследовано в температурном интервале 20-98°C (процесс проводили при разных температурах, но постоянными были: время обработки 1 час, дозировка и концентрация соляной кислоты – 100 и 20%, соответственно) (рисунок 3.8а). Показано, что при $t=20^{\circ}\text{C}$ извлечение оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 незначительное и составило 28 и 10%, соответственно. При увеличении $t=98^{\circ}\text{C}$ данные показатели значительно возросли и составили 90 и 43%, соответственно.

На рисунке 3.8б приводятся результаты изучения влияния времени солянокислотного разложения каолиновой глины на извлечение полезных материалов, в частности, оксидов алюминия и железа. Данный показатель варьировался в опытах в пределах 10 минут – 1 час. Показано, что при 10-минутной обработке каолиновой глины HCl происходит извлечение 33% оксида алюминия и 12% оксида железа. При увеличении времени обработки аргиллитовой руды данные показатели значительно увеличиваются, достигая максимальных значений при времени обработки руды 1 час, и извлечение при этом составляет: Al_2O_3 90%, Fe_2O_3 43%.

На рисунке 3.8в приводятся результаты изучения влияния концентрации соляной кислоты на извлечение из каолиновой глины оксидов. Концентрация соляной кислоты в опытах варьировалась в пределах 5-35%. Показано, что минимальные концентрации оксидов отмечаются при концентрации кислоты 10%, составляющие: Al_2O_3 - 42%, Fe_2O_3 – 12%, при повышении концентрации соляной кислоты до 35% происходит увеличение извлечения оксидов алюминия и железа, которые составляют значения: Al_2O_3 - 74%, Fe_2O_3 – 18%. Однако максимальное извлечение оксидов происходит при концентрации HCl, равной 20% - Al_2O_3 - 90%, Fe_2O_3 – 43%.

Кроме того, извлечение оксидов железа и алюминия из каолиновой глины Чашма-Сангского месторождения в зависимости от различных параметров приводится в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Извлечение оксидов из каолинового сырья в зависимости от времени разложения, t разложения и концентрации соляной кислоты

П/№	Продолжительность разложения, мин	Извлечение, в %	
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	10	33	12
2	20	60	22
3	30	73	31
4	40	82	38
5	50	88	42
6	60	90	43
П/№	Температура разложения, °С	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	20	28	10
2	40	50	22
3	60	70	32
4	80	85	40
5	98	90	43
П/№	Концентрация кислоты, %	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	5	42	12
2	10	70	27
3	15	82	38
4	20	90	43
5	25	86	35
6	30	81	29
7	35	74	18

На основании проведённого цикла опытов можно констатировать, что для разложения каолиновой глины оптимальными параметрами являются: разложение HCl в течение 1 часа при $t=98^{\circ}\text{C}$, концентрация HCl от 18 до 20%, тонкость помола <0.1 мм.

3.5. Изучение кинетических параметров солянокислотного разложения каолиновых глин месторождения Чашма-Санг с предварительным спеканием с хлоридом кальция

Проводилось исследование кинетических процессов, протекающих при солянокислотном разложении каолинов Чашма-Сангского месторождения, для которых проводили предварительное спекание с реагентом хлоридом кальция.

Для изучения кинетических процессов, протекающих при солянокислотном разложении каолинов Чашма-Сангского месторождения с получением оксида алюминия были построены кинетические кривые указанного процесса (рисунок 3.9а). Можно констатировать, что максимальное извлечение из каолиновой глины оксида алюминия протекает в течение 1 часа при $t=98^{\circ}\text{C}$, при этом из каолина извлекается от 87 до 90% 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 данного процесса разложения с получением оксидов алюминия была рассчитана скорость разложения каолиновой глины. Расчёт проводился на основании кинетического уравнения первого порядка.

Рисунок 3.9б представляет собой график зависимости $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени – наклон прямых линий на графике составляет от 34 до 38 градусов.

Для рассматриваемого процесса разложения с получением оксида алюминия зависимости константы его скорости от температуры изменяются по закону Аррениуса, что наглядно видно из рисунка 3.9в, где представлены зависимости $\lg K_{\text{ср}}$ от обратной абсолютной температуры.

Определена энергия активации указанного процесса, величина которой равна 23,7 кДж/моль. Проведено построение кинетических кривых для указанного процесса, на основании которых выявлено протекание процесса в диффузионно контролируемой области значений, более близкой к смешанной области.

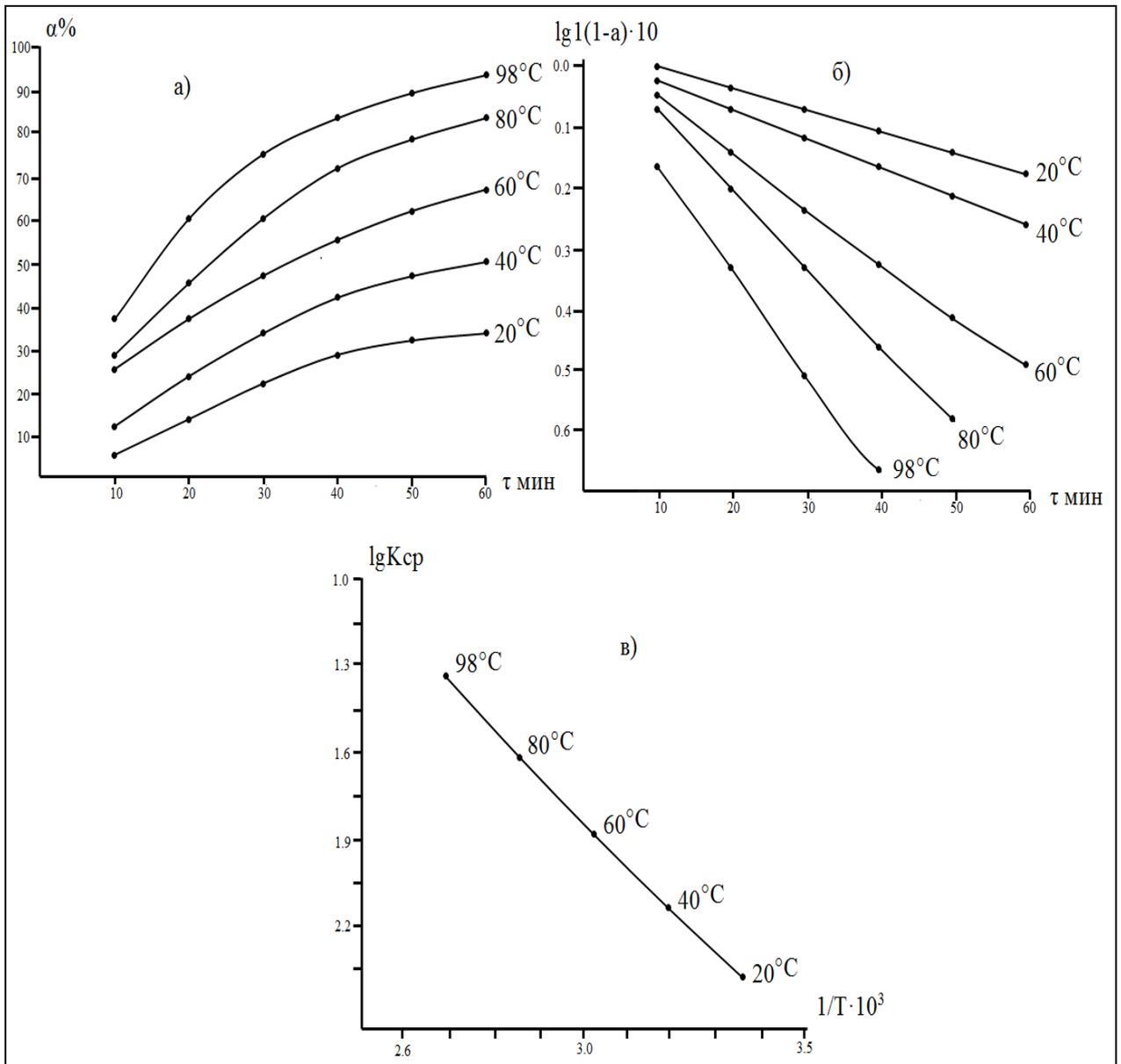


Рисунок 3.9 - Извлечение Al_2O_3 в зависимости от: времени разложения (а), $lg1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени (б) и зависимость lgK_{cp} от обратной абсолютной температуры $1/T \cdot 10^3$ (в) после разложения 30% соляной кислотой каолиновой глины Чашма-Сангского месторождения с предварительным спеканием с хлоридом кальция

3.6. Азотнокислотное разложение каолиновых глин с предварительным спеканием с гидроксидом натрия

В настоящем подразделе приводятся результаты проведённого цикла опытов по азотнокислотному разложению каолинов Чашма-Сангского месторождения спеканием с реагентом гидроксидом натрия.

Минералы, составляющие каолиновую глину, подтверждаются снятой штрих-диаграммой исходной каолиновой глины и её остатка (рисунок 3.10а).

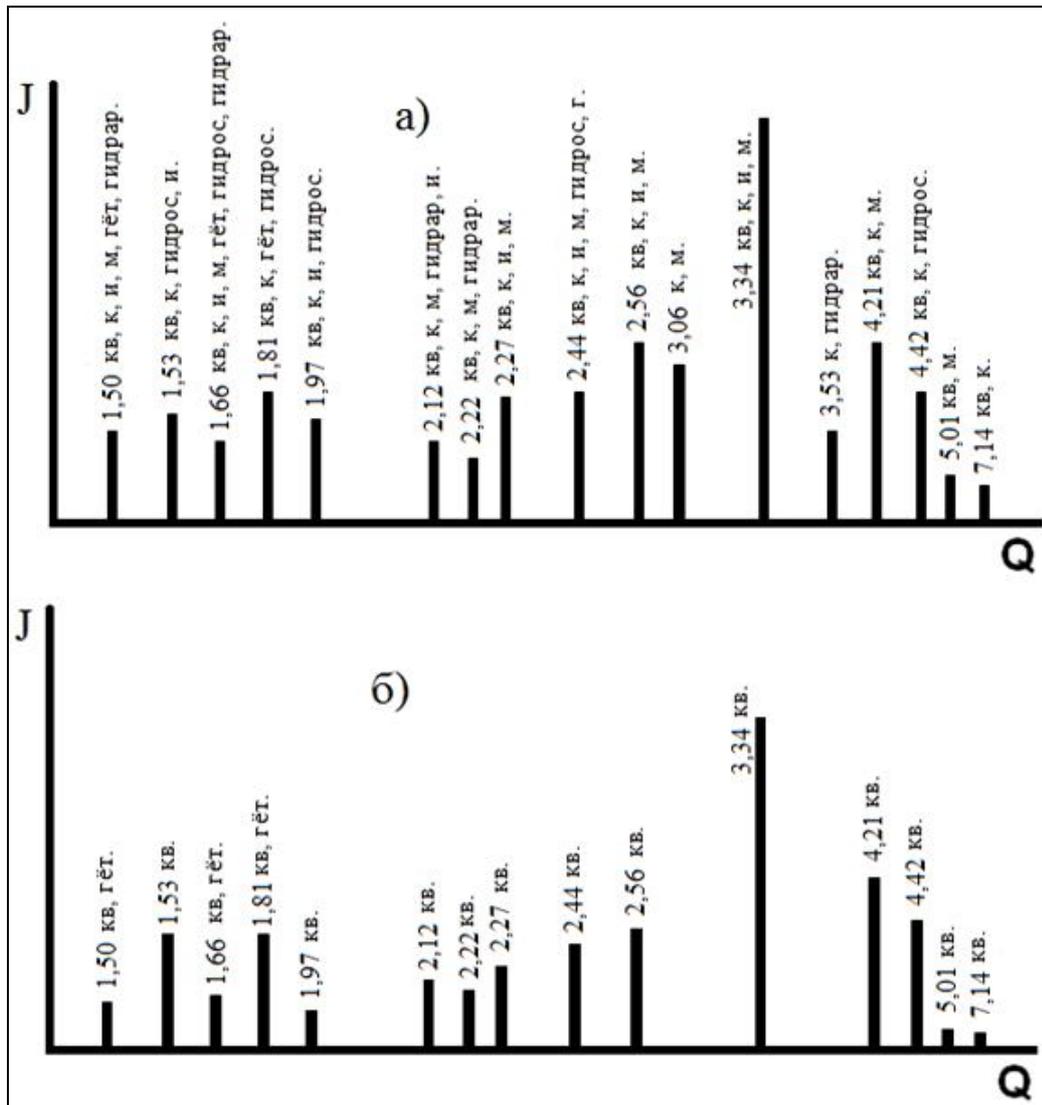


Рисунок 3.10 - Штрих-диаграмма исходного каолинового сырья (а) и остатка после его прокаливания ($t=800-850^{\circ}\text{C}$ и $40\% \text{HNO}_3$) (б) (кв - кварц; к - каолинит; и - иллит; м - монтмориллонит; гёт - гётит; г - гематит; гидрос - гидрослюда; гидрар - гидраргиллит)

Спекание каолиновой глины и NaOH провели при $t=800-850^{\circ}\text{C}$, затем полученный спёк растворяли в азотной кислоте (40%), затем снимали штрих-диаграмму (рисунок 3.10б). Практически все минералы состава каолиновой глины разлагаются азотной кислотой с образованием азотнокислых солей, за исключением гётита и α -кварца, дифракционные линии которых проявляются на

штрих-диаграмме.

Были изучены различные физико-химические параметры азотнокислотного разложения каолинов с целью определения наиболее оптимальных параметров разложения (t процесса, время разложения, концентрация азотной кислоты) (рисунки 3.11 и 3.12, таблица 3.5).[104]

Рассмотрено влияние температуры (рисунок 3.11а) на указанное разложение с выделением оксидов - Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Можно констатировать, что увеличение t процесса от 20 до 98°C значительно увеличивает извлечение оксидов состава аргиллитовой руды, в частности, при данных температурных показателях извлечение Al_2O_3 составляет при 20°C – 11,0%, при 98°C – 84,0%, Fe_2O_3 – соответственно, 6,0 и 53,0%, то есть значительно увеличивается.

На рисунке 3.11б приводятся результаты изучения влияния времени данного разложения каолина на извлечение полезных материалов, в частности, оксидов алюминия и железа. Данный показатель варьировался в опытах в пределах 10 минут – 1 час. Показано, что при 10-минутной обработке каолиновой глины азотной кислотой происходит извлечение 23,0% оксида алюминия и 14,0% оксида железа. При увеличении времени обработки данные показатели значительно увеличиваются, достигая максимальных значений при времени обработки каолина 1 час, и извлечение при этом составляет: Al_2O_3 84,0%, Fe_2O_3 53,0%.

На рисунке 3.11в приводятся результаты изучения влияния концентрации азотной кислоты на извлечение оксидов. Концентрация азотной кислоты в опытах варьировалась в пределах 10-60%. Показано, что минимальные концентрации оксидов отмечаются при концентрации кислоты 10%, составляющие: Al_2O_3 – 30,0%, Fe_2O_3 – 18,0%, при повышении концентрации азотной кислоты до 40% происходит значительное увеличение извлечения оксидов алюминия и железа, которые составляют максимальные значения: Al_2O_3 – 84,0%, Fe_2O_3 – 53,9%. При максимальной концентрации азотной кислоты (60%) осуществляется более низкое извлечение оксидов, чем при обработке 40% азотной кислотой.

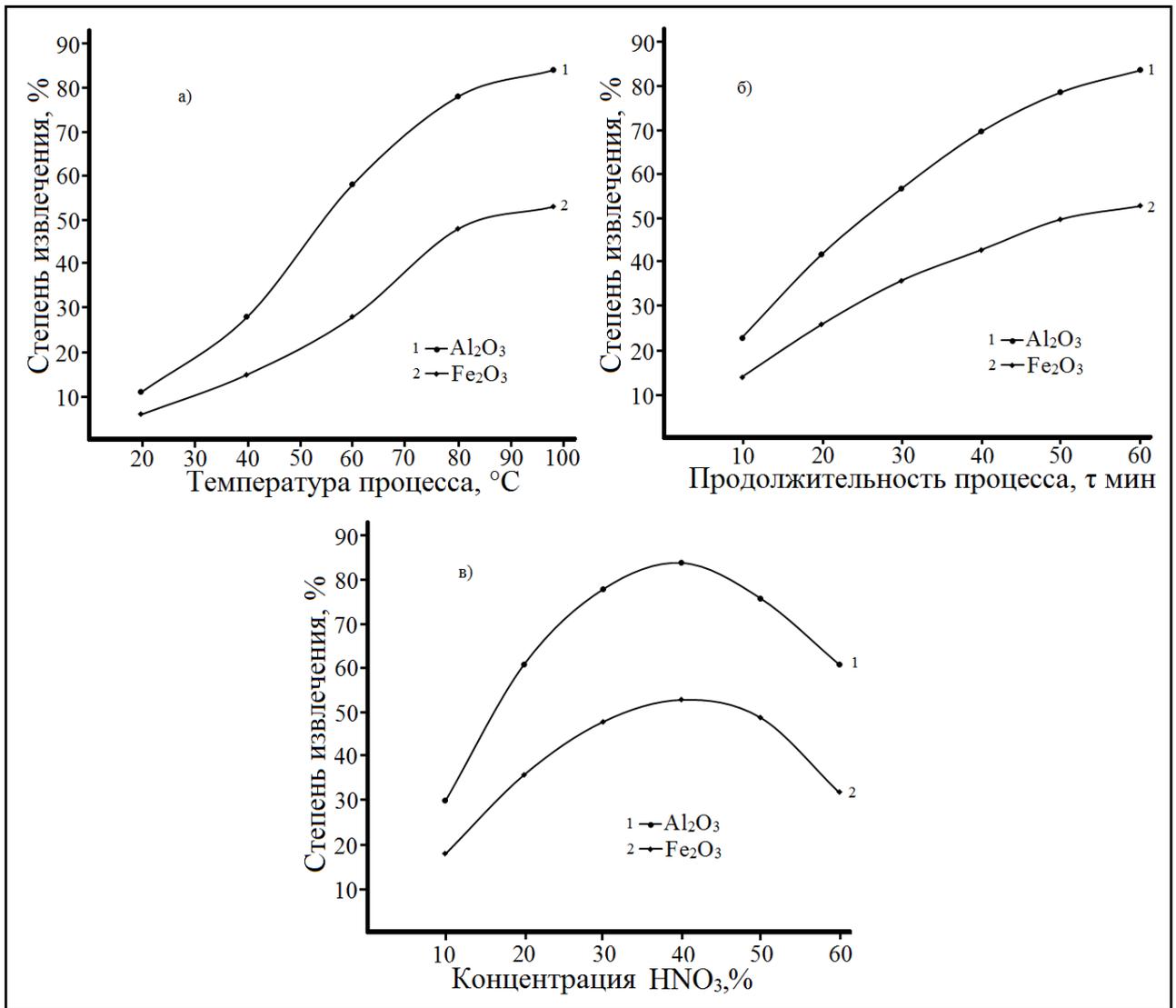


Рисунок 3.11 - Извлечение оксидов алюминия и железа из каолинового сырья от: t разложения (а), времени разложения (б) и концентрации азотной кислоты (в) (1 \rightarrow Al_2O_3 , 2 \rightarrow Fe_2O_3)

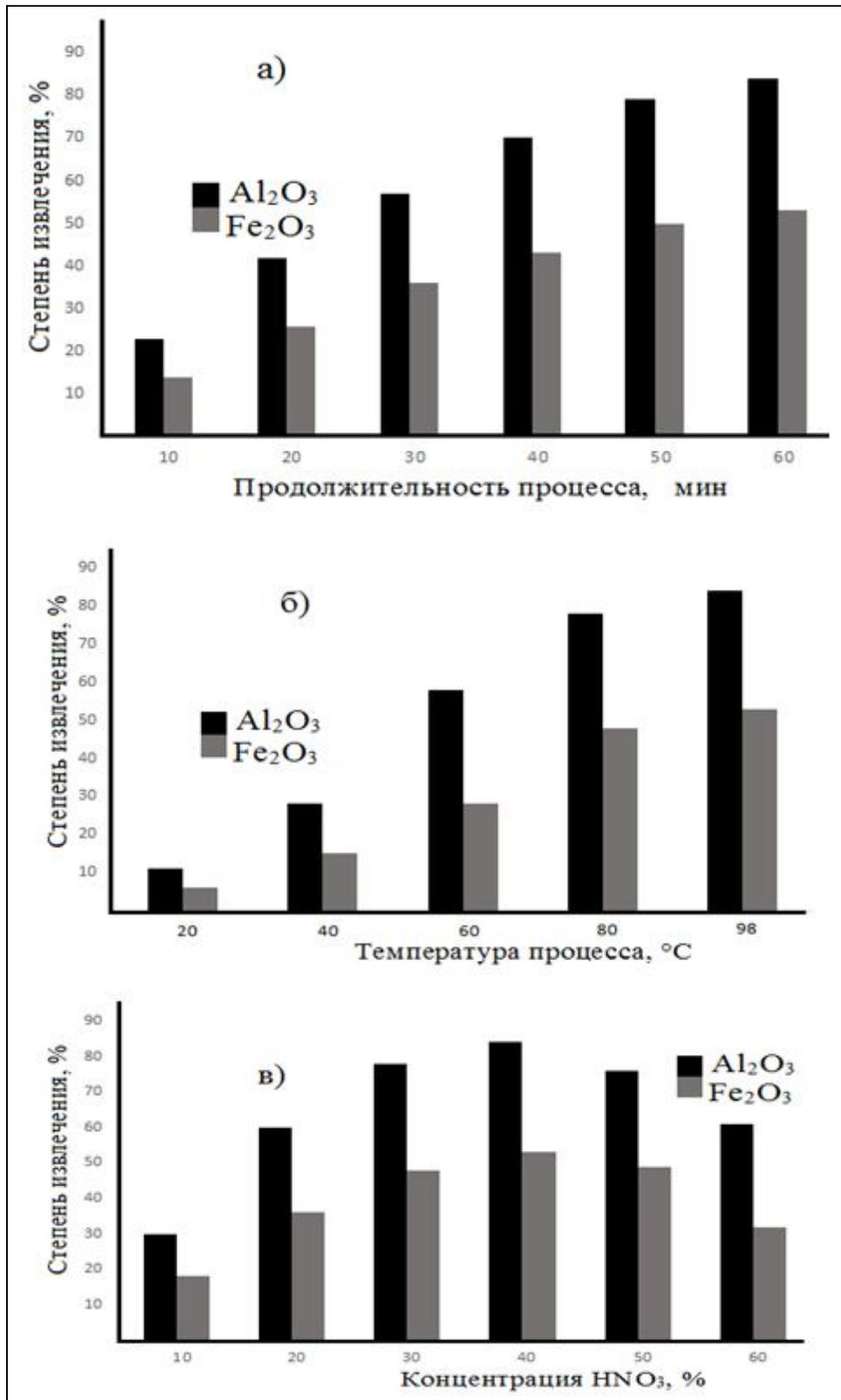


Рисунок 3.12 - Гистограмма зависимости степени извлечения оксидов алюминия и железа в раствор от: продолжительности процесса (а), температуры (б) и концентрации азотной кислоты (в)

Таблица 3.5 - Извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 в зависимости от продолжительности процесса азотнокислотного разложения, температуры процесса и концентрации азотной кислоты

П/№	Продолжительность разложения, мин	Извлечение, в %	
		Al_2O_3	Fe_2O_3
1	10	23	14
2	20	42	26
3	30	57	36
4	40	70	43
5	50	79	50
6	60	84	53
П/№	Температура разложения, °C	Al_2O_3	Fe_2O_3
1	20	11	6
2	40	28	15
3	60	58	28
4	80	78	48
5	98	84	53
П/№	Концентрация кислоты, %	Al_2O_3	Fe_2O_3
1	10	30	18
2	20	61	36
3	30	78	48
4	40	84	53
5	50	76	49
6	60	61	32

На основании проведенных опытов для переработки каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения проведена разработка принципиальной технологической схемы, включающая спекание с NaOH и разложение данной руды азотной кислотой. Переработка каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения состоит из таких этапов, как:

- размол руд на мельнице;

- отсеивание на ситах частиц с диаметрами не более 0,1 мм;
- смешивание каолиновой глины и 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 30-40 мин при $t=80^{\circ}\text{C}$;
- фильтрация полученной смеси;
- разделение твёрдой и жидкой фаз;
- разложение твёрдой фазы HNO_3 (концентрацией 40%);
- отстаивание пульпы;
- фильтрование пульпы;
- получение полезных материалов (рисунок 3.13).

При разложении азотной кислотой каолиновых глин из указанных руд происходит извлечение таких полезных материалов, как различные соли азотной кислоты, извлечение других ценных продуктов.

Твёрдая фаза, полученная после азотнокислотного разложения каолинов представляет собой смесь, в составе которой нитраты алюминия, железа.

В твёрдой фазе также присутствует $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а в жидкой фазе $\text{NaAl}(\text{OH})_4$, нагревание которого вызывает его разложение на глинозём и воду. Нитраты натрия и калия можно использовать для получения минеральных удобрений.

Таким образом, проведена разработка комплексной принципиальной технологической схемы по переработке каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения азотнокислотным способом, приведённая на рисунке 3.13.

Следовательно, после выполненного цикла опытов для разложения каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения рекомендованы следующие наиболее рациональные параметры проведения процесса разложения: спекание с NaOH при $t=800-850^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа и соотношении NaOH и каолина = 1:1, обработка водой (30-50 минут) и азотной кислотой (1 час) при $t=98^{\circ}\text{C}$, концентрация азотной кислоты 40%, тонкость помола каолина $< 0,1\text{мм}$. При выполнении этих условий из каолина извлекается 84,0% Al_2O_3 и 53,0% Fe_2O_3 .

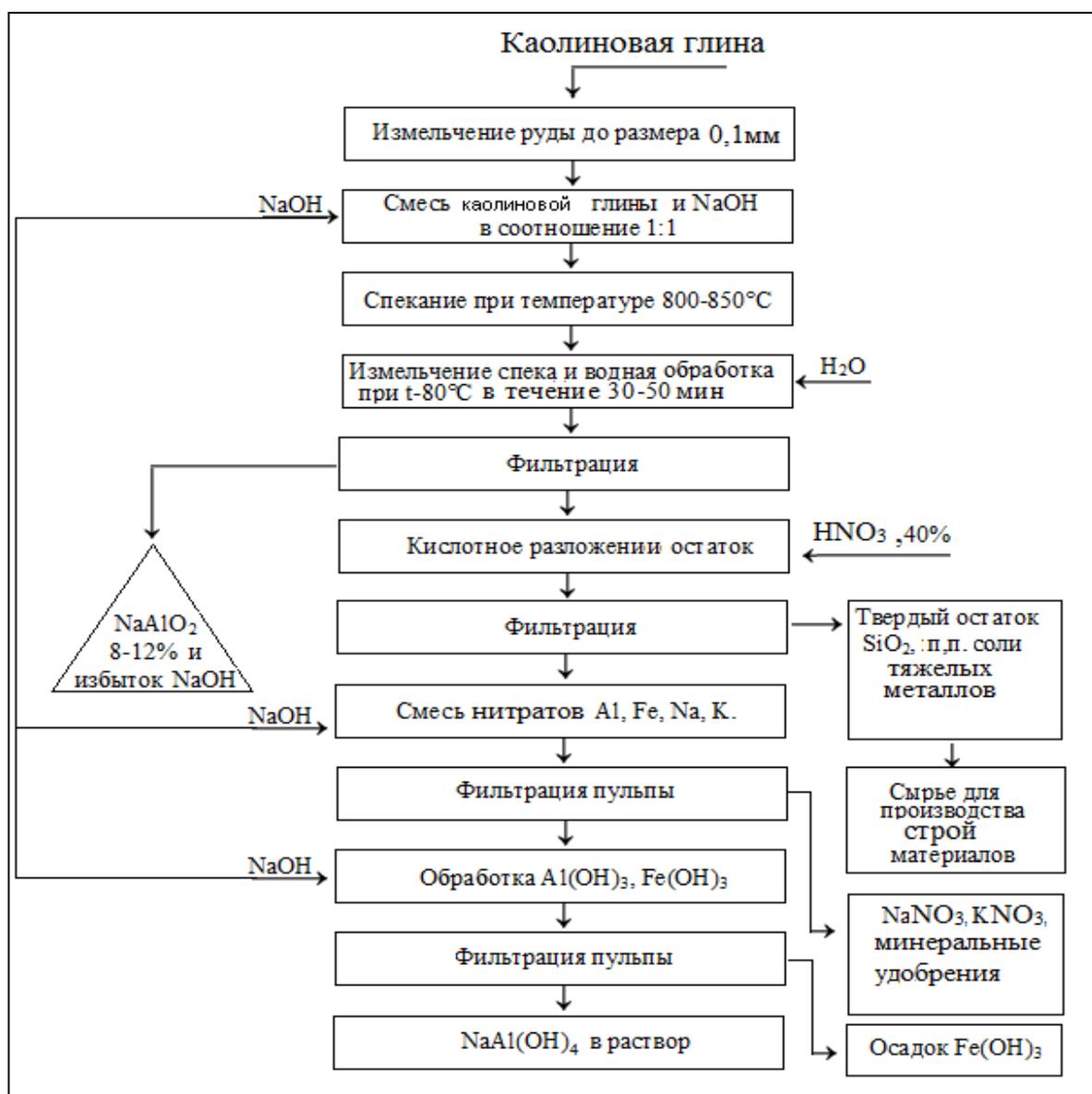


Рисунок 3.13 – Схематическая технологическая схема для переработки каолинового сырья Чашма-Сангского месторождения методом спекания и дальнейшим разложением азотной кислотой

3.7. Изучение кинетики разложения каолиновых глин азотной кислотой с предварительным спеканием с гидроксидом натрия

Для изучения кинетических процессов, протекающих при разложении каолиновых глин азотной кислотой и спеканием с NaOH с получением оксида алюминия, были построены кинетические кривые указанного процесса (рисунок 3.14) и с получением оксида железа (рисунок 3.15). Можно констатировать, что максимальное извлечение из каолиновой глины оксида алюминия протекает в

течение 1 часа при $t=98^{\circ}\text{C}$, при этом из руды извлекается от 81 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 76-78%. [103]

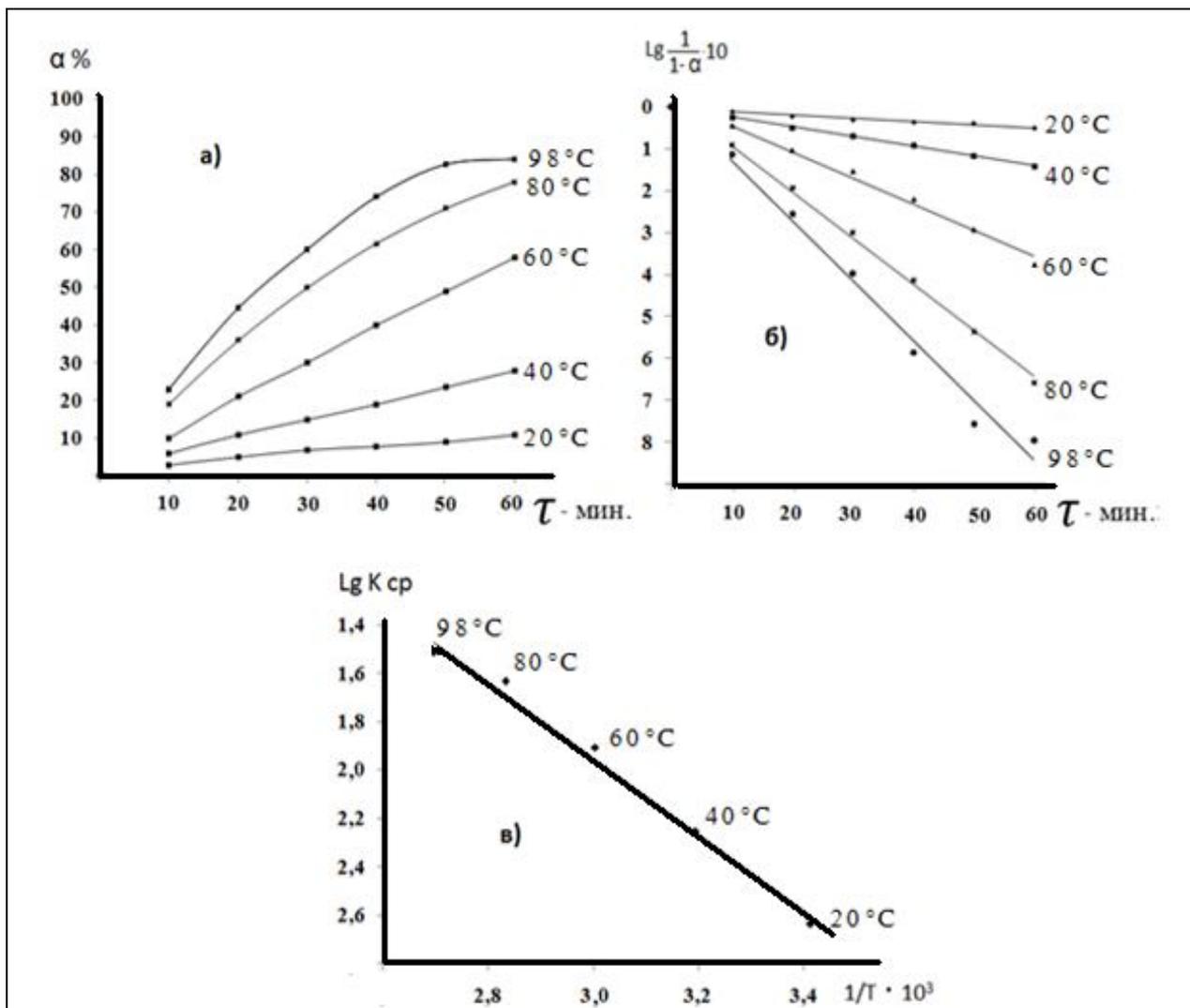


Рисунок 3.14 - Извлечение Al_2O_3 в зависимости от: времени разложения (а), $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени (б) и зависимость $\lg K_{\text{cp}}$ от обратной абсолютной температуры $1/T \cdot 10^3$ (в) после разложения 40% азотной кислотой каолинового сырья Чашма-Сангского месторождения с предварительным спеканием с NaOH

Для процесса азотнокислотного разложения каолина с получением оксидов алюминия была рассчитана его скорость разложения. Расчёт проводился на основании кинетического уравнения первого порядка.

В температурном интервале $20-40^{\circ}\text{C}$ – кривые прямолинейные, выше 60°C – кривые параболические, так как при этой температуре и более высокой

происходит полное разложение глинозёмсодержащих минералов.

Рисунки 3.14б и 3.15б представляют собой графики зависимости $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени.

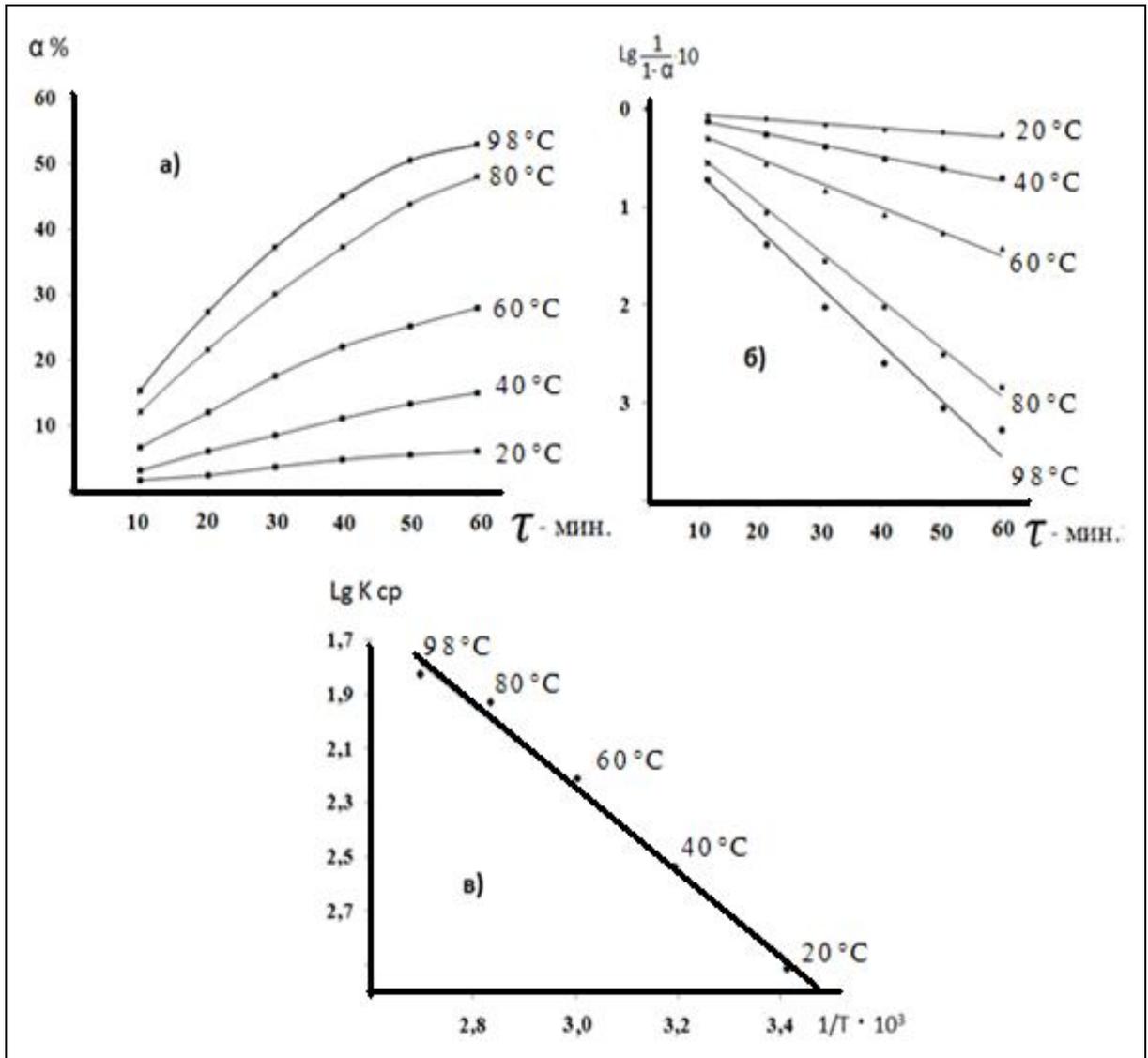


Рисунок 3.15 - Извлечение Fe_2O_3 в зависимости от: времени разложения (а), $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени (б) и зависимость $\lg K_{\text{cp}}$ от обратной абсолютной температуры $1/T \cdot 10^3$ (в) после разложения 40% азотной кислотой каолинового сырья Чашма-Сангского месторождения с предварительным спеканием с NaOH

Для процесса азотнокислотного разложения каолина с получением оксида алюминия и оксида железа зависимости констант скорости разложения от температуры изменяются по закону Аррениуса, что наглядно видно из рисунков 3.14в и 3.15в, где представлены зависимости $\lg K_{\text{cp}}$ от обратной абсолютной

температуры.

Определены энергии активации указанных процессов, величины которых для Al_2O_3 равна 28,36 кДж/моль, для Fe_2O_3 – 27,79 кДж/моль. Проведено построение кинетических кривых для указанных процессов, на основании которых выявлено протекание процессов извлечения оксида алюминия и оксида железа в смешанной области значений, более близкой к диффузионной области значений.

3.8. Сравнительный анализ коагулирующей способности сульфата алюминия со смешанным алюможелезосодержащим коагулянтom

Соли железа (III) используют, как коагулянты, так как они по коагулирующим характеристикам являются лучшими коагулянтами, чем соли алюминия. Они проявляют лучшие коагулирующие характеристики, в частности, улучшают низкотемпературную коагуляцию воды, не зависят от pH воды, скорость осаждения скоагулированных частиц и сокращение длительности отстаивания осадка [65, 77].

Соли железа имеют недостаток – их необходимо достаточно точно дозировать при использовании, переизбыток их вызывает загрязнение уже очищенной воды ионами железа. Однако данный недостаток является устранимым, если в очищаемую воду добавить соли алюминия. Следовательно, смешанные коагулянты необходимо создавать на основе смеси с содержанием, как солей алюминия, так и солей железа, поскольку их комплексное использование улучшает эффект очистки вод. Поэтому коагулянт на основе алюминия и железа является более сильным по своим коагулирующим способностям, чем коагулянт на основе только алюминия или только железа. Смешанный алюможелезосодержащий коагулянт проявляет свои свойства в широком диапазоне pH воды, так как при взаимодействии с водой указанного коагулянта образуются разнообразные продукты его гидролиза – полигетероядерные комплексы, имеющие различные физико-химические свойства. Смешанный алюможелезосодержащий коагулянт также проявляет лучше свои коагулирующие свойства в холодной воде (до 20°C) по сравнению с

сульфатами алюминия и железа [65].

Смешанный коагулянт способствует снижению ионов железа в очищаемой воде, то есть риски передозировки питьевых вод ионами железа.

Авторы [65, 77] разработали методы получения смешанных коагулянтов, а также исследовали их коагулирующие характеристики и провели сравнительный анализ из коагулирующих характеристик с другими известными коагулянтами.

Авторы [82] получили алюможелезосодержащие коагулянты из местных сырьевых материалов – зелёных глин, которые проявили высокую коагулирующую способность. Также получили алюможелезосодержащие коагулянты из каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения и провели сравнительный анализ коагулирующих характеристик полученного коагулянта с известным коагулянтом сульфатом натрия.

Методика получения смешанного коагулянта приводится авторами в [66]. Для его получения проводили солянокислотную обработку каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения в течение 1 часа, температура обработки составляла 90°C, соляная кислота бралась 20% концентрации.

Определение коагулирующих характеристик полученного смешанного коагулянта производится на основании следующих параметров: количество коагулянта, температура воды, содержание различных посторонних примесей, определённый объём воды для коагуляции и другие факторы.

Действие полученного коагулянта сравнивали с коагулирующими характеристиками сернокислого алюминия, являющегося стандартным коагулянтом (таблица 3.6).

Показано, что на процесс коагуляции и его скорость в основном оказывают влияние количество коагулянта и время взаимодействия коагулянта с водой (таблица 3.6).

Таблица 3.6 - Сравнение коагулирующей способности стандартного сернокислого алюминия со смешанным алюможелезосодержащим коагулянтом

№	Объем 1% коагулянта, в мл/дм ³		τ, мин	Остаточное содержание в воде взвешенных веществ, мг/дм ³	
	Сернокислый алюминий по ГОСТу	Смешанный коагулянт		Сернокислый алюминий по ГОСТу	Смешанный коагулянт
1	10	10	6	28.2	25.3
2	20	20	6	27.2	15.5
3	30	30	6	23.9	11.05
4	40	40	6	22.5	8.1
5	50	50	6	15.8	5.7
6	10	10	12	23.4	21.25
7	20	20	12	21.5	9.75
8	30	30	12	15.3	6.45
9	40	40	12	14.3	5
10	50	50	12	10.9	3.8
11	10	10	18	21.5	20.05
12	20	20	18	19.1	8.8
13	30	30	18	13.4	6.45
14	40	40	18	10.4	4.8
15	50	50	18	8.6	2.95
16	10	10	24	19.1	17.9
17	20	20	24	17.2	8.55
18	30	30	24	12.9	6.45
19	40	40	24	11.95	4.65
20	50	50	24	8.1	2.6
21	10	10	30	18.6	18.2
22	20	20	30	15.3	7.85
23	30	30	30	11.95	6.25
24	40	40	30	11.5	4.3
25	50	50	30	7.1	2.25

Таким образом, если доза коагулянта составляла 10 мл/дм^3 , при этом количество примесей составляло 25.3 мг/дм^3 , при увеличении количества коагулянта до 50 мл/дм^3 количество примесей снижалось примерно в 5 раз, составляя при этом 5.7 мг/дм^3 , во всех опытах время коагулирования составляло 5-6 минут. Максимальное осаждение примесей отмечалось при дозе коагулянта 50 мл/дм^3 и обработке воды в течение 30 минут, при этих показателях количество примесей снижалось ещё в два раза, составляя всего 2.25 мг/дм^3 .

Эффективность рассматриваемого коагулянта подтверждена лабораторными исследованиями, он проявляет свои свойства даже при максимальных мутностях воды. Так, при мутности воды, составляющей 410 мг/дм^3 взвешенных веществ обработка коагулянтом в течение 30 минут дозой 50 мл/дм^3 позволяет в итоге получить чистую воду с чистотой 99.45%. Смешанный алюможелезосодержащий коагулянт также коагулирует тяжёлые металлы, его использование даёт возможность получения максимально чистой воды, в которой количество вредных примесей является минимальным по сравнению с другими известными классическими коагулянтами.

На рисунке 3.16 приводятся результаты опытов со смешанным алюможелезосодержащим коагулянтом с определением его коагулирующей способности в зависимости от различного времени коагулирования и различных температурах воды по сравнению с традиционным коагулянтом сульфатом алюминия.

Рисунок 3.16а показывает, что коагулянт сульфат алюминия при $t=5-15^\circ\text{C}$ проявляет слабые седиментационные и агрегатообразующие свойства, так как образующийся в результате реакций оксид алюминия является в указанных температурах устойчивым и слабо проявляющим коагулирующие свойства. Кроме того, использование сульфата алюминия в качестве коагулянта приводит к повышению в очищаемой воде остаточного алюминия.

Как известно, все живые существа в своём составе имеют соединения или ионы алюминия, однако чистый алюминий или его ионы не несут каких-либо физиологических нагрузок в живых организмах.

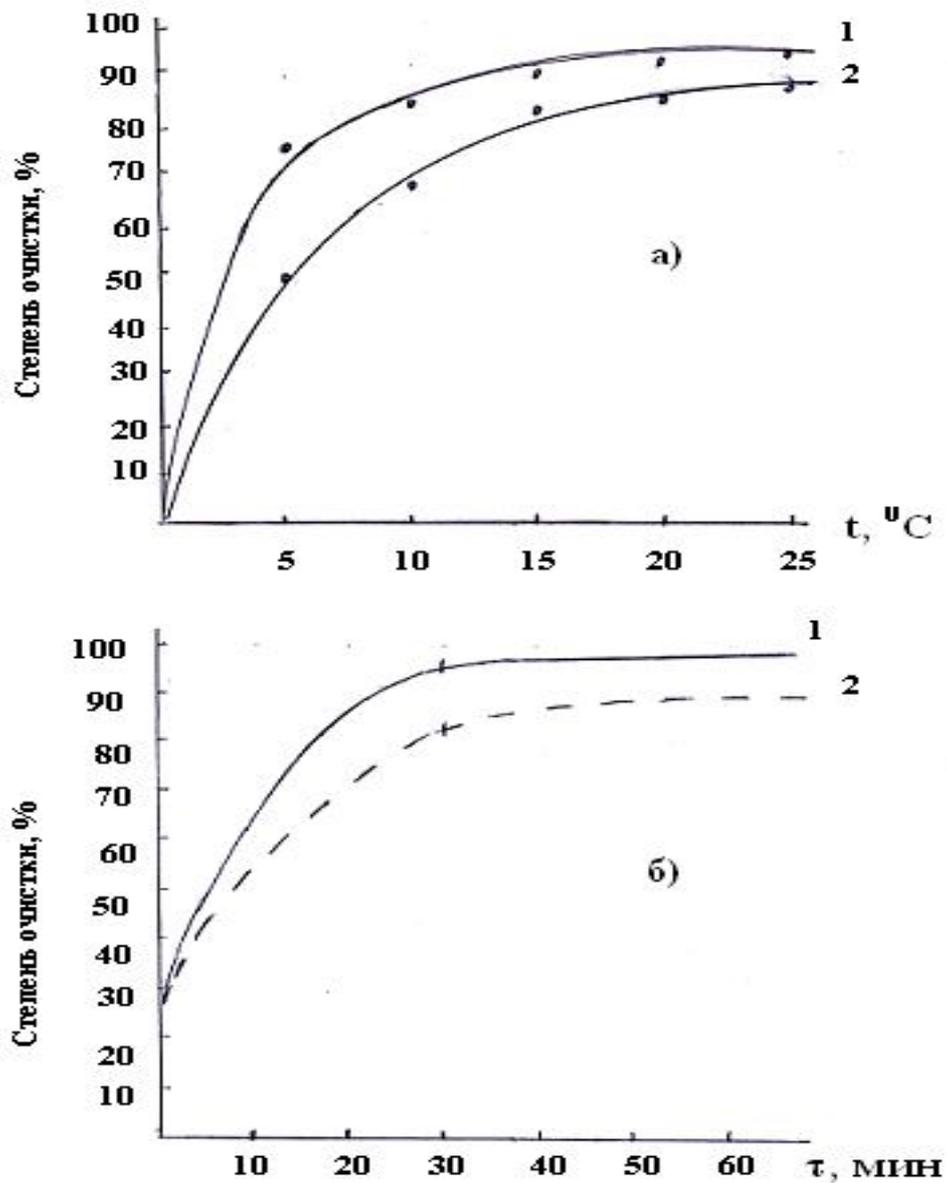


Рисунок 3.16 – Изменение коагуляции от t процесса (а) и времени коагулирования (б). 1 - смешанный коагулянт, 2 - сульфат алюминия (в смешанном коагулянте соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 6:1$)

Избыточное количество солей алюминия в человеческом организме, которые поступили в него с питьевой водой, в основном выводится естественным путём, некоторые количества алюминия в виде ионов всасываются желудочно-кишечным трактом и поступают в кровь, выводятся затем через почки. Если же выводящая деятельность почек нарушена, то алюминий начинает накапливаться в организме, что приводит к анемии, хрупкости костей и нарушению метаболизма основных ионов.

Как видно из рисунка 3.16а, смешанный коагулянт проявляет более сильную коагулирующую способность по сравнению с традиционным коагулянтом сульфатом алюминия. Смешанный коагулянт при $t=5-10^{\circ}\text{C}$ проявляет более сильные коагулирующие свойства и эффективнее очищает воду, чем сульфат алюминия.

Смешанный коагулянт рекомендуется применять для очистки вод в концентрациях 10-150 мг/дм³, данные дозы не являются вредными для здоровья человека, так как при его использовании не наблюдается превышений ПДК по алюминию и железу.

Как видно из рисунка 3.16б, при одинаковом времени действия коагулянтов коагулирующие свойства смешанного алюможелезосодержащего коагулянта значительно выше указанных свойств сульфата алюминия.

Таким образом, можно констатировать, что при использовании смешанного алюможелезосодержащего коагулянта в течение 30 минут его количество в 2.5-3 раза меньше, чем при использовании при том же времени коагулирования сульфата алюминия, причем необходимо отметить, что чистота воды, полученной после коагулирования смешанным коагулянтом составляет 99.45%, для сульфата алюминия этот показатель несколько ниже и составляет 89.2%, то есть смешанный алюможелезосодержащий коагулянт является более эффективным коагулянтом.

3.9. Заключение по третьей главе

В настоящем заключении обобщаются результаты проведённых исследований по изучению разложения исходных алюмосиликатных руд серной кислотой, а также указанных руд после предварительной термической обработки и обработки серной кислотой. Наряду с аргиллитами и каолиновыми глинами рассматриваются и другие алюмосиликатные руды Таджикистана для сравнения.

Для обобщения рассмотрены такие алюмосиликатные руды, как нефелиновые сиениты Турпи, каолиновые глины и сиаллиты месторождения Зидды, аргиллиты Зидды и Чашма-Санг (таблица 3.7).

В таблице 3.7 обобщены результаты по изучению химического состава различных алюмосиликатных руд различных месторождений, а также низкокачественного алюмосодержащего сырья – бентонитов и цеолитов Таджикистана.

Таблица 3.7 - Химический состав алюмосиликатных руд (основные компоненты), 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	Сиаллиты:									
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										

Результаты разложения алюмосиликатных руд серной кислотой представлены на рисунках 3.17 (исходные руды) и 3.18 (с предварительной термообработкой руды при $t =$ от 700 до 900 $^{\circ}\text{C}$), а также в таблице 3.8. Как видно из рисунка 3.16, при обработке алюмосиликатных руд H_2SO_4 при $t=95-98^{\circ}\text{C}$ извлечение ценных материалов из руды является достаточно низким, не более 50%, кроме цеолитов и бентонитовых глин. Рисунки 3.17 и 3.18 также включают результаты работ [74-76]. Концентрация серной кислоты составляла 60-70%.

Таблица 3.8 - Степени извлечения глинозёма и оксида железа из алюмосиликатных руд серной кислоты

№	Алюмосиликатная руда	Исходная руда, % извлечения		Разложение после обжига, % извлечения		Литература
		Al_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	
1	Нефелиновые сиениты (м.Турпи)	57.7	97.0	94.0	99.0	[1]
2	Каолиновые глины (м.Зидды)	17.1	30.1	56.0	92.0	-
3	Сиаллиты:					
3.1	(м.Миёнаду)	13.8	98.0	-	-	-
3.2	(м.Восточные Зидды)	15.2	96.9	82.1	99.0	-
4	Аргиллиты (м.Чашма-Санг)	-	-	95.0	63.0	-
5	Аргиллиты (м.Зидды)	-	-	56.0	92.0	-
6	Зелёные каолиновые глины (м.Чашма-Санг)	30.0	58.0	-	-	-
7	Каолиновые глины (м.Чашма-Санг)	28.0	35.0	72.1	97.2	-
8	Цеолиты	97.8	32.1	-	-	[6]
9	Бентониты (м.Шаршар)	88.9	79.9	-	-	[7]
Примечание: м - месторождение						

Рассмотрена сравнительная оценка разложения нефелиновых сиенитов, сиаллитов, каолиновых глин, аргиллитов Зиддинского и Чашма-Сангского и месторождений серной кислотой.

Проведённое исследование по сернокислотному разложению аргиллитов и каолиновых глин показывает преимущество предварительного обжига сырья для кислотного разложения.

На рисунках 3.17 и 3.18 приведены диаграммы извлечения полезных компонентов алюмосиликатных руд до и после обжига. Как видно из диаграмм, при предварительной термической обработке извлечения оксидов железа и алюминия намного выше, особенно это наглядно видно для каолиновых глин и аргиллитов Чашма-Сангского месторождения.

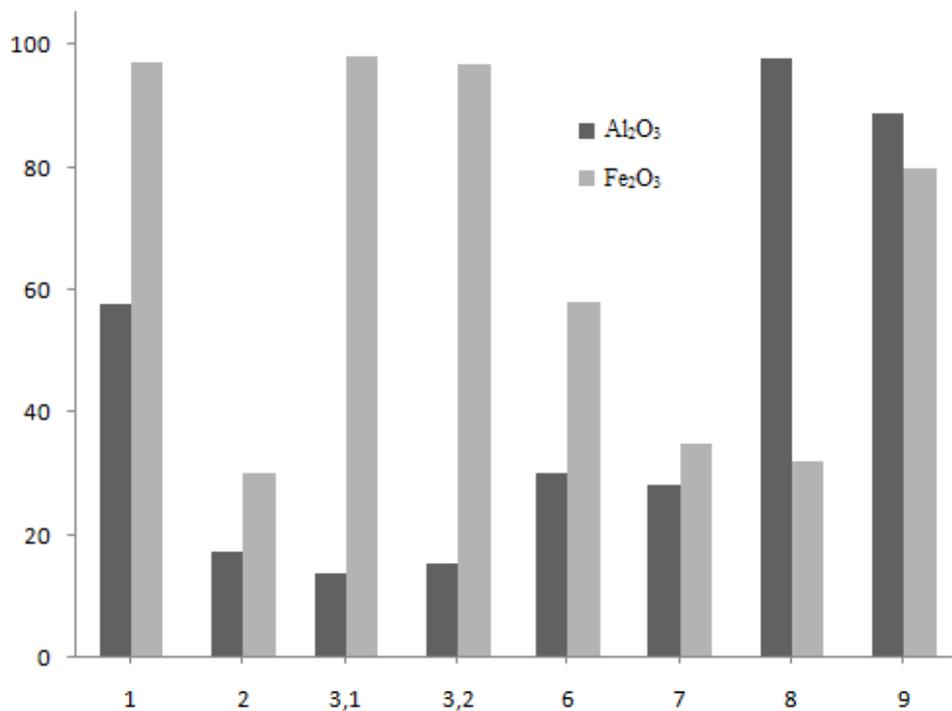


Рисунок 3.17 – Сравнительный анализ извлечения оксидов алюминия и железа из исходного алюмосиликатного сырья (1 - нефелиновый сиенит (Турпи), 2 - каолиновая глина (Зидды), 3.1 - (Миёнаду), 3.2 - (Восточные Зидды), 6 - зелёная каолиновая глина (Чашма-Санг), 7 - каолиновая глина (Чашма-Санг), 8 – цеолитовая руда, 9 – бентонитовая руда (Шаршар))

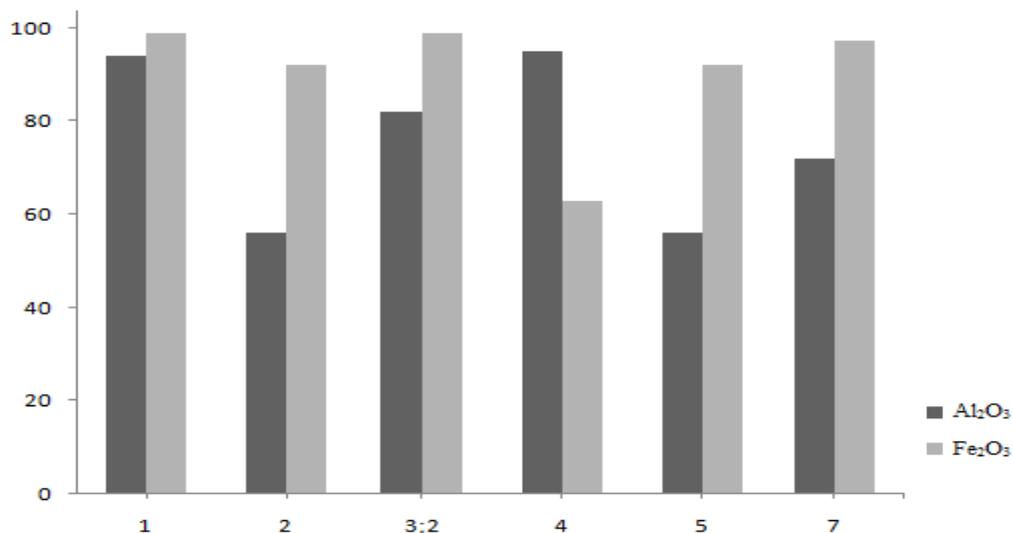


Рисунок 3.18 – Сравнительный анализ извлечения оксидов алюминия и железа из предварительно термически обработанного алюмосиликатного сырья (1 - нефелиновый сиенит (Турпи), 2 - каолиновая глина (Зидды), 3.2 - (Восточные Зидды), 4 – аргиллитовая руда (Чашма-Санг), 5 – аргиллитовая руда (Зидды), 7 - каолиновая глина (Чашма-Санг))

Как известно, каолинсодержащее сырьё – сиаллиты содержат большое количество железа. Как видно из рисунков 3.17 и 3.18, при обработке сиаллитов серной кислотой происходит полное обезжелезование и полученное сырьё можно использовать для фарфорово-фаянсовой промышленности. Как видно из таблицы 3.8 и рисунка 3.18, для цеолитов и бентонитовых глин нет необходимости в предварительном обжиге, так без обжига из руд извлекается более 89% Al₂O₃.

Следовательно, можно заключить, что при сернокислотной переработке различных алюмосиликатных руд предпочтительно проводить предварительную термообработку руд (обжиг), а затем обрабатывать при $t = \text{до } 100^\circ\text{C}$ серной кислотой (до 60%) для выделения из указанных руд полезных материалов – оксидов алюминия и железа.

Также проведены исследования по сравнительной оценке разложения аргиллитов Чашма-Сангского месторождения различными минеральными кислотами (фосфорная, серная, азотная и соляная кислоты). Приведена оценка процесса разложения сырья минеральными кислотами. Разработана общая

принципиальная технологическая схема переработки аргиллитов минеральными кислотами.

Химический состав аргиллитов месторождения Чашма-Санг следующий: Fe_2O_3 – 8.7%; Al_2O_3 – 31.6%; SiO_2 – 42.9%; Na_2O - 0.1%; K_2O – 3,0%; п.п.п. – 10.5%.

Минералогический состав аргиллитов Чашма-Сангского месторождения представлен следующими минералами: монтмориллонитом, кварцем, гематитом и каолинитом.

Для разложения аргиллитов Чашма-Сангского месторождения соляной кислотой рекомендованы следующие наиболее рациональные условия проведения процесса разложения: $t=80-90^\circ\text{C}$, продолжительность процесса – 60 мин, концентрация HCl - 20% [4]. При этих условиях выход полезных компонентов составляет (мас%): Fe_2O_3 – 63.0; Al_2O_3 – 96.0.

В [81] изучено азотнокислотное разложение аргиллитов и найдены следующие условия проведения процесса: температура – 98°C в течение 1 часа, азотная кислота с концентрацией 45%. При этих условиях выход составляет (мас%): Fe_2O_3 – 66.5; Al_2O_3 – 97.2.

Для сернокислотного разложения найдены следующие параметры: температура разложения - 98°C , концентрация H_2SO_4 – 40-60 мас%, продолжительность процесса – 60 мин. При этих параметрах извлечение достигает (в %): Fe_2O_3 – 66.5; Al_2O_3 – 97.0.

Для фосфорной кислоты нами найдены следующие оптимальные условия: $t=98^\circ\text{C}$ в течение 1 часа; фосфорная кислота с концентрацией 30%. При этих условиях степень извлечения компонентов составляет; Fe_2O_3 – 48.0%; Al_2O_3 – 92.0%.

На рисунке 3.19 представлена диаграмма процесса извлечения полезных компонентов при кислотном разложении аргиллитов при оптимальных параметрах.

Как видно из рисунка 3.19, при разложении азотной кислотой процесс протекает с выходом Al_2O_3 более 97%.

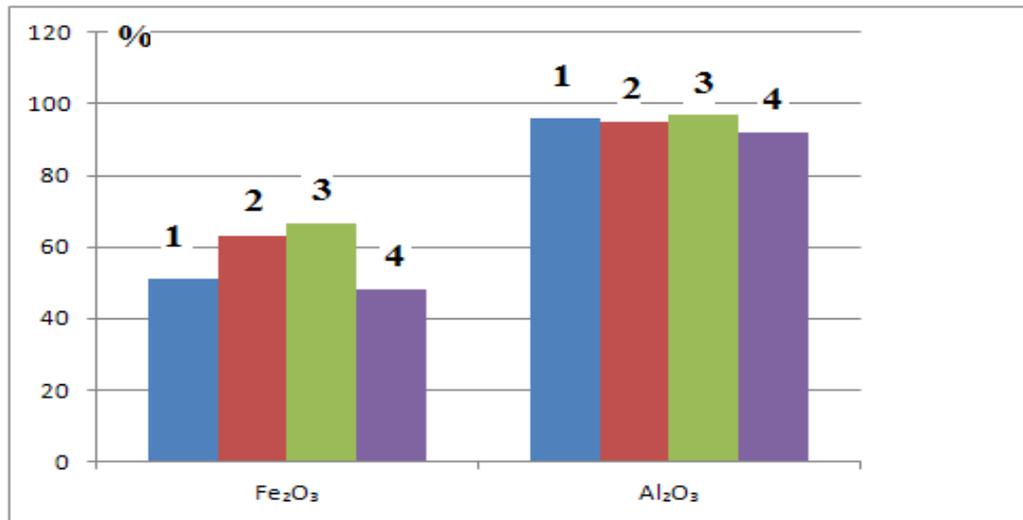


Рисунок 3.19 - Извлечение полезных компонентов из аргиллитов минеральными кислотами (1- HCl, 2 - H₂SO₄, 3 - HNO₃, 4 - H₃PO₄)

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.

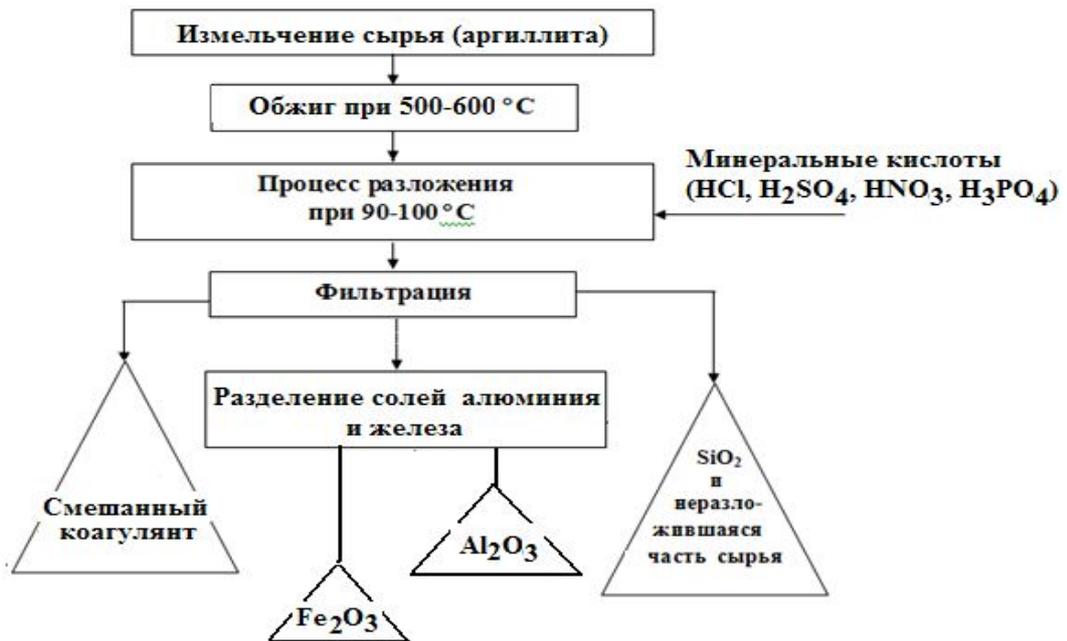


Рисунок 3.20 – Принципиальная технологическая схема получения полезных компонентов из аргиллитов месторождения Чашма-Санг разложением минеральными кислотами

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации:

1. Методами физико-химического анализа (ДТА и РФА) изучены характеристики каолиновых глин и аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана [1, 5, 6, 10, 17-А].
2. Дана термодинамическая оценка разложения каолиновых глин различными минеральными кислотами. Установлена вероятность протекания процессов в направлении получения соединений алюминия и железа [7, 8, 11, 18,24-А].
3. Для фосфорнокислотного разложения аргиллитовых руд Чашма-Сангского месторождения определены и рекомендованы для разложения следующие оптимальные параметры: термообработка (предварительный обжиг) при $t=550-600^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа; разложение фосфорной кислотой при $t=95-98^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа 30% фосфорной кислотой; тонкость помола аргиллитовой руды $<0,1$ мм, с максимальным извлечением 92,0% Al_2O_3 и 48,0% Fe_2O_3 [1, 6, 13, 14, 16-А].
4. Изучены кинетические процессы протекания фосфорнокислотного разложения аргиллитов, показано протекание указанного процесса в кинетически контролируемой области значений, более близкой к смешанной области значений [2, 13, 14, 15, 19-А].
5. Изучено спекание каолиновых глин с CaCl_2 с последующей водно-кислотной обработкой спека. Найдены оптимальные условия солянокислотной обработки спека и рекомендованы следующие параметры разложения: спекание с CaCl_2 при 800°C ; температура кислотного разложения 98°C в течение 60 мин; концентрация кислоты 20%; размер частиц 0,1 мм [4, 10, 15-А].
6. Исследованы кинетические процессы разложения каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения соляной кислотой с предварительным спеканием с CaCl_2 , показано протекание указанного процесса в смешанной области, близкой к кинетической области [2, 15, 19, 20, 21-А].

7. Изучена переработка каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения азотной кислотой с предварительным спеканием с NaOH. Найдены оптимальные параметры разложения спека азотной кислотой и рекомендованы следующие параметры процесса: температура спекания 850°C в течение 1 часа; соотношение руды и NaOH = 1:1; температура кислотного разложения 98°C; концентрация HNO₃ 40%; продолжительность 60 мин, с максимальным извлечением 84,0% Al₂O₃ и 53,0% Fe₂O₃ [3,9,10-А].
8. Исследованы кинетические процессы разложения каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения азотной кислотой с предварительным спеканием с NaOH, проведено построение кинетических кривых для указанных процессов, на основании которых выявлено протекание процессов извлечения оксида алюминия и оксида железа в смешанной области значений, более близкой к диффузионной области значений [9,15, 19, 21-А].
9. Разработаны принципиальный технологический процесс разложения аргиллитов фосфорной кислотой и технологические схемы разложения каолиновых глин Чашма-Сангского месторождения спеканием с NaOH и CaCl₂ с последующей водно-кислотной обработкой спека [10, 13, 16-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 аргиллитов и каолиновых глин фосфорной, соляной и азотной кислотами, а также спеканием с натрий- и кальцийсодержащими реагентами с целью получения фосфатов, нитратов и хлоридов алюминия и железа, которые используются в качестве коагулянтов для очистки питьевой воды, а также для нужд народного хозяйства страны;
- рекомендовано разложение каолиновых глин и аргиллитов с применением фосфорной кислоты с получением ряда ценных продуктов – минеральных удобрений, сырья для производства строительных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Список использованных источников:

- [1]. Лайнер, Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами / Ю.А. Лайнер. – М.: Наука, 1982. – 208 с.
- [2]. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья / У.М. Мирсаидов, Х. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 1998. – 238 с.
- [3]. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка бор- и алюмосиликатных руд / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2013. – 115 с.
- [4]. Сафиев, Х. Физико-химические основы комплексной переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Х. Сафиев. – Душанбе, 1997. – 50 с.
- [5]. Назаров, Ш.Б. Исследование селективных методов разложения высококремнистых алюминиевых руд минеральными кислотами: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Ш.Б. Назаров. – Душанбе, 2003. – 53 с.
- [6]. Запольский, А.К. Сернокислотное разложение нефелиновых сиенитов месторождения Турпи ТаджССР / А.К. Запольский, Б. Мирзоев, Х. Сафиев // Доклады АН ТаджССР. – 1984. –Т.27. -№11. –С.655-658.
- [7]. Хлорирование нефелиновых сиенитов месторождения Турпи ТаджССР / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А.К. Запольский, У.М. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья. – 1986. -№8. –С.40-42.
- [8]. Мирзоев, Б. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов Таджикистана / Б. Мирзоев, Х. Сафиев // Материалы конференции молодых учёных АН ТаджССР. – Душанбе, 1987. –С.21-22.
- [9]. Азизов, Б.С. Термодинамический анализ процессов хлорирования оксидов, входящих в состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Б.С. Азизов, Х. Сафиев, Б. Мирзоев // XVII научная конференция преподавателей Таджикского политехнического института. – Душанбе, 1989. –С.64.
- [10]. Мирзоев, Б. Применение кинетического уравнения Дроздова-

Ротиняна для процесса хлорирования алюминийсодержащего сырья / Б. Мирзоев, Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов // Там же. –С.77.

[11]. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов месторождения Турпи ТаджССР / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, А.К. Запольский, У. Мирсаидов // Доклады АН ТаджССР. – 1989. –Т.32. –№2. –С.536-540.

[12]. Сафиев, Х. Кислотные методы комплексной переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи ТаджССР / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, А.К. Запольский // Материалы Всесоюзного совещания «Кислотные методы комплексной переработки алюмосиликатного сырья. – Апатиты, 1990. –С.16-17.

[13]. Назаров, Ш.Б. Солянокислотная переработка нефелиновых сиенитов методом предварительной активации / Ш.Б. Назаров, Х. Сафиев, А.К. Запольский // Там же. –С.17-18.

[14]. Разложение механически активированных нефелиновых сиенитов в растворах соляной кислоты / А.С. Бергер, В.В. Болдырев, Б. Мирзоев, Х. Сафиев // Журнал прикладной химии. – 1990. -№8. –С.1751-1756.

[15]. Физико-химические исследования продуктов солянокислотного разложения нефелиновых сиенитов Турпи / М.А. Сагтарова, Г. Таджибаев, Х. Сафиев, Б. Мирзоев // Комплексное использование минерального сырья. – 1992. - №4. –С.51-55.

[16]. Использование местного сырья в производстве фарфора / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, М.А. Сагтарова, Ш.М. Абдусатторов // Доклады АН ТаджССР. – 1991. –Т.34. -№10. –С.628-630.

[17]. О применении отходов хлорида кальция и абгазной соляной кислоты для переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Ш.Б. Назаров, А.К. Запольский, Х. Сафиев [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Сер. физ.-мат., хим. и геол. наук. – 1992. -№1. –С.64-66.

[18]. Исследование комплексной переработки местного алюминиевого сырья / Д.Д. Рузиева, О.Х. Амиров, Ш.Б. Назаров [и др.] / Вестник Таджикского государственного университета. –Душанбе. -1998. -№6. –С.17-20.

[19]. Патент ТЖ №298 Способ переработки глинозёмсодержащего сырья /

А.К. Запольский, У. Мирсаидов, Х. Сафиев [и др.]. –Опубл. в БИ. №19. -1998.

[20]. Новый способ получения глинозёма / Ш.Б. Назаров, О.Х. Амиров, Д.Р. Рузиев [и др.] / Доклады АН Республики Таджикистан. – 1998. –Т.12. -№1-2. – С.67.

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

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

[23]. Комплексная переработка алюминиевых руд некоторых месторождений Таджикистана / У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев, М. Исмадинов, Ш.Б. Назаров // Известия АН Республики Таджикистан. Сер. физ.-мат., хим. и геол. наук. – 1999. -№1. –С.78-83.

[24]. А.с. №1729089 (СССР) Способ переработки щелочных алюмосиликатов / Ш.Б. Назаров, А.К. Запольский, У. Мирсаидов.

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

[26]. Маматов, Э.Д. Переработка каолиновых глин и сиаллитов хлорным методом: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Э.Д. Маматов. – Душанбе, 2002. – 20 с.

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

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

[29]. Маматов, Э.Д. Кинетика обезжелезивания сиаллитов Зидды / Э.Д.

Маматов, Х.Э. Бобоев, Х.С. Сафиев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2000. -Т.43. -№1-2. –С.19-22.

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

[31]. Маматов, Э.Д. Влияние минеральных добавок на хлорирование сиаллитов / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев // В сб. «Химия в начале XXI века». – Душанбе, 2000. –С.15.

[32]. Кинетика разложения местных каолиновых глин / Х.Э. Бобоев, Х. Сафиев, М. Завьялова, Н.В. Гайдаенко // Научная конференция, посвящённая памяти ак.И.У.Нуманова. – Душанбе, 1994. –С.13.

[33]. Физико-химическое изучение каолиновых глин Таджикистана / Х. Сафиев, Н.В. Гайдаенко, Х.Э. Бобоев, Б. Мирзоев // Там же. –С.30.

[34]. Термообработка и солянокислотное разложение каолинсодержащего сырья Зиддинского месторождения / Х.Э. Бобоев, Х. Сафиев, Д.Р. Рузиев, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1995. -Т.38. -№3-4. –С.41-45.

[35]. Сернокислотное разложение каолинсодержащего сырья Таджикистана / Х.Э. Бобоев, Д.Р. Рузиев, Х. Сафиев, В.А. Кутинец // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1995. -Т.38. -№3-4. –С.46-50.

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

[37]. Сафиев, Х. Кислотное разложение каолиновых глин Таджикистана / Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев, Н.В. Гайдаенко // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1995. -Т.38. -№5-6. –С.57-62.

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

[39]. Назаров, Ш.Б. Селективные методы разложения высококремнистых

алюминиевых руд минеральными кислотами / Ш.Б. Назаров, Х.С. Сафиев, У.М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2006. – 213 с.

[40]. Вайтнер, В.В. Исследование азотнокислотной переработки алюмосиликатов для получения оксидов алюминия: дис. ... канд. техн. наук / В.В. Вайтнер. – Екатеринбург, 2004. – 146 с.

[41]. Гулахмадов, Х.Ш. Алуниты – перспективное сырьё алюминиевой промышленности / Х.Ш. Гулахмадов, М.М. Хакдодов, Ш.Б. Назаров // Научно-практический семинар «Внедрение разработок учёных Таджикистана в промышленность»: Сборник трудов. – Душанбе, 2001. – С.31.

[42]. Гулахмадов, Х.Ш. Комплексная переработка алунитов месторождения Токмак/ Х.Ш. Гулахмадов, Ш.Б. Назаров, М.М. Хакдодов // Конференция молодых учёных «Химия в начале XXI века», посвящённая 80-летию академика АН Республики Таджикистан М.С. Осими. – Душанбе, 2000. – С.10.

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

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

[45]. Серноокислотное 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.

[46]. Серноокислотное 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.

[47]. Мирзоев, Д.Х. Серноокислотное разложение аргиллитов Зиддинского месторождения / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№2. -С.81-85.

[48]. Мирзоев, Д.Х. Получение коагулянтов из каолиновых глин месторождения Чашма-Санг / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, Д.Д. Расулов // Доклады

АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№9-10. -С.39-42.

[49]. Кинетика сернокислотного разложения аргиллитов месторождения Зидды / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№9-10. -С.95-99.

[50]. Разработка технологических основ получения коагулянтов из алюминийсодержащих руд / Х.Э. Бобоев, Д.Х. Мирзоев, Д.Д. Расулов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№9-10. -С.34-38.

[51]. Кинетика сернокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№11-12. -С.60-63.

[52]. Разработка технологии комплексного использования аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, М.Х. Мирзоев, У.М. Мирсаидов // Горный журнал. -2013. -№3. -С.82-84.

[53]. Азотнокислотное разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, Х.Э. Бобоев [и др.] // Вестник Таджикского технического университета. -2010. -№4. -С.63-69.

[54]. 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.

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

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

[57]. Солянокислотное разложение цеолитов / М.А. Баротов, Э.Д. Маматов, Х.А. Рахимов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2003. -Т.46. -№1-2. -С.20-23.

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

[59]. Сернокислотное разложение цеолитов / Э.Д. Маматов, М.А. Баротов, Х.А. Рахимов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2003. -Т.46. -№1-2. -С.15-19.

[60]. Баротов, М.А. Очистка воды с помощью цеолитов / М.А. Баротов, Х.Э. Бобоев, У.М. Мирсаидов // Конференция «Современное состояние водных ресурсов Таджикистана – проблемы и перспективы рационального развития»: Тезисы докладов. – Душанбе, 2003. -С.83.

[61]. Эмомов, К.Ф. Кинетика получения смешанного алюможелезистого коагулянта из бентонитовых глин / К.Ф. Эмомов, У.М. Мирсаидов, Д.Р. Рузиев // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№8. -С.49-51.

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

[63]. Мирсаидов, У.М. Применение активированных бентонитовых глин для умягчения воды / У.М. Мирсаидов, Д.Р. Рузиев, К.Ф. Эмомов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№9-10. -С.52-57.

[64]. Сернокислотное разложение каолинсодержащего сырья Таджикистана / Х.Э. Бобоев, Д.Р. Рузиев, Х.С. Сафиев [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -1995. -№3/4. -С.46-50.

[65]. Запольский, А.К. Коагулянты и флокулянты в процессе очистки воды: свойства, получение и применение / А.К. Запольский, А.А. Баран. –Л.: Химия, 1987. - 208 с.

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

[67]. 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. -№4. -С.36-42.

[68]. Изучение особенности разложения бор- и алюмосиликатных руд спеканием с CaCl_2 / Ш.Б. Назаров, А.М. Баротов, А.С. Курбонов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат, хим., геол. и техн. наук. - 2017. -№2(167). -С.95-100.

[69]. 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.

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

[71]. Солянокислотное разложение каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Республики Таджикистан / Д.Х. Мирзоев, М.М. Худойкулов, Ш.О. Аъзамов [и др.] // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». – Душанбе, 2016. - С.116-117.

[72]. Влияние температурного режима на степень извлечения глинозёма из аргиллитов и каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана / Д.Х. Мирзоев, Ж.А. Мисратов, Ш.О. Азамов [и др.] // Материалы XII Нумановских чтений. – Душанбе, 2015. -С.157-160.

[73]. Крешков, З.А. Основы аналитической химии / З.А. Крешков. -М.: Химия, 1970. - 471с.

[74]. Сернокислотное разложение нефелинсодержащего сырья / Х.Э. Бобоев, Д.Р. Рузиев, Х.С. Сафиев [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -1995. -Т.33. -№3-4. -С.46-50.

[75]. Сернокислотное разложение цеолитов / Э.Д. Маматов, М.А. Баротов, Х.А. Рахимов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2003. -Т.46. -№1-2. -С.15-19.

[76]. Эмомов, К.Ф. Кислотное разложение бентонитовых глин Шаршарского месторождения / К.Ф. Эмомов, Д.Р. Рузиев, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№8. -С.42-46.

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

[78]. Мирзоев, Д.Х. Получение коагулянтов из каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, Д.Д. Расулов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№9-10. -С.39-42.

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

[80]. 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.

[81]. 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.

[82]. Смешанные коагулянты для очистки вод из зелёных и каолиновых глин / А.М. Каюмов, Д.Х. Мирзоев, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов // Республиканская научно-практическая конференция «Роль молодёжи в решении важнейших проблем в процессе глобализации»: Сборник статей и тезисов. – Душанбе, 2015. -С.142-146.

[83]. Берг, Г.Г. Введение в термографию. –Изд. 2-е, доп. / Г.Г. Берг. – М.: Наука, 1069. – 396 с.

[84]. Тейтельбаум, Б.Я. Термомеханический анализ полимеров / Б.Я. Тейтельбаум. - М.: На–ка, 1979. – 236 с.

[85]. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт / Пер. с англ. под ред. В.В. Степанова, В.А. Берштейна. – М.: Мир, 1978. – 456 с.

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

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

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

[89]. 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.

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

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

[92]. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.

[93]. Миркин, Л.И. Рентгеноструктурный анализ: Справочное руководство / Л.И. Миркин. – М.: Наука, 1976. – 863 с.

[94]. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба. – М.: МГУ, 1976. – 232 с.

[95]. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Учебник. – Т.2 / Под ред. А.А. Ищенко. – М.: Академия, 2018. – 512 с.

[96]. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Учебник. – Т.1 / Под ред. А.А. Ищенко. – М.: Академия, 2012. – 518 с.

[97]. Александрова, Э.А. Аналитическая химия: В 2-х книгах: Кн.2. Физико-химические методы анализа: Учебник и практикум / Э.А. Александрова,

Н.Г. Гайдукова. – Люберцы: Юрайт, 2016. – 355 с.

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

[99]. Физико-химические основы разложения низкокачественных алюминийсодержащих руд минеральными кислотами / А.М. Каюмов, Д.Х. Мирзоев, Ш.Д. Отаев, С.М. Гафорова // Международная научно-практическая конференция «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан. – Душанбе, 2018. – С.26.

[100]. Оценка процесса разложения каолиновых глин минеральными кислотами и уксусной кислотой / Д.Х. Мирзоев, Ш.Д. Отаев, С.М. Гафорова, Ш.О. Аъзамов // Международная научно-практическая конференция «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан. – Душанбе, 2018. – С.126.

[101]. Термодинамическая оценка разложения каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана минеральными кислотами / Ш.Д. Отаев, Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, У.М. Мирсаидов // Изв. АН Республики Таджикистан. Отд. физ-мат., хим., геол. и тех. наук. -2019. -№4(177). –С.98.

[102]. Термодинамический анализ протекающих процессов при разложении каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана фосфорной кислотой / Ш.Д. Отаев, Д.Х. Мирзоев, Н.Н. Джамолов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2019. –Т.62. -№11-12. –С.692-695.

[103]. Кинетика азотнокислотного разложения каолиновых глин с предварительным спеканием с гидроксидом натрия / Ш.Д. Отаев, Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, Н.Н. Джамолов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2020. –Т.63. -№1-2. –С.98-101.

[104]. Физико-химические основы переработки каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана спеканием с гидроксидом натрия с

последующим азотнокислотным разложением / Ш.Д. Отаев, Д.Х. Мирзоев, Н.Н. Джамолов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2020. – Т.63. -№3-4. –С.219-224.

[105]. Сравнительный анализ коагулирующей способности сульфата алюминия со смешанным алюможелезосодержащим коагулянтом / Д.Х. Мирзоев, Ш.Д. Отаев, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2020. – Т.63. -№9-10. –С.626-630.

Список научных публикаций соискателя ученой степени по теме диссертации:

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

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

[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**, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2018. -Т.61. -№5. –С.467-469.

[4-А]. Мирзоев, Д.Х. Водно-солянокислотное выщелачивание зелёных глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана с предварительным спеканием с хлористым кальцием / Д.Х. Мирзоев, С.М. Гафорзода, **Ш.Д. Отаев**, Ш.Б. Назаров // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ-мат., хим., геол. и тех. наук. - 2018. -№2(171). –С.77-79.

[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. Отд. физ-мат., хим., геол. и тех. наук. -2019. -№2(175). –С.65-70.

[6-А].Mirzoev, D.Kh. Physicochemical dasis of sulfuric acid decomposition of Tajikistan aluminosilicate ores / D.Kh. Mirzoev, **Sh.D. Otaev**, S.G. Muhamedova, Zh.A. Misratov, U.M. Mirsaidov // Applied solid state chemistry. -2019. -№4(9). –Р.20-24.

[7-А].**Отаев, Ш.Д.** Термодинамическая оценка разложения каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана минеральными кислотами / Ш.Д. Отаев, Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, У.М. Мирsaidов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ-мат., хим., геол. и тех. наук. -2019. -№4(177). –С.98-103.

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

[9-А].**Отаев, Ш.Д.** Кинетика азотнокислотного разложения каолиновых глин с предварительным спеканием с гидроксидом натрия / Ш.Д. Отаев, Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, Н.Н. Джамолов, У.М. Мирsaidов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2020. –Т.63. -№1-2. –С.98-101.

[10-А].**Отаев, Ш.Д.** Физико-химические основы переработки каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана спеканием с гидроксидом натрия с последующим азотнокислотным разложением/ Ш.Д. Отаев, Д.Х. Мирзоев, Н.Н. Джамолов, У.М. Мирsaidов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2020. –Т.63. -№3-4. –С.219-224.

[11-А].Мирзоев, Д.Х. Сравнительный анализ коагулирующей способности сульфата алюминия со смешанным алюможелезосодержащим коагулянтном / Д.Х. Мирзоев, **Ш.Д. Отаев**, У.М. Мирsaidов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2020. –Т.63. -№9-10. –С.626-630.

[12-А].Мирзоев, Д.Х. Выщелачивание каолиновых глин Чашма-Санг Республики Таджикистан уксусной кислотой / Д.Х. Мирзоев, **Ш.Д. Отаев**, Ш.О. Аъзамов, С.М. Гафорзода // Международная научная конференция «Роль молодых

ученых в развитии науки, инноваций и технологий», посвящ. 20-летию Дня примирения Республики Таджикистан. –Душанбе, 2017. –С.40-43.

[13-А].**Отаев, Ш.Д.** Разложение аргиллитов фосфорной кислотой / Ш.Д. Отаев, Ш.О. Аъзамов, С.М. Гафорзода, Д.Х. Мирзоев // Международная научная конференция «Роль молодых ученых в развитии науки, инноваций и технологий», посвящ. 20-летию Дня примирения Республики Таджикистан. –Душанбе, 2017. – С.75-76.

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

[15-А].Мирзоев, Д.Х. Изучение кинетических параметров солянокислотного разложения каолиновых глин месторождения Чашма-Санг с предварительным спеканием с хлоридом кальция / Д.Х. Мирзоев, С.М. Гафорзода, **Ш.Д. Отаев**, Д.Х. Мирзоева // Международная конференция «Роль молодых ученых в развитии науки, инноваций и технологий». -Душанбе, АН Республики Таджикистан, Совет молодых ученых АН РТ. -2018. –С.23-25.

[16-А].**Отаев, Ш.Д.** Оценка процесса разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг минеральными кислотами / Ш.Д. Отаев, С.М. Гафорзода, Ш.О. Аъзамов, Д.Х. Мирзоев // Международная научно-практическая конференция «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан». -Душанбе, Институт химии им.В.И. Никитина АН РТ, 2018. –С.24-26.

[17-А].Каюмов, А.М. Физико-химические основы низкокачественных алюмосодержащих руд минеральными кислотами / А.М. Каюмов, Д.Х. Мирзоев, **Ш.Д. Отаев**, С.М. Гафорзода / Международная научно-практическая конференция «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан». -Душанбе, Институт химии им.В.И. Никитина АН РТ, 2018. – С.26-28.

[18-А].Мирзоев, Д.Х. Оценка процесса разложения каолиновых глин минеральными кислотами и уксусной кислотой / Д.Х. Мирзоев, **Ш.Д. Отаев**, С.М. Гафорова, Ш.О. Аъзамов // Международная научно-практическая конференция «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан». -Душанбе, Институт химии им.В.И. Никитина АН РТ, 2018. –С.126-128.

[19-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 Международная научная конференция «Вопросы физической и координационной химий», посвящ. памяти д.х.н., проф. Х.М. Якубова и З.Н. Юсуфова. -Душанбе, ТНУ, 2019. –С.145-149.

[20-А].Мирзоев, Д.Х. Спекание каолиновых глин с хлоридом кальция / Д.Х. Мирзоев, С.М. Гафорова, **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». –Душанбе, 2019. –С.22-23.

[21-А].Мирзоев, Д.Х. Кинетика разложения зеленых глин соляной кислотой с предварительным спеканием с хлористым кальцием / Д.Х. Мирзоев, С.М. Гафорова, **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». –Душанбе, 2019. –С.24-26.

[22-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». –Душанбе, 2019. -С.27-28.

[23-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». – Душанбе, 2019. – С.29-30.

[24-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.

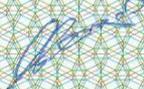
[25-А]. Малый патент ТҶ №1073. Способ получения хлористого алюминия в диэтиловом эфире / **Ш.Д. Отаев**, Д.Х. Мирзоев, Ш.О. Аъзамов, П.М. Ятимов, У. Мирсаидов. – Заявка №1801262. -Заявл. 12.12.2018. Зарег. 03.04.2020.

[26-А]. Малый патент ТҶ №1086. Способ получения хлоридов металлов и бора из бор- и алюмосиликатных руд / **Ш.Д. Отаев**, Д.Х. Мирзоев, А.С. Курбонов, С.Д. Махмаднабиев, Ш.Б. Назаров. – Заявка №1801265. -Заявл. 13.12.2018. Зарег. 28.04.2020.

[27-А]. Малый патент ТҶ №1100. Способ переработки алюмосиликатов методом активации / **Ш.Д. Отаев**, Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, О.А. Азизов, Ш.О. Аъзамов, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов. – Заявка №2001429. -Заявл. 23.04.2020. -Зарег. 26.06.2020.

[28-А]. Малый патент ТҶ №1109. Способ получения алюмогидридов металлов из алюмосиликатных руд / **Ш.Д. Отаев**, У.М. Мирсаидов, Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, О.А. Азизов, А. Бадалов, Ш.О. Аъзамов. – Заявка №2001433. -Заявл. 24.04.2020. Зарег. 19.08.2020.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН		ИДОРАИ ПАТЕНТӢ
ШАҲОДАТНОМА		
Шаҳрванд	Отаев Ш.Д.	
муаллифи ихтирои	<i>Тарзи ҳосил намудани хлориди алюминия дар эфири диэтилӣ</i>	
Ба ихтироъ нахустпатенти	№ ТҶ 1073	дода шудааст.
Дорандаи нахустпатент	Институти кимиёи ба номи В.И. Никитини Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон	
Сарзамин	Ҷумҳурии Тоҷикистон	
Ҳаммуаллиф(он)	Мирзоев Д.Х., Аъзамов Ш.О., 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
Нахустпатент этибор дорад аз	12 декабри	с. 2018 то 12 декабри с. 2028
Ин шаҳодатнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку имтиёзҳои, ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад		
ДИРЕКТОР		М. Исмоилзода

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шахрванд Отаев Ш.Д.

муаллифи ихтирои *Тарзи ҳосил намудани хлориди металлҳо ва бор аз маъданҳои бордор ва алюмосиликати*

Ба ихтироъ нахустпатенти № Т.Ҷ 1086 дода шудааст.

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

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Мирзоев Д.Х., Курбонов А.С., Махмаднабиев С.Д., Назаров Ш.Б.

Аввалияти ихтироъ 13.12.2018

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 13.12.2018

Аризаи № 1801265

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

28 апрели с. 2020 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент эътибор дорад аз 13 декабри с. 2018 то 13 декабри 2028 с.

Ин шаҳодатнома хангоми амали гардонидани ҳукуку тибъҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

М. Исмоилзода



ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шахрванд Отаев Ш.Д.

муаллифи ихтирои *Тарзи коркарди маъданҳои алумосиликати бо усули
фаъолгардонӣ*

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., Қаюмов А.М., Азизов О.А., Абзамов Ш.О.,
Мисратов Ж.А., Мирсаидов У.М.

Аввалияти ихтироъ 23.04.2020

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 23.04.2020

Аризаи № 2001429

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

26 юни с. 2020 ба қайд гирифта шуд

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

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

ДИРЕКТОР

М. Исмоилзода



ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шахрванд Отаев Ш.Д.

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

Ба ихтироӣ нахустпатенти № ТҶ 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., Азизов О.А., Бадалов А., Абзамов Ш.О.

Аввалияти ихтироӣ 24.04.2020

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 24.04.2020

Аризаи № 2001433

Дар Феҳристи давлатии ихтироӣҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

19 августи с. 2020 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент эътибор дорад аз 24 апрели с. 2020 то 24 апрели 2030с.

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

ДИРЕКТОР

М. Исмоилзода

