

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ.В.И.НИКИТИНА**

На правах рукописи

КАЮМОВ АКМАЛШО МУМИНДЖОНОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗЛОЖЕНИЯ
АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД АРГИЛЛИТОВ И ЗЕЛЁНЫХ ГЛИН
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧАШМА-САНГ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
СОЛЯНОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТАМИ**

05.17.01 – технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

кандидат технических наук, ведущий
научный сотрудник

Д.Х. Мирзоев

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор,
академик АН Республики Таджикистан

У.М. Мирсаидов

Душанбе – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | Стр. |
|--|------|
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| ГЛАВА 1. | |
| ПЕРЕРАБОТКА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД (Обзор литературы) | |
| 1.1. Методы переработки руд..... | 9 |
| 1.2. Краткая характеристика некоторых алюмосиликатных руд..... | 10 |
| 1.3. Кислотное разложение алюминийсодержащих руд..... | 14 |
| 1.3.1. <i>Кислотное разложение аргиллитов и каолиновых глин Таджикистана</i> | 16 |
| 1.3.2. <i>Кислотное разложение зеленых глин Таджикистана</i> | 21 |
| 1.3.3. <i>Кислотное разложение цеолитов</i> | 24 |
| 1.3.4. <i>Кислотное разложение бентонитовых глин</i> | 28 |
| 1.4. Хлорное разложение алюмосиликатных руд..... | 32 |
| 1.4.1. <i>Хлорное разложение аргиллитов</i> | 33 |
| 1.4.2. <i>Хлорирование аргиллитов месторождения Зидды</i> | 34 |
| 1.4.3. <i>Хлорирование аргиллитов месторождения Чашма-Санг</i> | 35 |
| 1.5. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы..... | 39 |
| ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. | |
| ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД – АРГИЛЛИТОВ И ЗЕЛЕННЫХ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧАШМА-САНГ | |
| 2.1. Характеристика аргиллитов и зеленых глин месторождения Чашма-Санг..... | 42 |
| 2.2. Методики химического анализа и расчёт материального баланса ки- слотного разложения аргиллитов и зеленых глин..... | 42 |
| 2.3. Дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы аргиллитов и зеленых глин месторождения Чашма-Санг..... | 47 |
| 2.3.1. <i>Дифференциально-термический анализ (ДТА) исходных веществ</i> | 47 |

| | |
|---|----|
| 2.3.2. Рентгенофазовый анализ (РФА) аргиллитов и зеленых глин месторождения Чашма-Санг..... | 49 |
| 2.4. Расчет термодинамических величин ΔH , ΔS и ΔG реакций разложения аргиллитов и зеленых глин месторождения Чашма-Санг азотной и соляной кислотами..... | 50 |
| ГЛАВА 3. АЗОТНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АРГИЛЛИТОВ И ЗЕЛЕННЫХ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧАШМА-САНГ | |
| 3.1. Разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг азотной кислотой..... | 53 |
| 3.2. Кинетика азотнокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг..... | 60 |
| 3.3. Азотнокислотное разложения зеленых глин месторождения Чашма-Санг..... | 63 |
| 3.4. Кинетика разложения зеленых глин месторождения Чашма-Санг азотной кислотой..... | 67 |
| ГЛАВА 4. СОЛЯНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АРГИЛЛИТОВ И ЗЕЛЕННЫХ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧАШМА-САНГ | |
| 4.1. Солянокислотное разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг..... | 71 |
| 4.2. Кинетика солянокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг..... | 75 |
| 4.3. Разложение зеленых глин месторождения Чашма-Санг соляной кислотой..... | 78 |
| 4.4. Кинетика солянокислотного разложения зеленых глин месторождения Чашма-Санг..... | 82 |
| ГЛАВА 5. СПОСОБЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ АРГИЛЛИТОВ И ЗЕЛЕННЫХ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧАШМА- САНГ АЗОТНОЙ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТАМИ | |
| 5.1. Разработка принципиальной технологической схемы переработки аргиллитов и зеленых глин месторождения Чашма-Санг | |

| | |
|--|----|
| кислотным способом | 85 |
| 5.2. Химические реакции в технологической схеме процесса переработки сырья азотно- и солянокислотным способом..... | 88 |
| 5.3. Исследование коагулирующей способности смешанного алюмо-железосодержащего коагулянта..... | 90 |
| ВЫВОДЫ | 95 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ | 97 |
| ЛИТЕРАТУРА | 98 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Одной из основных задач, которые стоят перед экономикой Таджикистана, является обеспечение ГУП «ТАЛКО» местными сырьевыми материалами. Однако в республике отсутствует качественное высоко алюмосодержащее сырьё. Поэтому перед исследователями стоит задача по комплексному использованию низкокачественных алюмосодержащих руд.

Использование другого глинозёмсодержащего сырья позволило бы расширить сырьевую базу химической, алюминиевой и фарфорово-фаянсовой промышленности. В Таджикистане имеются месторождения каолиновых глин, аргиллитов, нефелинов, алунитов, бентонитов, в которых данное глинозёмсодержащее сырьё представлено в значительных количествах. Несмотря на незначительное содержание глинозёма, в этих видах сырья кроме алюминия присутствуют другие полезные компоненты. При переработке данного сырья комплексным методом промышленная переработка данных руд представляется весьма целесообразной.

При получении из указанных руд различных солей, а также алюминия необходима разработка принципиально новых технологических схем, в которых важным фактором проведения процесса переработки является наиболее полное извлечение полезных составляющих при разложении сырья.

В настоящее время при переработке высококремнистых алюминиевых руд используют следующие способы: термические, кислотные, щелочные и комбинированные.

Широко применяется промышленный способ комплексной переработки нефелиновых руд с получением глинозёма, цемента, соды и поташа методом спекания [1, 2], в котором при высокотемпературном спекании при температуре 1200-1350°C нефелина с известняком и содой диоксид кремния превращается в двухкальциевый силикат, а оксид алюминия - в алюминаты

кальция или натрия. Далее из раствора алюмината известными методами получают гидроксид алюминия с дальнейшей переработкой его на глинозём.

Спекательный способ, кроме существенных преимуществ имеет ряд значительных недостатков: повышенный расход топлива, большие капитальные затраты и увеличение материальных потоков.

При переработке низкокачественных алюминиевых руд используются кислотные методы с применением серной, соляной и азотной кислот, что позволяет относительно легко проводить селективное разделение глинозёма и кремнезёма на первых стадиях кислотной обработки руды, сущность процесса заключается в химическом обогащении бедных алюминиевых руд.

Поэтому вскрытие алюмосодержащего сырья и переработка высококремнистых алюминиевых руд с использованием современных эффективных методов, наиболее полное извлечение из руд полезных компонентов и установление проходящих на всех этапах переработки химических реакций является актуальной задачей.

Цель исследования. Цель данного исследования представляет собой изучение разложения алюмосодержащих руд: зелёных глин и аргиллитов месторождения Чашма-Санг азотной и соляной кислотой в температурном интервале от 20 до 98°C с использованием способов избирательного выделения из состава сырья полезных составляющих; разработка рациональных условий разложения сырья, которые обеспечивают в зависимости от различных физико-химических факторов максимальное извлечение в раствор его компонентов.

Основными задачами исследования являются:

- анализ физико-химических свойств исходных алюмосодержащих руд, промежуточных и конечных продуктов переработки аргиллитов и зелёных глин;
- исследование физико-химических свойств растворов, образующихся при обработке сырья азотной и соляной кислотами;

- изучение кинетических параметров процессов, протекающих при кислотном разложении аргиллитов и зеленых глин.

Научная новизна работы.

- разработанные методы разложения зеленых глин и аргиллитов позволяют извлекать алюминий и железо в виде нитратов и хлоридов;
- представлено физико-химическое обоснование химических реакций, протекающих в процессе разложения алюминийсодержащих руд с образованием промежуточных и конечных продуктов разложения;
- рассчитаны кинетические параметры и выявлены области протекания процессов разложения зеленых глин и аргиллитов месторождения Чашма-Санг азотной и соляной кислотами;
- для комплексной переработки зелёных глин и аргиллитов месторождения Чашма-Санг проведена разработка принципиальной технологической схемы.

Практическая значимость работы. Результаты исследования могут применяться для разработки технологий по переработке алюминиевых низкокачественных руд и получения из алюминийсодержащих высококремнистых руд большого спектра товарных продуктов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты минералогических и физико-химических исследований зеленых глин, аргиллитов и продуктов их разложения соляной и азотной кислотами;
- результаты исследований кинетики процессов, протекающих при кислотном разложении сырья, позволяющих установить возможный механизм протекающих реакций и внести существенные коррективы в технологию переработки;
- физико-химические характеристики продуктов, получаемых в результате разложения, материальный баланс предлагаемых способов переработки алюминийсодержащих руд.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 14 статей, из них 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан и 8 статей в материалах международных и республиканских научно-практических конференций.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждались на IV международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, 2010); в материалах семинаров «2011 год - Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана» (Душанбе, 2011); республиканской научно-практической конференции «Роль молодежи в решении мировых проблем и глобализации» (Душанбе, 2014); 5-й Международной научно-практической конференции «Всемирная торговая организация развития науки, техники и образования» (Душанбе, 2014); республиканской научно-практической конференции «Роль молодежи в решении важнейших проблем в процессе глобализации» (Душанбе, 2015); республиканской конференции - XII Нумановские чтения (Душанбе, 2015).

Вклад автора заключается в постановке задачи исследования, определении путей и методов их решения, получении и обработке большинства экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов экспериментов, формулировке основных выводов и положений диссертации.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка использованной литературы, включающего 127 наименований, изложена на 112 стр. компьютерного набора, иллюстрирована 35 рисунками и 22 таблицами.

ГЛАВА 1.

ПЕРЕРАБОТКА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД

(Обзор литературы)

1.1. Методы переработки руд

Глинозём (Al_2O_3) в мировой практике производится в основном по методу Байера, с использованием высококачественных бокситов, промышленные запасы которых не всегда доступны. Поэтому необходимо альтернативное сырьё для дальнейшего роста алюминиевой промышленности. Внимание многих исследователей ориентировано на использование при получении глинозёма низкокачественных алюминиевых руд, широко представленных в Таджикистане в различных месторождениях [3-15].

Высоко-силикатные алюминиевые руды перерабатывают различными способами - кислотными, щелочными, термическими, автоклавными и комбинированными.

Комплексная переработка нефелинов, алунитов, каолиновых глин и др. на глинозём, соду, поташ и цемент описана во многих монографиях и работах [16-55].

В работах [3-41] авторами представлена переработка алюмосиликатов, в том числе нефелинов, гидрохимическим способом. Сущность способа заключается в том, что высоко-силикатная алюминиевая руда подвергается при температуре выше $260^\circ C$ автоклавной обработке концентрированным раствором щелочи ($Na_2O > 350$ г/дм³) в присутствии извести, молярное соотношение компонентов $Na_2O:Al_2O_3$ при котором равно ($\alpha_k > 9$). При обработке руды в таких условиях кремнезём связывается в натриево-кальциевый силикат $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ и происходит разделение кремнезёма и глинозёма. Положительным свойством данного метода является то, что высокотемпературное спекание (от 1200 до $1300^\circ C$) заменено автоклавным выщелачиванием при температурах от 260 до $280^\circ C$, также отмечается снижение в два

раза расхода извести. Однако у данного способа имеется ряд недостатков, к которым можно отнести большие затраты тепла, пошедшего на упаривание растворов, а также большие количества концентрированной щелочи (на 1 моль полученного Al_2O_3 расходуется примерно 20 моль Na_2O , тогда как при методе Байера - всего 3-3,5 моль).

К низкокачественным алюминиевым рудам Таджикистана относятся: нефелиновые сиениты месторождения Турпи, алунитовые руды месторождения Токмак, каолиновые глины месторождения Зидды, аргиллиты и зелёные глины Чашма-Санга, которые могут перерабатываться на глинозём, удобрения, коагулянты. Из них возможно получение полевошпатовых и строительных материалов, жидкого стекла, материалов для фарфорового производства, железооксидных пигментов, соды, поташа, различных наполнителей и др. Поэтому при использовании на данных месторождениях рациональных технологий переработки и промышленное освоение руд является актуальной задачей.

До настоящего времени в этом направлении Институтом химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан проведены исследования по разработке эффективных методов переработки руд данных месторождений. Большинство разработанных способов основано на переработке алюминиевых руд кислотными способами, в которых решаются вопросы сложностей технологического и научного характера, возникающих при переработке алюминиевых высоко-силикатных руд.

1.2. Краткая характеристика некоторых алюмосиликатных руд

Каолин является пластичной тонкодисперсной породой, представляет собой продукт выветривания горных пород, таких, как граниты, полевые шпаты, слюды и др. Каолин состоит в основном из каолинита – $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, с включением различных примесей (слюды, полевого

шпата, кварца и др.). Каолин состоит из небольших пластинчатых гидрофильных частиц, в породе представлен в виде линз и пластов.

Каолинит при обычной температуре незначительно разлагается минеральными кислотами, кроме плавиковой HF, при взаимодействии на каолинит серной кислоты он разрушается с образованием кремниевой кислоты и сульфата алюминия- $Al_2(SO_4)_3$. Каолинит полностью разрушается при сплавлении с содой или щелочью; из каолинита основная часть химически связанной воды удаляется в интервале температур от 430 до 550°C, при повышении температуры 900-1000°C удаляются её остатки.

Сиаллиты – породы, генетически связанные с верхнетриасовой континентальной бокситоносной формацией платформенного типа. В Таджикистане они имеют внезональный характер распространения. Однако в связи с низким кремниевым модулем, резко отличающим их от бокситов, сиаллиты неизменно получали отрицательную оценку и многие годы, по причине отсутствия необходимых технологических схем переработки подобного сырья, представлялись не пригодными для глинозёмной промышленности. Содержащееся в сиаллитах большое количество железа препятствовало также использованию их в естественном виде в производстве фарфорово-фаянсовых изделий.

Аргиллиты – это алюмокремнистые породы. Аргиллиты похожи на глины по своему химическому и минералогическому составу, однако аргиллиты не размокают в воде и являются более твердыми породами. Состоят из глинистых минералов хлоритового и монтмориллонитового гидрослюдистого типов с небольшим включением частиц полевых шпатов, слюды и кварца. Аргиллиты похожи на глины тем, что образуют плитчатые (микрослоистые) разновидности либо массивные пласты. Аргиллиты являются типичными осадочными породами, встречающимися в областях, подвергшихся действию давлений и высоких температур, представлены чаще всего глубоко погруженными осадочными толщами и складчатыми областями.

В составе аргиллитов находится Al_2O_3 , содержание которого колеблется от 20 до 30%, содержание оксида железа составляет от 5 до 9%.

Слово «аргиллит» переводится с греческого, как камень и глина. Аргиллитовая порода по цвету бывает различных цветов - беловатой, светлой, черной, синевато-серой. Аргиллиты являются разновидностями сланцеватой камнеподобной глины, кристаллы аргиллитов имеют смолянистый, шелковистый блеск. Плотность - 1,3-2,6 г/см³.

Зеленые глины – это алюмосиликатные породы. Зелёные глины имеют почти одинаковый минералогический состав при различном содержании минералов гётита, иллита, α -FeO(OH) и γ -FeO(OH).

Окраску глин в зелёный цвет можно объяснить тем, что в составе данной алюмосиликатной породы присутствуют медь, кобальт, а также зелёные железистоокисные пигменты - α -FeO(OH) и γ -FeO(OH) в несколько больших содержаниях, чем в других породах.

Цеолиты - каркасные силикаты, имеют перламутровый или стеклянный блеск, известные своей способностью в зависимости от влажности и температуры поглощать или вновь отдавать воду. Также цеолиты характеризуются способностью обмена ионами - они обладают способностями обмена катионами, а также селективного выделения и впитывания различных веществ. В составе цеолитов содержание Al_2O_3 составляет 17-19 мас%.

Известны методики искусственного получения цеолитов. Синтезированные искусственные цеолиты (пермутиты) широко используют в качестве ионообменников, молекулярных сит и адсорбентов в водоочистительных приборах; возможно их применение, как доноров и акцепторов электронов. Цеолиты также нашли широкое применение в сорбционных вакуумных насосах; как гетерогенные катализаторы; катализаторы различных процессов нефтепереработки и нефтехимии. В аналитической химии цеолиты успешно применяют для концентрационных и разделительных методов анализа, для обнаружения газов, а также как цеолит-модифицированные электроды.

Бентонит – порода, представленная в основном смектитовыми минералами. Группа смектитов состоит из нескольких минералов, распространенными среди которых являются - конtronит, бейделлит, монтмориллонит, также другие, менее распространенные. У бентонита элементарная ячейка минерала состоит из трёх слоёв, образующих пакет: на крайних нижних и верхних слоях пакета расположены тетраэдры Al, SiO₄, в результате чего эти слои бентонита являются тетраэдрическими. Между тетраэдрическими слоями расположен октаэдрический слой, представленный октаэдрами алюминия и железа. Содержание Al₂O₃ в бентонитах колеблется от 15 до 30%.

В соответствии с требованиями современной промышленности к истинным бентонитам относится монтмориллонитовая глина, содержащая не менее 70% минерала монтмориллонита. Также к бентонитам можно отнести минерал калиевый или иллитовый гидрослюдистый бентонит, который отличается от простого бентонита содержанием монтмориллонитовых слоев, превышающих 70%, тогда как просто глина состоит на 80-90% из смешанных минералов. Когда в глинах содержится менее 70% монтмориллонита, или вместо него находятся другие минералы группы смектитов, данный минерал относится к бентоноидам или бентонитоподобным глинам.

В промышленности чаще всего применяются бентонитовые глинопо-рошки, в чистом виде бентонитовые глины не нашли своего широкого при-менения. Получают глинопорошки в результате сушки и дробления бентони-товых глин. Бентонитовые глинопорошки проявляют высокие водоадгезион-ные свойства, поэтому их добавляют в состав бетонов и полимерных мате-риалов. Бентонитовые порошки входят в состав буровых смесей, делая их доступными по стоимости, повышая эксплуатационные свойства буровых смесей и обеспечивая оптимальные результаты при горизонтальном или вер-тикальном бурении. Бентонитовые глинопорошки с добавлением огнеупор-ных материалов являются основным сырьём при производстве формовочных природных смесей. Таким смесям можно придавать различные свойства в зависимости от содержания перлитов и глинопорошка. Формовочные смеси

с добавками бентонитовых глин являются высокопрочными, газонепроницаемыми, экологически чистыми, при этом легко формуются. Бентонитовая глина известна также как бентонат – материал, используемый для гидроизоляции различных объектов. Этот материал очень удобен в эксплуатации и может применяться практически при любых погодных условиях, в том числе – при отрицательных температурах.

1.3. Кислотное разложение алюминийсодержащих руд

Переработка алюминийсодержащих руд различными методами рассмотрена в ряде монографий и работ [1-3, 35,36, 42, 49, 52, 56-62].

Ю.А.Лайнером [1] систематизированы технологические и теоретические исследования по переработке алюминийсодержащего сырья различными кислотами. Также изучена кинетика и механизмы разложения данных руд кислотами, исследованы физико-химические свойства получаемых сульфатных и нитратных растворов, рассмотрены теоретические основы извлечения железа и кремния из кислых растворов. Автор также изучил реакции взаимодействия сульфатов калия, натрия и алюминия при получении алюминатов, рассмотрел основы получения из кислых растворов соединений алюминия.

У.М. Мирсаидов и Х.С. Сафиев в работе [2] исследовали хлорное разложение алюмосодержащих руд, в частности, нефелиновых сиенитов, обобщили химические основы для переработки низкосортных алюмосодержащих руд кислотным и хлорным способами. Авторами изучено кислотное разложение сиаллитов, каолиновых глин, нефелиновых сиенитов, высокожелезистых бокситов и физико-химические свойства полученных при кислотном разложении пульп. Авторы также рассматривают комплексную переработку алюминиевого высококремнистого сырья с использованием различных минеральных кислот [2].

В монографии Ш.Б.Назарова, Х.С.Сафиева и У.М.Мирсаидова [58] приведены результаты исследований по соляно-, серно- и азотнокислотному разложению алюминийсодержащих руд, в частности, нефелиновых сиенитов месторождения Турпи и алунитов месторождения Токмак, рассмотрены способы избирательного извлечения полезных компонентов из состава сырья; а также спекательно-кислотные способы разложения руд. Выявлены рациональные условия разложения сырья, обеспечивающие наиболее полное выделение полезных компонентов в раствор в зависимости от различных физических и химических причин; изучено поведение минералов руд при их двухстадийном разложении кислотами в различных сочетаниях кислот - «азотно-соляной», «серно-азотной» и «серно-соляной», изучены процессы спекания руд; исследовано разложение сырья в водной среде с карбонатом кальция с получением солей алюминия; установлены химические реакции, протекающие при разложении сырья кислотами, а также реакции при обработке руд карбонатом кальция и получении гидроксидов из солей железа и алюминия.

Приводятся результаты исследования авторов по установлению кинетических закономерностей кислотного разложения нефелиновых сиенитов двухстадийным способом.

Полученные в результате исследований результаты могут применяться при получении из высококремнистых руд азотных удобрений (NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), сульфатов кальция, натрия и калия, коагулянтов по очистке воды (AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, NaAlO_2), полевошпатовых материалов для фарфорово-фаянсового производства, глинозёма, железооксидного пигмента, соды, поташа, цемента, жидкого стекла и др.

В области технологии производства глинозёма необходимо отметить фундаментальные труды Л.П.Ни. В его работах [38-41] представлены исследования по физической химии гидрощелочной переработке алюмосиликатного сырья, природе алюминатных растворов, структуре гидроалюминатов натрия. Л.П.Ни выдвинута теория метастабильного состояния алюминатно-кремнезёмистых растворов, с позиции которой успешно объясняется и про-

гнозируется их поведение в процессах глинозёмного производства. На основании этой теории разработана и получила научное обоснование новая безотходная технология использования некондиционного алюминиевого сырья. Приводятся результаты обширного цикла исследований по структурным и фазовым превращениям в многокомпонентных глинозёмсодержащих системах, по изучению сложных взаимодействий в щелочно-алюминатных растворах.

В [41] рассматриваются вопросы химического обогащения, гидрохимические щелочные способы переработки алюмосиликатного сырья, проблема использования промышленных отходов (зол ТЭЦ, шлаков, шламов и др.), а также результаты промышленных испытаний новых технологий.

Наряду с кислотными методами изучены щелочные способы переработки алюмосиликатных руд. По щелочному способу руду спекают при температуре от 1100 до 1300°C, предварительно смешивая с измельченным известняком. В результате спекания глинозём, содержащийся в руде, превращается в алюминаты калия и натрия и, хорошо растворимые в щелочных и водных растворах, а кремнезём – в нерастворимый силикат [42, 56].

1.3.1. Кислотное разложение аргиллитов и каолиновых глин

Таджикистана

Разложение каолиновых глин и аргиллитов с использованием серной кислоты исследовано в работах [10, 11, 28, 54, 63-70]. Проводились исследования по определению степени извлечения из предварительно обожжённых каолиновых глин и аргиллитов оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 в зависимости от различных физических и химических факторов. Было изучено влияние продолжительности процесса разложения, концентрации серной кислоты и температуры процесса (рисунки 1.1-1.2).

В таблице 1.1 приведён химический состав аргиллитов Чашма-Сангского месторождения.

Влияние температуры изучалось в пределах от 20 до 98°C. Как видно из рисунков 1.1а, 1.2а, при разложении аргиллитов месторождений Зидды и Чашма-Санг извлечение оксидов железа и алюминия возрастает, максимальное извлечение достигается при температуре 98°C: для месторождения Зидды - извлечение оксида алюминия и железа составляет 56% (кривая 1) и 92% (кривая 2), соответственно, для аргиллитов месторождения Чашма-Санг (рисунок 1.2а) - оксида алюминия и железа, соответственно, 95% (кривая 2) и 63% (кривая 1).

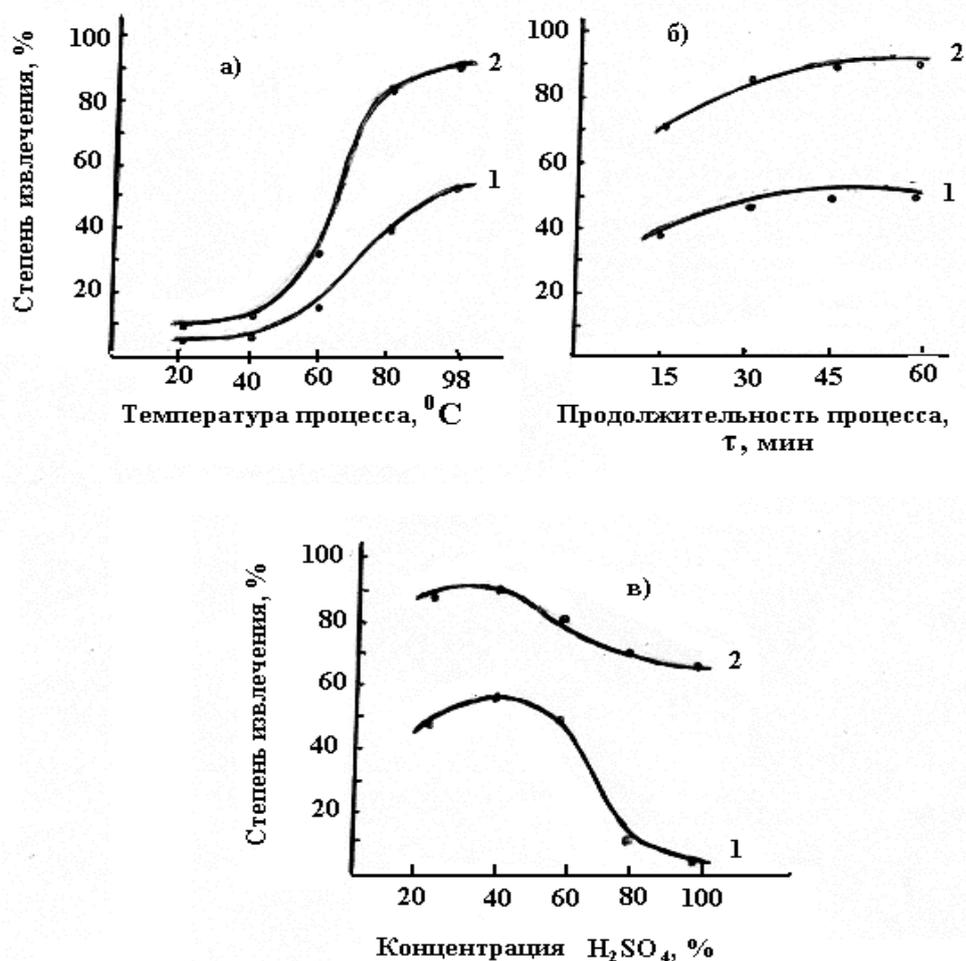


Рисунок 1.1 - Зависимость степени извлечения Al_2O_3 (1) и Fe_2O_3 (2) в раствор от: температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации кислоты (в) при сернокислотном разложении аргиллитов месторождения Зидды.

Таблица 1.1 – Химический состав аргиллитов Чашма-Сангского месторождения

| | Компоненты | | | | | | | |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|------------------|-----|-----|--------|
| | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | CaO | MgO | П.п.п. |
| Содержание, мас% | 31,6 | 8,74 | 42,86 | 0,1 | 2,95 | 1,0 | 1,0 | 10,5 |

На рисунках 1.1б, 1.2б приведена зависимость степени выделения оксидов железа и алюминия от длительности обработки, которая варьировалась от 15 мин до 1 часа. Температура и концентрация кислоты оставались постоянными факторами.

Для аргиллитов месторождения Зидды (рисунок 1.1б) отмечается следующая зависимость: при температуре 98°C с повышением длительности процесса до 1 часа извлечение оксида алюминия увеличивается от 43 до 56%, оксида железа - от 88 до 92%; для аргиллита месторождения Чашма-Санг (рисунок 1.2б), соответственно, от 87 до 95,5% и от 58,0 до 63,5%.

При дальнейшем повышении времени кислотного разложения степень извлечения оксидов железа и алюминия не увеличивается, поэтому отмечается, что для наиболее полного извлечения оксидов длительность обработки исходного сырья серной кислотой составляет 1 час.

Также на разложение аргиллитовой руды было изучено влияние концентрации серной кислоты, которая варьировалась в опытах от 20 до 96%, при постоянных величинах длительности процесса (1 час) и температуры (98°C).

Из рисунка 1.1в видно, что для аргиллитов Зиддинского месторождения извлечение оксидов Fe и Al увеличивается при повышении концентрации серной кислоты от 20 до 40%, составляя: для оксида алюминия - 46-56%, для оксида железа - 90-92%. Для аргиллитов Чашма-Сангского месторождения (рисунок 1.2в) при повышении концентрации H₂SO₄ от 20 до 60% извлечение из руды оксида алюминия увеличивается от 88,0 до 95%, а Fe₂O₃ - от 58,0 до 63%.

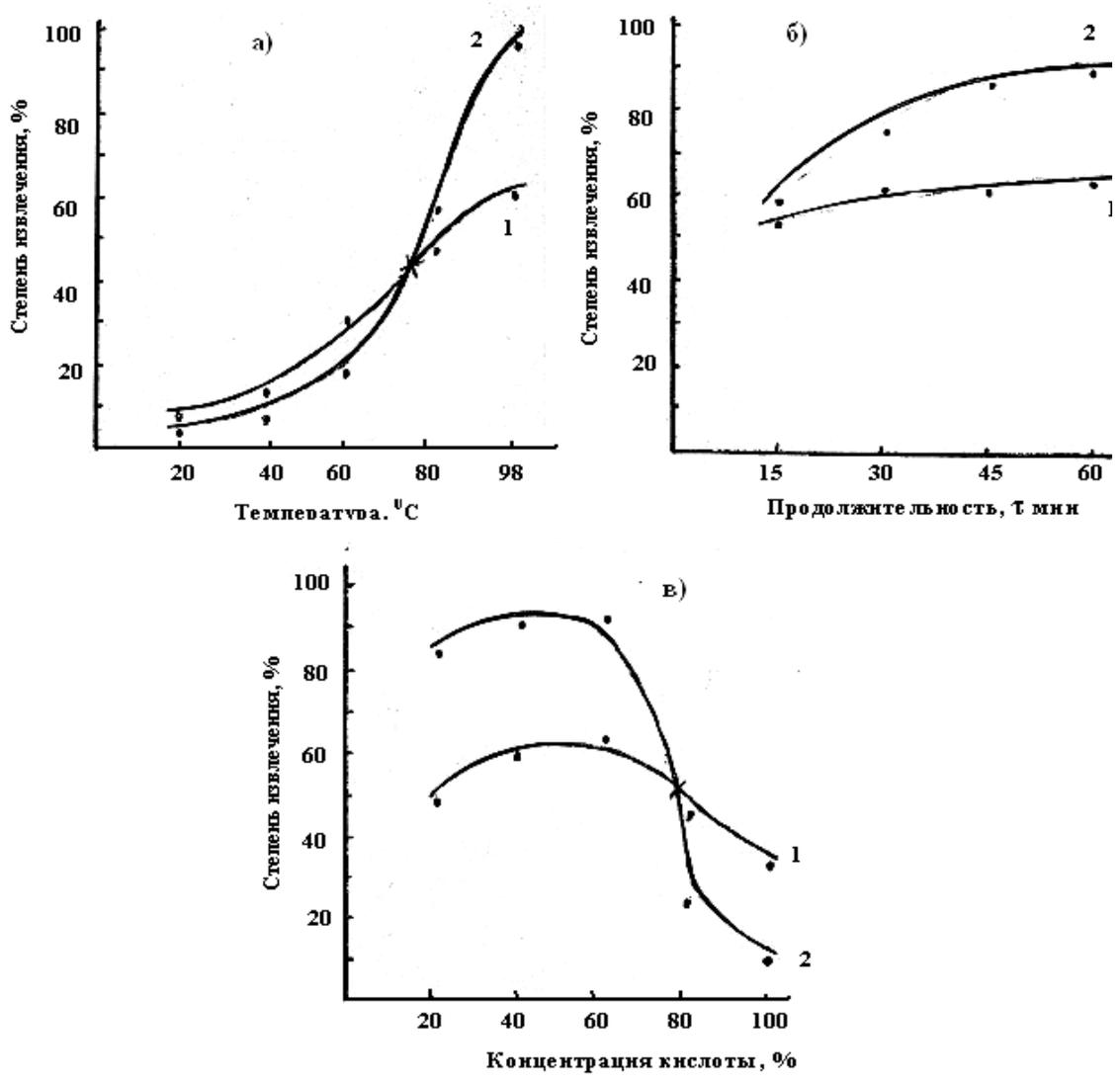


Рисунок 1.2 -Зависимость степени извлечения Fe₂O₃ (1) и Al₂O₃ (2) в раствор от: температуры (а); продолжительности процесса (б) и концентрации кислоты (в) при сернокислотном разложении аргиллитов Чашма-Санг.

Дальнейшее повышение концентрации серной кислоты в пределах 40-60% показало монотонное снижение степени извлечения оксидов из состава руды, что можно объяснить увеличением вязкости пульпы, возникающей вследствие уменьшения соотношения между твердой и жидкой фазами, также снижением скорости диффузионного переноса к неразложившимся частицам породы ионов водорода из кислоты.

Также было исследовано влияние на извлечение полезных компонентов размера частиц, исследование проводилось после фракционного разделения

пород. Выявлено, что для максимального извлечения оксидов из породы размеры частиц сырья должны составлять не менее 0,1 мм.

Была также проведена переработка зеленой и каолиновой глин Чашма-Сангского месторождения, выявлены их минералогические и химические составы. Показано, при предварительном обжиге каолиновой глины в течение одного часа при температуре 500°C и дальнейшем сернокислотном разложении (концентрация серной кислоты 40%) в течение одного часа при температуре 98° извлечение Al_2O_3 и Fe_2O_3 составляет 28,0 и 35,0%, соответственно; зеленой глины: оксида алюминия - 35,0% и оксида железа – 60,0%.

Таким образом, в работах [63, 65, 66, 70] авторами рекомендованы оптимальные параметры разложения аргиллитов Зиддинского и Чашма-Сангского месторождений: температура обжига аргиллитовой руды – от 500 до 600°C; кислотное разложение при температуре от 90 до 98°C; размер частиц не менее 0,1 мм, концентрация H_2SO_4 – 40-60% и продолжительность сернокислотной обработки – 1 час.

В работах [71, 72] авторами исследованы кинетические параметры разложения аргиллитов Зиддинского месторождения. Определены значения кажущейся энергии активации сернокислотного разложения, которые составили для оксида железа и алюминия, соответственно, 45,65 и 39,55 кДж/моль, свидетельствующие о протекании процесса разложения в смешанной области.

Также исследованы кинетические параметры разложения аргиллитов Чашма-Сангского месторождения серной кислотой, определены значения кажущейся энергии активации разложения, составляющие для оксидов алюминия и железа, соответственно, 48,98 и 33,65 кДж/моль, свидетельствующие о протекании процесса в смешанной, близкой к кинетической, области.

Определена эффективность использования смешанного алюможелезистого коагулянта для очистки воды.

Разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки аргиллитов и каолиновых глин месторождений Зидды и Чашма-Санг серноокислотным способом, включающая стадии: измельчение сырья; отсеивание частиц $0,5 \div 0,1$ мм; обжиг при температуре $500-600^\circ\text{C}$; разложение серной кислотой; разделение пульпы и получение полезных компонентов [73].

В работе [74] по результатам исследований представлена разработанная принципиальная технологическая схема по переработке каолиновых глин и аргиллитов, приведенная на рисунке 1.3.



Рисунок 1.3 - Принципиальная технологическая схема комплексной переработки аргиллитов месторождения Чашма-Санг серноокислотным способом.

1.3.2. Кислотное разложение зеленых глин

Разложение зелёных глин Чашма-Сангского месторождения серной кислотой изучено в работе [51]. При переработке алюмосодержащих материалов кислотными методами важной операцией является их дегидратация и образование метакаолинита кристаллизованной формы. Отмечается, что при увеличении температуры структура метакаолинита упорядочивается, а при температуре свыше 900°C метакаолинит переходит в муллит. Авторами работ [2, 75] для сиаллитов месторождения Зидды разработан способ термообработки сиаллитов с их последующей обработкой кислотой.

Авторами работ [51,75] были также изучены технологические основы по переработке каолинового сырья – зелёных глин Чашма-Сангского месторождения и найдены рациональные условия извлечения оксида железа и глинозема при разложении зелёных глин серной кислотой.

Минералогический состав аргиллитовой исходной руды определяли рентгенофазовым методом с помощью дифрактографа «Дрон-2», было использовано CuK_α -излучение с фильтром Ni. Погрешность определения составляла $\pm 0,005$ нм.

С помощью рентгенограмм установлен минералогический состав зеленых глин - это гидрослюда, гидраргиллит, монтмориллонит, гётит, кварц, каолинит, иллит, гематит. Элементным и пламенно-фотометрическим методами анализа установлено, что в составе зеленых глин присутствуют следующие оксиды (мас%): Fe_2O_3 – 12,0; Al_2O_3 – 20,4; K_2O – 2,5; MgO - 1,0; Na_2O – 1,0; SiO_2 – 51,3; CaO – 0,5; п.п.п. – 8,4. В таблице 1.2 представлены результаты спектрального анализа зелёных глин Чашма-Сангского месторождения.

Таблица 1.2 - Результаты спектрального анализа зеленых глин Чашма-Сангского месторождения (мас%)

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

Проведено исследование по сернокислотному разложению зелёных глин Чашма-Сангского месторождения, а также степени извлечения в раствор оксидов железа и алюминия в зависимости от температуры (в интервале от 20 до 98°C), длительности кислотной обработки (от 15 мин до 1 часа) и концентрации серной кислоты (от 20 до 96,5%). Результаты изучения приведены на рисунке 1.4.

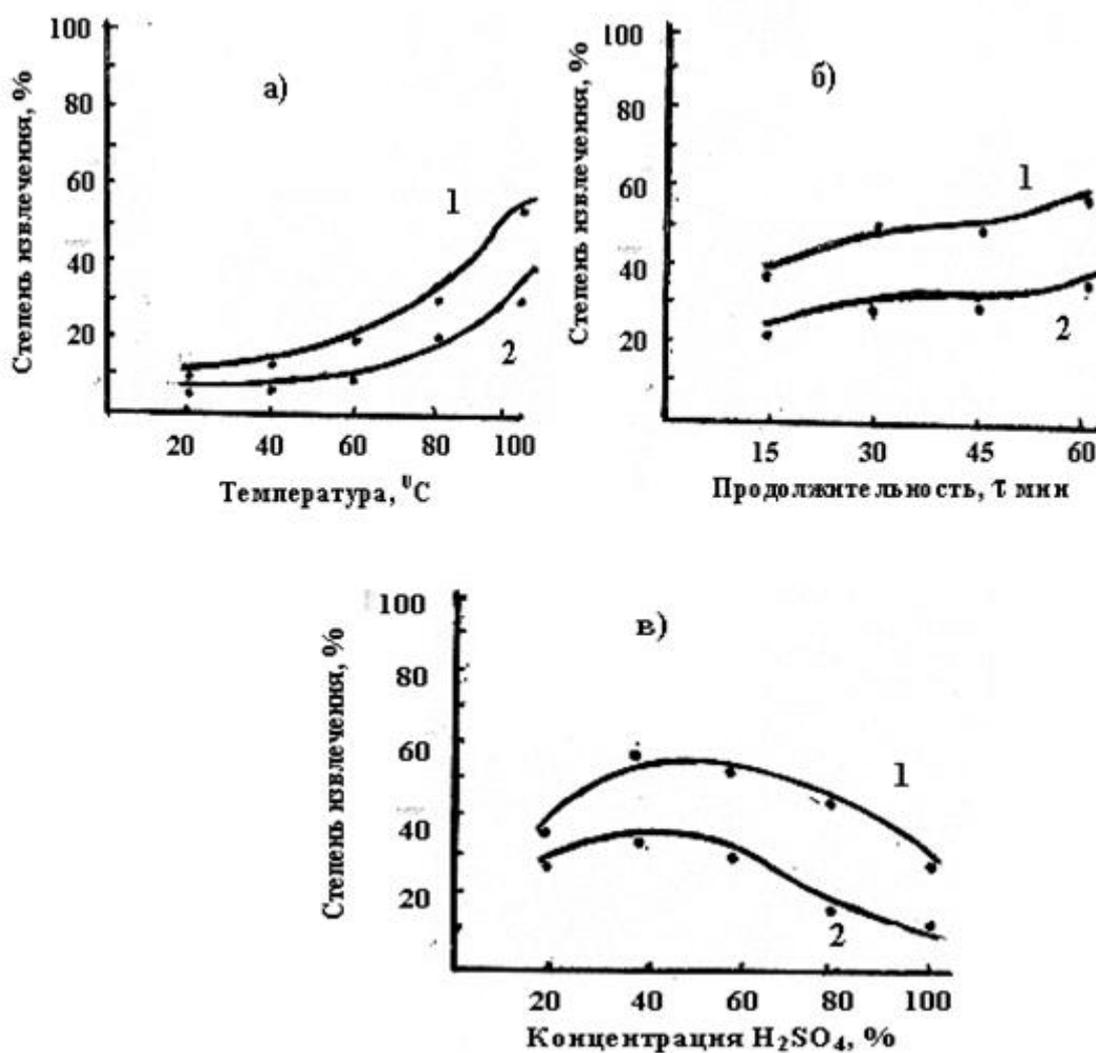


Рисунок 1.4 - Зависимость степени извлечения Fe₂O₃ (1) и Al₂O₃ (2) в раствор от: температуры процесса (а), продолжительности (б) и концентрации кислоты (в) при сернокислотном разложении зеленой глины месторождения Чашма-Санг.

Как видно из рисунка 1.4, при разложении зелёной глины серной кислотой извлечение оксида алюминия составляет 30-35%, а оксида железа - 55-60%. Изучение кривых извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 показывает, что при температуре 500°C и выше в минерале каолините, содержащем большие количества алюминия, происходит деструктуризацию, каолинит переходит в иллит - трудно вскрываемую форму.

Отмечается, что при повышении температуры процесса до 98°C и времени разложения 1 час степень извлечения из зеленых глин оксидов алюминия и железа увеличивается, достигая значений 30 и 58%, соответственно (рисунки 1.4 а и 1.4б).

На рисунке 1.4в приведены результаты изучения разложения зеленых глин в зависимости от концентрации серной кислоты. Серная кислота дозировалась от 20 до 96,5%. Как видно из рисунка 1.4в, при увеличении концентрации серной кислоты степени извлечения из зеленых глин оксидов алюминия и железа повышаются, максимальные извлечения оксидов отмечаются при концентрации серной кислоты, равной 50%. Дальнейшее увеличение концентрации серной кислоты до 96,5% не увеличивает, а снижает степени извлечения оксидов из зелёных глин: Al_2O_3 - от 30 до 10%, а Fe_2O_3 - от 58 до 30%, что зависит от снижения соотношения твёрдой и жидкой фаз раствора.

Сернокислые растворы отделяли от нерастворимого осадка для получения сульфата алюминия высокой чистоты. Из-за большой плотности и вязкости сернокислых растворов, высокой дисперсности твердых частиц каолинита разделение жидкой и твердой фаз, полученных после разложения сырья, длительно и трудоемко.

Интенсифицировать данные процессы возможно увеличением температуры пульпы от 80 до 98°C, а также применением флокулянтов – полиакриламида, полиэтиленоксида, [76]. При исследовании твердой и жидкой фаз на содержание оксидов алюминия и железа использовали весовые и объемные методы исследования [77].

1.3.3. Кислотное разложение цеолитов

Авторами работ [29, 31, 78] исследовано разложение цеолитов Таджикистана минеральными кислотами. При исследовании учитывалось влияние следующих факторов - дозировки и концентрации соляной кислоты, продолжительности и температуры разложения.

Химический состав цеолитовых руд приведён в таблице 1.3.

Таблица 1.3 - 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 | 17,9 | 4,70 | 1,62 | 3,60 | 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 |

На рисунке 1.5 приведены результаты исследования зависимости степени извлечения оксидов железа и алюминия от следующих факторов: крупности частиц цеолита, концентрации соляной кислоты, температуры и продолжительности процесса разложения. Из рисунка 1.5а видно, что при температуре от 20 до 80°C и концентрации соляной кислоты 20% в течение 120 мин в раствор переходит 63-64% оксида алюминия и 18,5-35,1% оксида железа. При увеличении температуры до 85°C извлечение Al₂O₃ и Fe₂O₃ в раствор резко возрастает, что, вероятно, зависит от частичного испарения соляной кислоты и адсорбционной способности цеолитов при повышении температуры.

На рисунке 1.5б приведена зависимость степени разложения цеолитов от длительности солянокислотной обработки, которая изучалась в пределах

от 10 до 120 мин. Показано, что обработка цеолитов соляной кислотой в течение 120 мин увеличивает степень извлечения оксида железа - от 2,4 до 32,4%, а оксида алюминия - от 8,8 до 67,8%. При повышении длительности обработки кислотой более 120 мин не отмечается дальнейшего увеличения извлечения оксидов алюминия и железа. Таким образом, показано, что для максимального извлечения компонентов необходимо обрабатывать исходную руду в течение 120 мин.

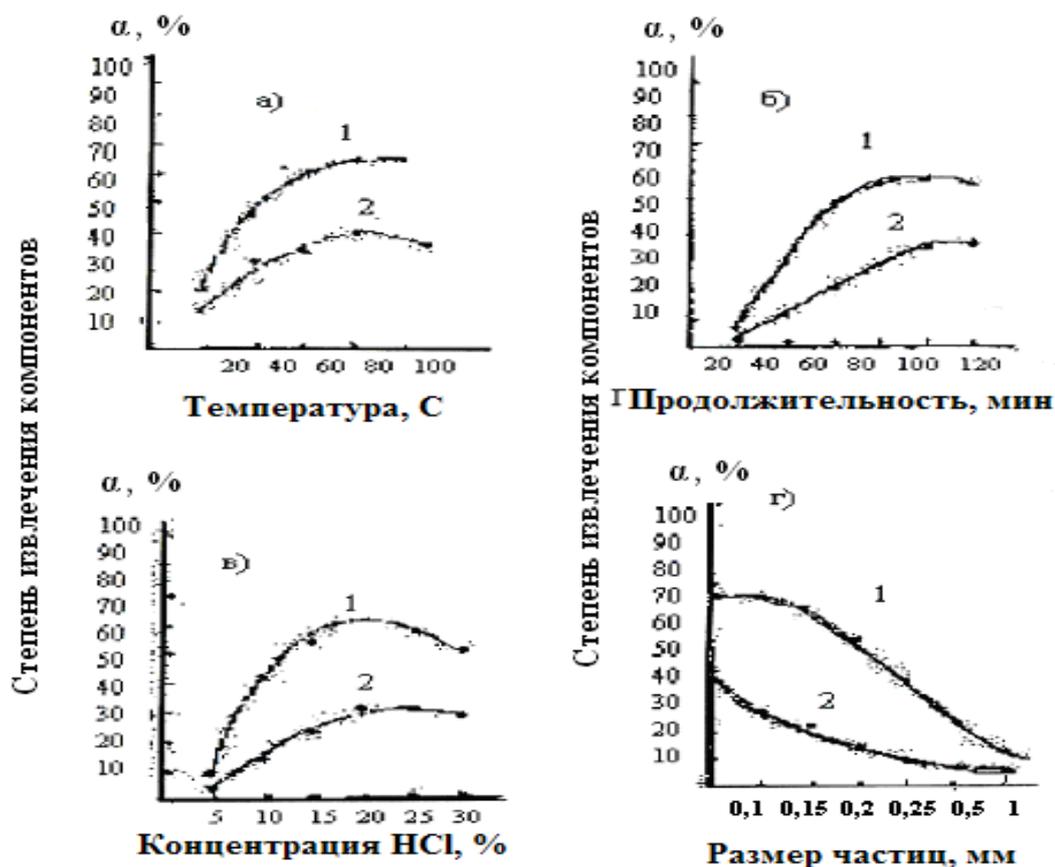


Рисунок 1.5 - Зависимость степени извлечения компонентов от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl и г) размера частиц цеолита (1 – Fe₂O₃, 2 - Al₂O₃).

Изменение концентрации HCl было исследовано при значениях от 5 до 36 мас% (рисунок 1.5в). В данных пределах изменения концентрации соляной кислоты степень извлечения оксидов алюминия составила 14,8-64,2%, оксидов железа - 8,8-42,6%.

Практически полное разложение цеолитовой руды с извлечением Al_2O_3 и Fe_2O_3 отмечается при концентрации соляной кислоты, равной 20 мас% за 120 мин. Дальнейшее повышение концентрации HCl незначительно снижает степень извлечения оксидов, вследствие гидролиза хлоридов железа и алюминия.

На рисунке 1.5г приведены результаты изучения влияния на извлечение компонентов из цеолитовой руды размеров частиц руды. Как видно, уменьшение размеров крупности частиц оказывает положительное влияние на извлечение компонентов. Наиболее рациональным предложено измельчение руды до размеров 0,1 мм.

В результате выполненных исследований для разложения цеолитов соляной кислотой можно рекомендовать следующие условия процесса: продолжительность - 120 мин; температура разложения - 60-70°C; концентрация кислоты – 20 мас%.

Для цеолитов Таджикистана также изучено сернокислотное разложение и достигнуто практически полное разложение цеолитов при условиях длительности разложения 100 мин, температуре 80°C, концентрации H_2SO_4 при этом равна 60%. Степень разложения Al_2O_3 составила 96,9, а Fe_2O_3 – 64,9% [31].

При температурах от 20 до 100°C изучены кинетические процессы разложения цеолитов соляной кислотой. Найдена кажущаяся энергии активации, составившая 42,38 кДж/моль, указывающая, что процесс протекает в смешанной области [78].

Авторами [79] в продуктах кислотного разложения цеолитов исследована коагулирующая способность. Показано, что в мутных водах алюмо- и железосодержащие растворы солей обладают эффективными сорбционными и коагулирующими способностями.

На рисунке 1.6 приведена разработанная принципиальная технологическая схема переработки цеолитов, включающая следующие стадии: подача измельченных цеолитов; перемешивание руды с кислотой в ёмкости с об-

ратным холодильником и мешалкой; разложение кислотой, фильтрование и разделение полученной пульпы; отстаивание или центрифугирование полученной гелеобразной массы.

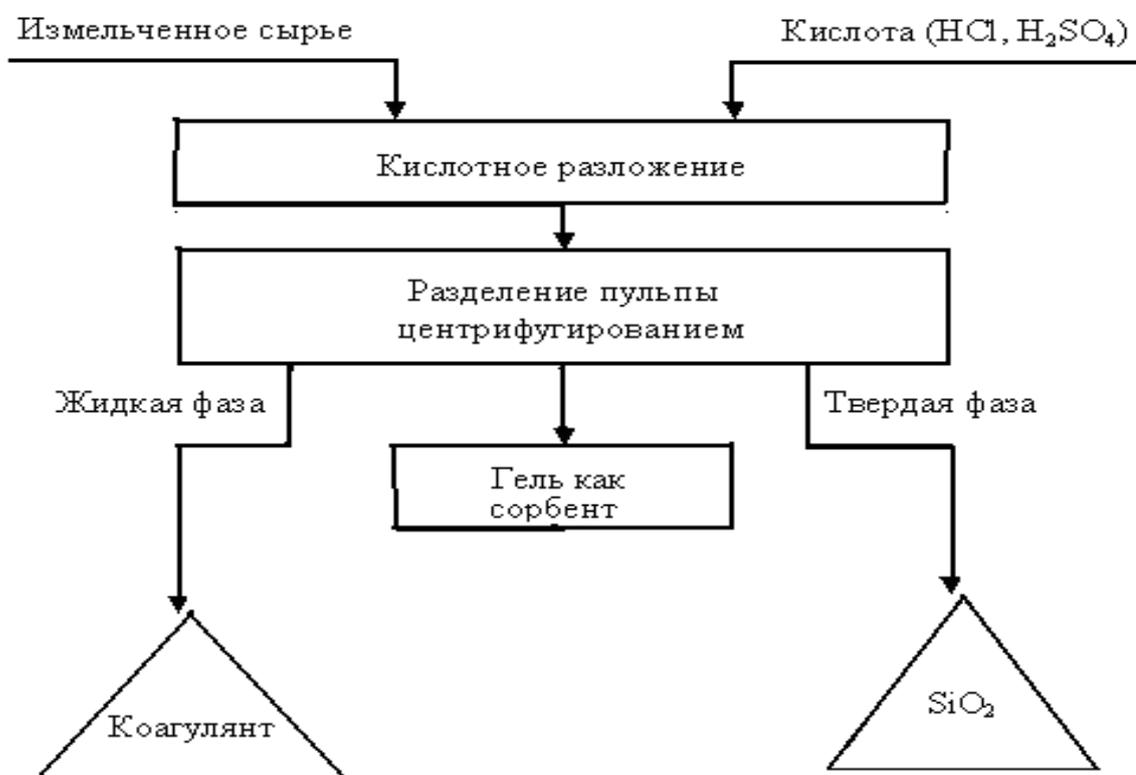


Рисунок 1.6 - Принципиальная технологическая схема комплексной переработки цеолитов кислотным методом.

1.3.4. Кислотное разложение бентонитовых глин

В работах [28, 80-82] приведены результаты изучения физико-химических основ по переработке бентонитовых глин месторождения Шаршар и разработаны технологии выделения из них сорбентов и смешанных коагулянтов для очистки вод.

Химический и минералогический составы бентонитовых глин Шаршарского месторождения приведены в таблице 1.4.

Изучены зависимости степени извлечения оксидов железа и алюминия из бентонитовых глин от дозировки соляной кислоты и её концентрации, продолжительности и температуры процесса, результаты исследований приведены на рисунке 1.7 и рисунке 1.8.

Из рисунка 1.7а видно, что при температуре выше 40°C степень извлечения компонентов значительно увеличивается, а при 90-95°C достигает максимальных значений, для Fe₂O₃ - 84,7%, для Al₂O₃- 93,9%.

Таблица 1.4 - Химический и минералогический состав бентонитов Шаршарского месторождения

| Химический состав, мас% | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-------|
| Si | Ti | Al | Fe | Mg | Ca | Na | K | P | H ₂ O | SO ₂ | п.п.п |
| 28.33 | 2.42 | 7.85 | 2.92 | 1.05 | 0.02 | 0.15 | 1.87 | 0.02 | 5.78 | 0.18 | 12,45 |
| 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 | |
| 60,8 | 0,71 | 13,9 | 4,12 | 0,29 | 2,33 | 0,88 | 0,81 | 2,26 | 5,78 | 0,06 | |

На рисунке 1.7б приведено влияние длительности разложения бентонитовых глин соляной кислотой - разложение проводилось в течение 15-60 минут. Постоянными факторами при разложении были: концентрация кислоты – 20% при дозировке 100% от стехиометрического расчета, температура - 95°C. Показано, что при увеличении времени обработки от 15 мин до 1 часа извлечение оксидов значительно повышается: Fe₂O₃ - от 33,4 до 85,3%, Al₂O₃ - от 57,3 до 94,5%.

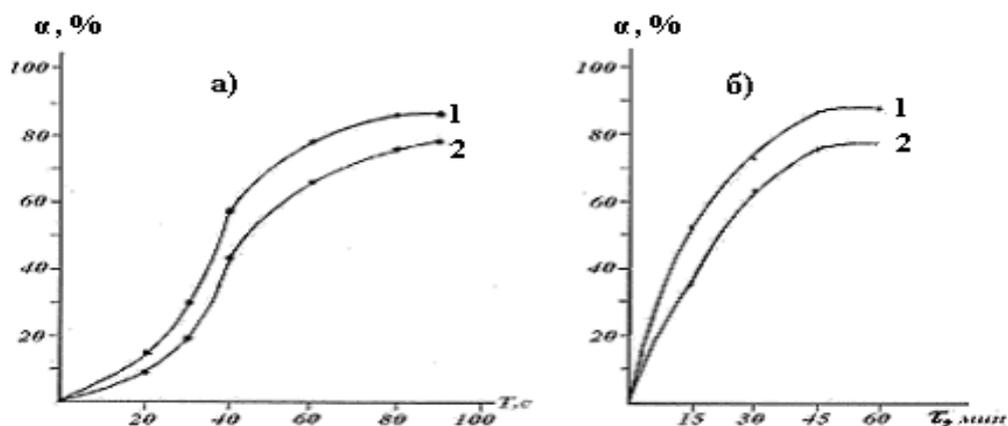


Рисунок 1.7 - Зависимость степени извлечения компонентов из бентонитовых глин от температуры (а) и продолжительности процесса выщелачивания (б). 1 – Al₂O₃; 2 – Fe₂O₃.

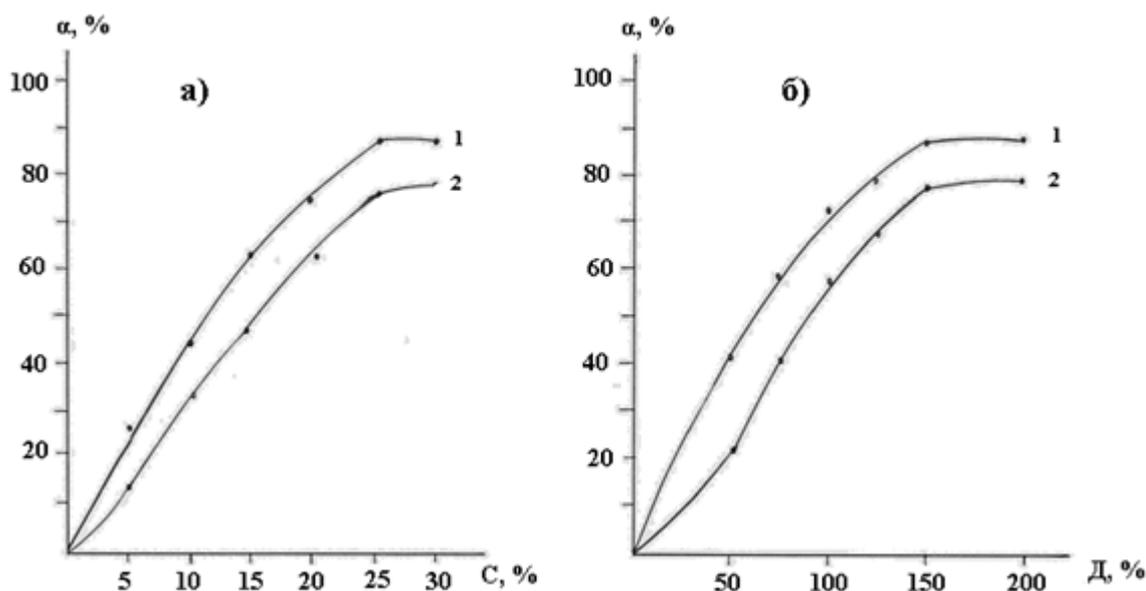


Рисунок 1.8. Влияние степени извлечения компонентов из бентонитовых глин от концентрации (а) и дозировки кислоты (б). 1 - Al_2O_3 ; 2 - Fe_2O_3 .

На рисунке 1.8а приведены результаты изучения влияния концентрации и дозировки HCl на вскрываемость бентонитовых глин. Показано, что при увеличении дозировки HCl от 25 до 150% извлечение оксида алюминия возрастает от 54,1 до 93,4%, а оксида железа - от 39,7 до 83,8%. Неизменными факторами в данной серии опытов являлись: дозировка кислоты 100%, длительность разложения 1 час при температуре 95°C. Изменяя концентрацию кислоты от 5 до 25%, степень извлечения оксида алюминия увеличивалась от 59,5 до 91,7%, оксида железа - от 45,2 до 83,6%.

Далее фильтровали полученную солянокислую пульпу. Отмечается, что твердая фаза представляет собой кремнезем (SiO_2), а жидкая фаза - фильтрат - хлориды железа и алюминия.

Для бентонитовых глин Шаршарского месторождения также изучено серноокислотное разложение и найдены оптимальные параметры процесса [28].

Авторами в [80] изучена кинетика выделения оксидов алюминия и железа, а также алюможелезистых коагулянтов из бентонитовых глин. Рассчи-

танные величины кажущейся энергии активации свидетельствуют, что данный процесс протекает в диффузионной и кинетической области.

В работе [81] изучены алюможелезосодержащие растворы и их коагулирующие способности, выявлено, что по коагулирующему действию смешанный коагулянт обладает лучшими действиями в сравнении с сернокислым алюминием.

Рентгенофазовым, дифференциально-термическим и силикатным методами изучены физико-химические свойства исходных бентонитовых глин и продуктов их переработки серной и соляной кислотами.

Разработана принципиальная технологическая схема получения смешанных коагулянтов и сорбентов из бентонитовых глин (рисунок 1.9).



Рисунок 1.9 - Принципиальная технологическая схема переработки бентонитовых глин сернокислотным выщелачиванием.

1.4. Хлорное разложение алюмосиликатных руд

В ряде работ [2, 5, 22, 24, 25, 33] изучены процессы хлорирования алюминийсодержащих руд. Для нефелиновых сиенитов Таджикистана в работах [8, 23-25, 83-86] проведено изучение кинетических процессов, протекающих при хлорировании нефелиновых сиенитов месторождения Турпи. Показано, что при температурах от 550 до 850°C хлорирование подчиняется уравнению Аррениуса, а также описывается обобщённым кинетическим уравнением Ерофеева-Колмогорова.

Показано, что на хлорирование угля и нефелинового сиенита оказывает влияние размер частиц руды, степень хлорирования равномерно возрастает при уменьшении размера частиц от 2,5 до 0,1 мм, а затем от 0,1 мм и менее отмечается отчётливое увеличение процесса, что зависит от увеличения удельной поверхности контактирующих с хлором частиц руды.

Выявлено, что хлорирование оксидов, которые входят в состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи, происходит во внутридиффузионной области, однако наблюдается смещение процесса в кинетическую область при измельчении руды менее 0,1 мм. Найденные значения кажущейся энергии активации для Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O и K_2O равны, соответственно, 50,5; 38,0; 20,9 и 20,1 кДж/моль.

В работах [22, 25, 33] хлорным методом изучили процесс разложения каолиновых глин и сиаллитов. Авторами определены наиболее рациональные параметры при хлорировании сиаллитов и каолиновых глин с участием углеродсодержащего восстановителя: длительность хлорирования 120 мин при температуре 800°C, размер частиц менее 0,1 мм с содержанием восстановителя в шихте 50%.

Авторами [25] изучена кинетика обезжелезивания сиаллитов без участия восстановителя. Найденная величина энергии активации хлорирования сиаллитов равна 39,45 кДж/моль, что соответствует протеканию разложения в диффузионной области.

В работе [33] проведено двухстадийное хлорирование сиаалитов, в первой стадии - без участия восстановителя, на второй - в присутствии восстановителя, что увеличивает выход из состава шихты глинозёма.

Исследована кинетика хлорирования обезжелезненных сиаалитов. Вычисленное значение кажущейся энергии активации ($E=69,79$ кДж/моль) свидетельствует о протекании процесса в кинетической области [22, 25].

Изучена коагулирующая способность продуктов хлорирования сиаалитов и показана эффективность использования алюмо-железосодержащих коагулянтов при большой мутности воды.

1.4.1. Хлорное разложение аргиллитов

Как было отмечено, аргиллиты представляют собой алюминийсодержащие высококремнистые породы, использующиеся в народном хозяйстве в качестве огнеупорных глин, сырья для получения солей железа и алюминия, сорбентов и др.

Аргиллитовые руды широко представлены на Чашма-Сангском и Зиддинском месторождениях.

По результатам пламенно-фотометрического и объёмного анализов определён состав аргиллитов Чашма-Сангского месторождения (мас%): SiO_2 – 42,84; Fe_2O_3 – 8,75; Al_2O_3 – 31,59; MgO – 1,05; CaO – 1,07; K_2O – 2,93; Na_2O – 0,10; п.п.п. – 10,50.

Методами РФА выявлен минералогический состав аргиллитов, который представлен гематитом, кварцем, каолинитом и др.

Минералогический состав Зиддинского месторождения представлен гётитом, иллитом, каолинитом и кварцем. По результатам химического анализа, в составе аргиллитов Зиддинского месторождения находятся оксиды (мас%): SiO_2 – 60,00; Fe_2O_3 – 4,95; Al_2O_3 – 19,69; MgO – 1,08; CaO – 1,11; K_2O – 1,21; Na_2O – 0,12; п.п.п. – 10,20.

1.4.2. Хлорирование аргиллитов месторождения Зидды

В работах [87-90] исследовано разложение аргиллитов Республики Таджикистан хлорным методом. Изучены физические и химические свойства исходных и конечных продуктов хлорирования. Изучены кинетические процессы разложения аргиллитовой руды.

На рисунке 1.10 представлены результаты хлорирования аргиллитов. Авторы [87, 88] рекомендуют оптимальные условия хлорного разложения аргиллитов Зиддинского месторождения: температура обжига - 600°C; длительность хлорирования – 2 часа при температуре от 700 до 800°C; размеры частиц аргиллита <0,1 мм, количество в шихте восстановителя - от 40 до 50%.

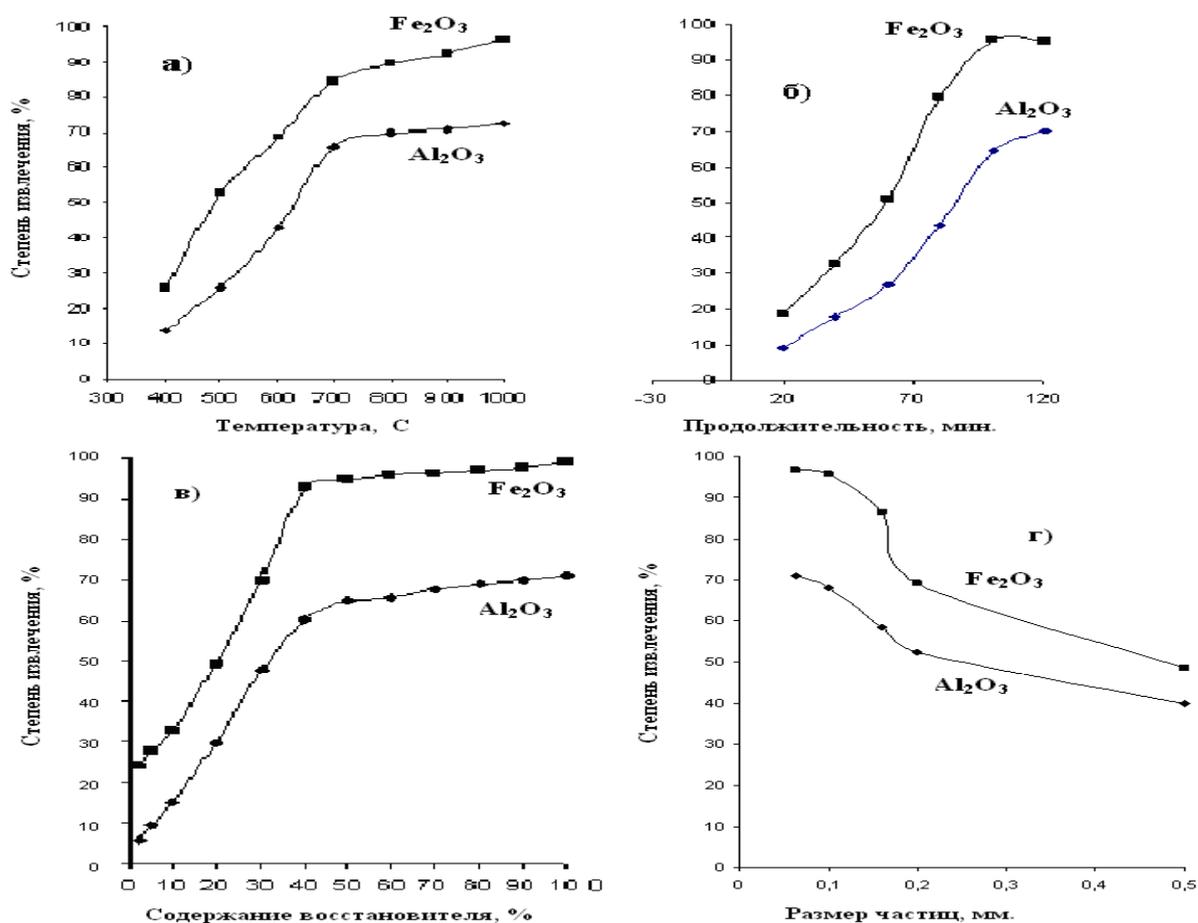


Рисунок 1.10 - Зависимость степени извлечения оксидов Al₂O₃ и Fe₂O₃ от: температуры (а), продолжительности хлорирования (б), содержания восстановителя (в) и размера частиц аргиллита (г) при хлорировании аргиллитов Зиддинского месторождения.

1.4.3. Хлорирование аргиллитов месторождения Чашма-Санг

По результатам химического анализа аргиллитов месторождения Чашма-Санг, в их составе содержится 8,77% Fe_2O_3 и 31,6% Al_2O_3 . Хлорирование аргиллитов Чашма-Сангского месторождения проводили аналогично методике хлорирования аргиллитов Зиддинского месторождения.

Хлорирование аргиллитов Чашма-Сангского месторождения проводили при температурах от 400 до 1000°C, при содержании в шихте восстановителя - 50%, аргиллит и уголь дробился до частиц размером 0,1 мм. Найдена оптимальная температура хлорирования, составившая 1000°C, при которой отмечалось максимальное извлечение оксидов: Al_2O_3 – 78,5% и Fe_2O_3 – 97,2%. Результаты исследования представлены на рисунке 1.11а.

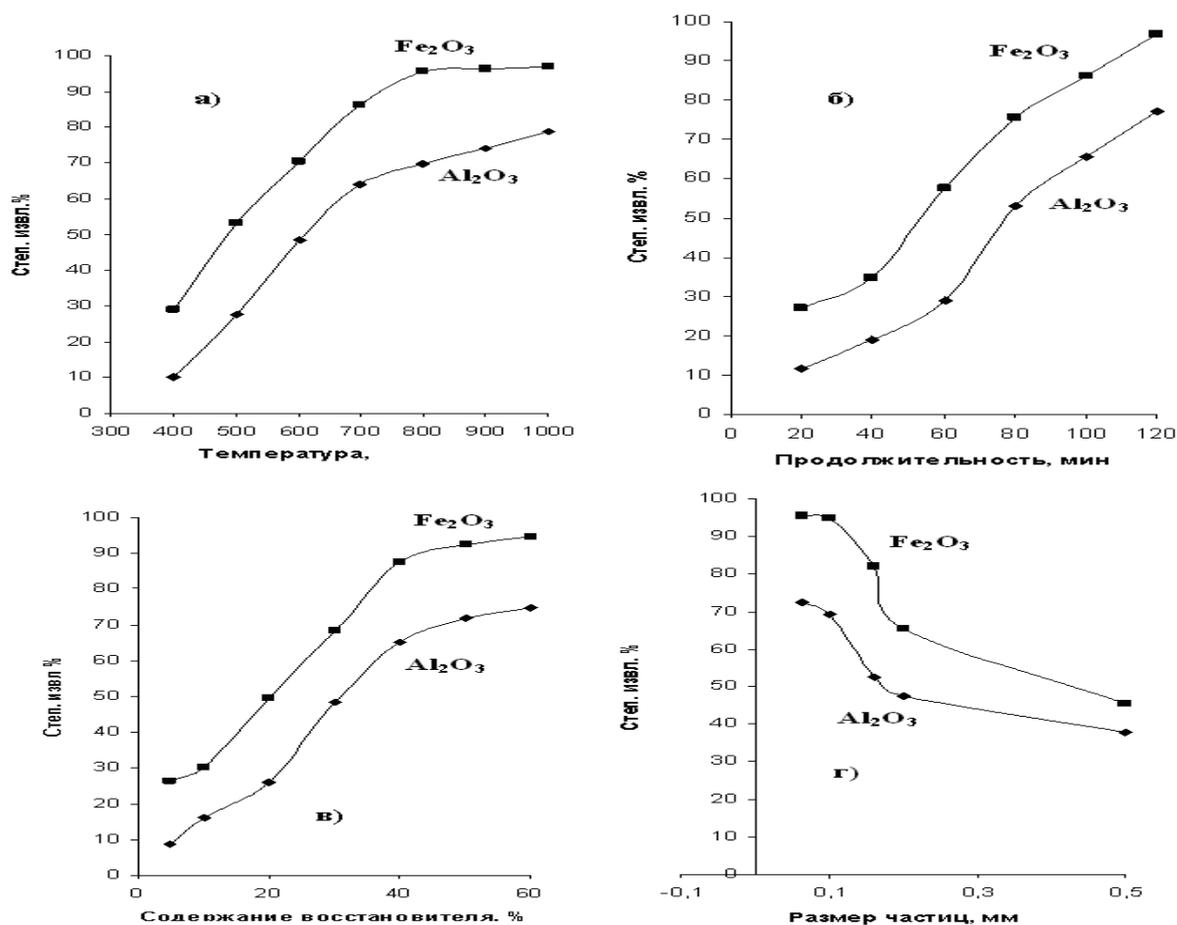


Рисунок 1.11 - Зависимость степени извлечения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 от: температуры (а), продолжительности процесса хлорирования (б), содержания восстановителя (в) и размера частиц аргиллита (г) при хлорировании аргиллитов Чашма-Сангского месторождения.

На рисунке 11б представлены результаты зависимости степени извлечения оксидов от длительности хлорирования, исследования проводились в интервале от 20 мин до 2 часов. Отмечается, что по мере увеличения времени хлорирования извлечение оксида железа увеличилось от 27,2 до 96,9%, а оксида алюминия - от 11,5 до 76,9%.

Из рисунка 11в видно, что при увеличении угля в шихте от 5 до 60% увеличивает извлечение оксидов, и при 50-60% достигает максимальных значений: оксида железа до 94,8%, оксида алюминия - до 74,8%. При хлорировании применяли уголь месторождения Зидды, показавший хорошие восстановительные свойства [88].

При хлорировании аргиллитов учитывали также размеры частиц исходной руды. Постоянными факторами в процессе хлорирования были: длительность хлорирования 2 часа при температуре 800°C, в шихте содержание угля составляло от 45-55%. Как видно из рисунка 11г, степень извлечения оксидов увеличивается при уменьшении размера частиц от 0,50 до 0,065 мм, и составляет максимально для Fe_2O_3 – 95,7%, для Al_2O_3 - 72,7%.

Количество подаваемого хлора изменялось от 2 до 16 мл/мин. Результаты хлорирования приведены на рисунке 1.12. Как показывают результаты опытов, максимальное хлорирование оксидов наблюдается при расходе хлора 12-13 мл/мин или 6,8 г хлора в час для навески весом 5 г, где степень извлечения оксидов достигает: Al_2O_3 – 72.9-74.6% и Fe_2O_3 – 96.2-97.4% [87, 88].

Исходя из вышеизложенных результатов, можно рекомендовать следующие условия для хлорирования аргиллитов месторождения Чашма-Санг: температура 700-750°C, продолжительность хлорирования оксидов – 100-120 мин; содержание восстановителя в шихте – 30-40% и размер частиц – 0,063 мм [87, 88].

В работе [91] исследованы кинетические параметры хлорирования аргиллитов Зиддинского и Чашма-Сангского месторождений. Для аргиллитов Зиддинского месторождения значение кажущейся энергии активации состав-

ляет 19,42 кДж/моль, а для аргиллитов Чашма-Сангского месторождения - 48,36 кДж/моль.

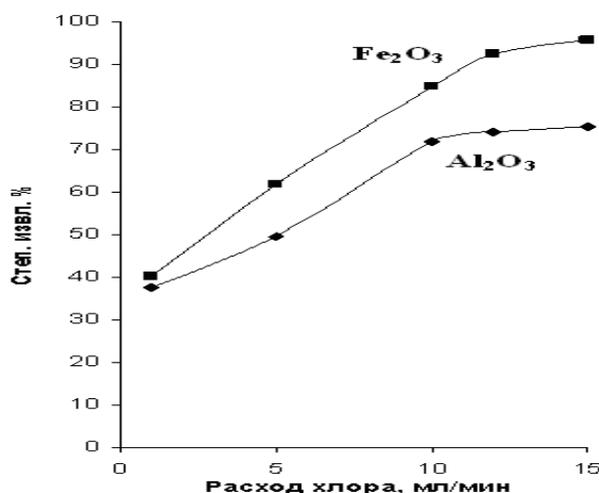


Рисунок 1.12 - Зависимость степени извлечения оксида алюминия и железа из аргиллитов месторождения Чашма-Санг от расхода хлора.

Для процессов хлорирования определены оптимальные расходы хлора [91, 92].

Применение хлорной технологии для переработки аргиллитов в Таджикистане эффективно, так как на АОТ «Таджикхимпром» имеются большие количества хлора, образующиеся при электролизе хлорида натрия каустической содой.

В работах [87, 90] разработана принципиальная технологическая схема по переработке аргиллитов Зиддинского и Чашма-Сангского месторождений хлорным способом, состоящая из двух стадий, представленная на рисунке 1.13. Данная схема позволяет получать хлориды алюминия и железа на каждой ступени переработки. Первая стадия - без участия восстановителя, вторая - с участием восстановителя, угля месторождения Зидды.

Первая стадия процесса хлорирования исходного сырья (без участия восстановителя) упрощается, так как исключается стадия гранулирования полученной шихты и предварительного перемешивания сырья с углём упрощается. На второй стадии шихта, полученная из угля и обезжелезненного твёрдого остатка первой стадии, гранулируется и хлорируется.

После хлорирования отходящие газы улавливаются сначала 10% раствором щелочи, затем 10-18% раствором иодида калия. В поглотителях хлор определялся иодометрическим объёмным способом.

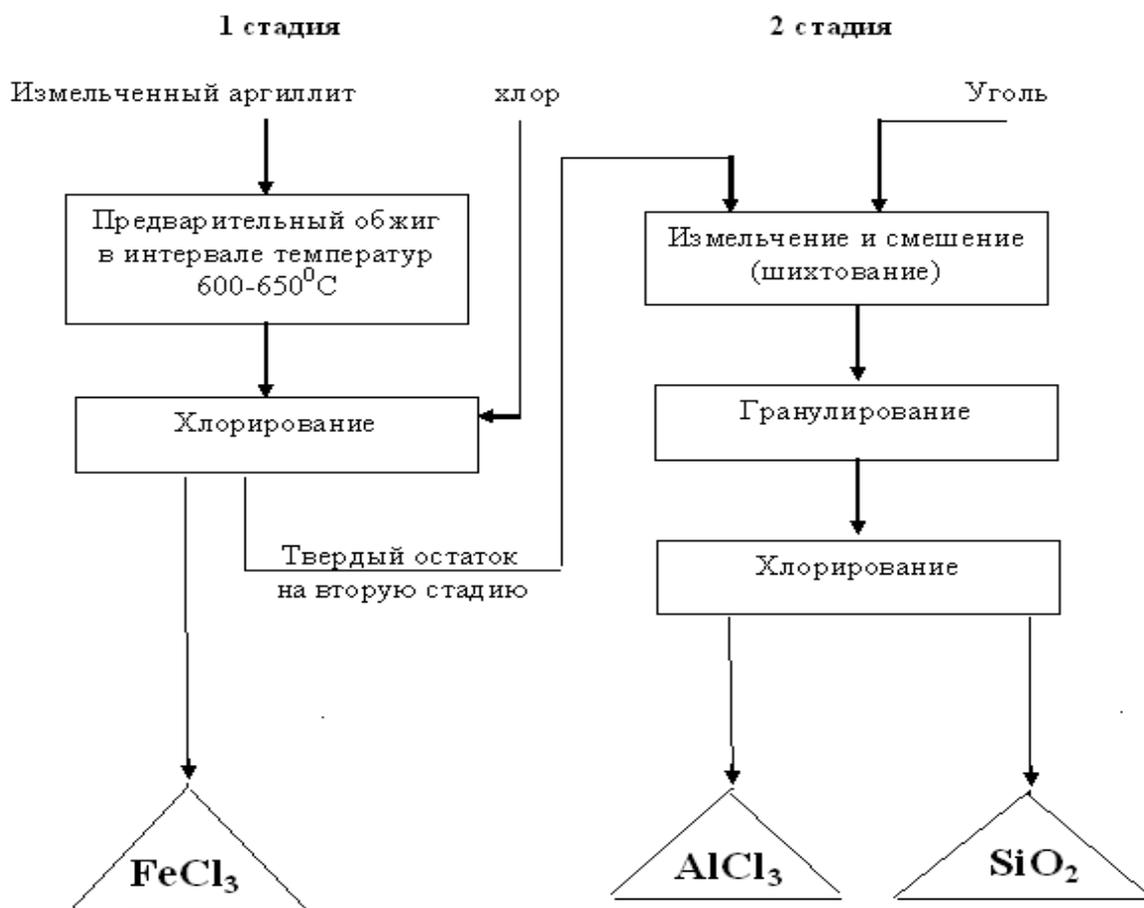


Рисунок 1.13 - Принципиальная технологическая схема переработки аргиллитов хлорным способом.

В данной схеме большой практический интерес представляют получаемые на первой стадии хлорирования хлориды железа и хлориды алюминия, получаемые на второй стадии. Продукты, полученные по разработанной схеме, обладают коагулирующими свойствами, их возможно использовать для очистки вод.

Остающийся после второй стадии оксид кремния возможно применять как сырьё для получения строительных материалов, жидкого стекла и др. [87, 93].

1.5. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы

Из литературного анализа видно, что из зеленых и каолиновых глин, нефелиновых сиенитов, алунитов, аргиллитов и др., представляющих собой низкокачественное алюмосодержащее сырье, можно получать глинозём, жидкое стекло, сырьё для фарфора, а также коагулянты для очистки вод.

Данное сырьё является перспективным, так как его можно использовать комплексно.

Из представленного обзора литературы можно констатировать, что в Республике Таджикистан широко проводятся исследования по переработке алюмосодержащего сырья и разрабатываются эффективные методы по извлечению глинозема и различных полезных продуктов.

Предложены сернокислотные способы разложения обожжённых каолиновых глин. В работе [32] предлагается разложение 70% серной кислотой, в работе [94] - 48%. Однако в [95] отмечается, что на извлечение из руды оксида алюминия концентрация серной кислоты не оказывает влияния. В [96] изучено разложение глин Украины растворами 10-50% серной кислоты и показано, что извлечение оксида алюминия увеличивается от 80 до 100% при увеличении концентрации серной кислоты.

Обработку алюмосиликатных материалов в автоклавных условиях при 200-300°C осуществляют сернокислыми солями железа [97, 98]. Исключить дегидратирующий обжиг можно спеканием сырой руды с серной кислотой с последующим выщелачиванием спёков водой или слабыми растворами серной кислоты. Температуру спекания рекомендуют в пределах 100-400°C [98].

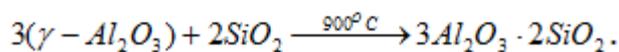
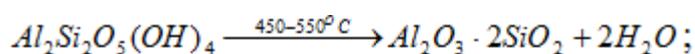
В работе [32] предложен дегидратирующий обжиг перед спеканием руды с целью увеличения извлечения оксида алюминия. Разложение не зависит от концентрации серной, в некоторых случаях авторы считают, что оптимальная концентрация серной кислоты должна составлять от 70 до 80%. В [99, 100] рекомендуется избыток стехиометрического количества кислоты в

50-100%, отдельные авторы считают, что для максимального извлечения в раствор глинозёма достаточна стехиометрическая норма серной кислоты.

Выщелачивание водой спёков предлагается при различных температурах - от 70 до 100°C, также различными авторами рекомендована длительность спекания в пределах от 30 мин до нескольких часов.

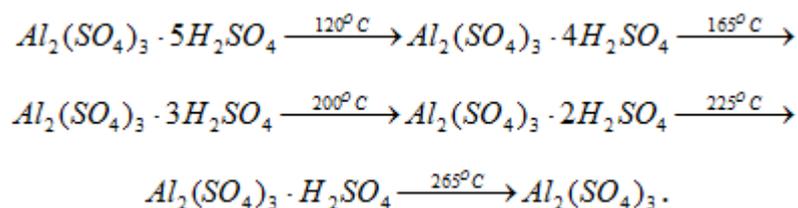
Авторы [91, 92] считают, что образование смеси аморфных оксидов кремния и алюминия, а также разрушение каолинита с выделением воды происходит при температурах от 500 до 600°C. В работе [101] отмечается, что при данных температурах происходит образование метакаолинита $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. В [102] получали метакаолинит, а при дальнейшем повышении температуры до 930°C с его распадом образовывались γ -глинозём и кремнезём. При температуре более 900°C образуется муллит или силлиманит.

В работе [27] ИК-спектроскопическим и рентгенофазовым методами анализа показано, что при нагревании с каолинитом происходят следующие химические реакции:



При обжиге каолинита до температуры 450°C его молекулы практически не претерпевают химических превращений, и степень извлечения глинозёма при кислотном разложении составляет не более 2-3%. Кристаллизационная вода удаляется при 500-600°C, при этом извлечение в раствор Al_2O_3 повышается до 89,8%. При температурах более 850°C образуется трудно растворимый в кислоте муллит.

В работе [103] показано, что при взаимодействии с серной кислотой каолина образуется сернокислый алюминий, далее по схеме происходит образование сернокислого алюминия:



Проведенный литературный обзор в основном относится к изучению физико-химических, минералогических и химических свойств и к процессам кислотного разложения с изучением кинетики протекающих реакций месторождений Республики Таджикистан, содержащих алюмосиликатное сырье.

Как показал литературный обзор, появилась необходимость более глубокого исследования аргиллитов и зеленых глин месторождения Чашма-Санг. При этом поставлены задачи изучения физико-химических параметров, как исходного сырья, так и промежуточных, конечных продуктов переработки аргиллитов и зеленых глин при разложении их азотной и соляной кислотами. Литературный обзор показал также необходимость расширенного использования готовых продуктов - глинозема, нитратов в качестве удобрений, а также смеси галогенидов Al, Fe в качестве смешанных коагулянтов для очистки проточных и технических вод.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД – АРГИЛЛИТОВ И ЗЕЛЕННЫХ ГЛИН
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧАШМА-САНГ

2.1. Характеристика аргиллитов и зеленых глин месторождения
Чашма-Санг

На территории Таджикистана имеются значительные алюмосиликатные месторождения - Турпи, Зидды, Чашма-Санг и др., несомненно, относящиеся к малоизученным месторождениям. На территории Республики Таджикистан имеются огромные запасы низкокачественных алюминийсодержащих руд: цеолиты, бентониты и отходы ГУП «ТАЛКО» и ТЭЦ, где также содержится Al_2O_3 . Обогащению эти руды поддаются трудно и требуют при переработке больших затрат.

Для определения минералогического и химического составов аргиллитов и зеленых глин применяли объемный, пламенно-фотометрический и рентгенофазовый методы анализа. В таблицах 2.1 и 2.2 приведены химические и минералогические составы аргиллитов и зелёных глин Чашма-Сангского месторождения.

2.2. Методики химического анализа и расчет материального баланса
разложения аргиллитов и зеленых глин

Методика химического анализа нами усовершенствована применительно к аргиллитам и зеленым глинам. Применялись такие методы химического анализа, как: весовой, пламенная фотометрия, комплексометрия и перманганатометрия,

Таблица 2.1 - Химический состав зеленых глин и аргиллитов месторождения Чашма-Санг

| Порода | Содержание компонентов, мас% | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|------------------|-----|-----|-----|-----|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | CaO | MgO | Ti | K | Pb | Ba | Cu | Cr | Ni | V | Zn | Co | Ca | п.п.п |
| Зеленые глины | 20,38 | 11,97 | 51,3 | 1,0 | 2,45 | 0,5 | 1,0 | 0,7 | 2,0 | 0.015 | 0.05 | 0.009 | 0.009 | 0.004 | 0.009 | 0.015 | 0.005 | 0.015 | 8,6 |
| Аргиллиты | 31,6 | 8,74 | 42,86 | 0,1,0 | 2,95 | 1,0 | 1,0 | 1,2 | 2,0 | 0.012 | 0.07 | 0.009 | 0.015 | 0.015 | 0.02 | 0.03 | 0.002 | 0.02 | 8,38 |

Таблица 2.2- Минералогический состав зеленых глин и аргиллитов месторождения Чашма-Санг

| | | | | | | | | |
|------------------------------------|--|--------------------------------|---------|------------------|--|--|---------------------|--|
| Зеленая глина | Каолинит | Гематит | Гётит | Кварц | Монтмориллонит | Иллит | Гидраргиллит | Гидрослюда |
| Аргиллит | Каолинит | Гематит | - | Кварц | Монтмориллонит | - | Гидраргиллит | Гидрослюда |
| Химическая Формула минералов | 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] |

В исходном сырье содержание оксидов определяли комплексометрическим и весовым способами. Щелочные металлы натрия и калий определены способом пламенной фотометрии.

Также были рассчитаны материальные балансы азотно- и солянокислотного разложения из расчета на 1 кг аргиллитов и зелёных глин Чашма-Сангского месторождения, результаты которых приведены в таблицах 2.3-2.6.

Таблица 2.3 -Расчёт материального баланса азотнокислотного разложения на 1 кг аргиллита месторождения Чашма-Санг

| Расход | | | Приход | | |
|---------------------------------|--------------------|------------|---|--------------|------------|
| наименование | В граммах | % | наименование | В граммах | % |
| Al ₂ O ₃ | 316,0 | 12,46 | Al(NO ₃) ₃ | 1280,0 | 50,50 |
| Fe ₂ O ₃ | 87,4 | 3,45 | Fe(NO ₃) ₃ | 174,5 | 6,90 |
| Na ₂ O | 1,0 | 0,04 | NaNO ₃ | 2,7 | 0,10 |
| K ₂ O | 29,5 | 1,16 | KNO ₃ | 63,4 | 2,50 |
| CaO | 10,0 | 0,40 | Ca(NO ₃) ₂ | 29,3 | 1,16 |
| MgO | 10,0 | 0,40 | Mg(NO ₃) ₂ | 37,0 | 1,50 |
| TiO ₂ | 20,0 | 0,80 | Ti(NO ₃) ₄ | 62,0 | 2,40 |
| SiO ₂ | 428,6 | 16,90 | SiO ₂ , в том числе иллит и непрореагировав- шие элементы | 682,1 | 26,86 |
| Кристал- лизационная вода | 97,5 | 3,84 | | | |
| HNO ₃ - 45% | 1536,0 (2,78 л) | 60,55 | H ₂ O | 205,0 | 8,08 |
| Итого: | 2536,0 | 100 | Итого: | 2536 | 100 |

Таблица 2.4 - Расчёт материального баланса солянокислотного разложения на 1 кг аргиллита месторождения Чашма-Санг

| Расход | | | Приход | | |
|--------------------------------|-------------------|------------|--|---------------|------------|
| наименование | в граммах | % | наименование | в граммах | % |
| Al ₂ O ₃ | 316,0 | 16,73 | AlCl ₃ | 794,1 | 42,00 |
| Fe ₂ O ₃ | 87,4 | 4,63 | FeCl ₃ | 114,3 | 6,04 |
| Na ₂ O | 1,0 | 0,05 | NaCl | 1,9 | 0,10 |
| K ₂ O | 29,5 | 1,57 | KCl | 46,8 | 2,46 |
| CaO | 10,0 | 0,54 | CaCl ₂ | 19,8 | 1,05 |
| MgO | 10,0 | 0,54 | MgCl ₂ | 23,8 | 1,25 |
| TiO ₂ | 20,0 | 1,08 | TiCl ₄ | 47,5 | 2,50 |
| SiO ₂ | 428,6 | 22,70 | SiO ₂ , в том числе иллит и непрореагировавшие элементы | 639,9 | 33,86 |
| Кристаллизационная вода | 97,5 | 5,16 | | | |
| HCl - 20% | 890,0 (4,04 л) | 47,00 | H ₂ O | 202,0 | 10,70 |
| Итого: | 1890,0 | 100 | Итого: | 1890,0 | 100 |

Таблица 2.5 - Расчёт материального баланса азотнокислотного разложения на 1 кг зелёных глин Чашма-Сангского месторождения

| Расход | | | Приход | | |
|---------------------------------|--------------------|------------|---|--------------|------------|
| наименование | В граммах | % | наименование | В граммах | % |
| Al ₂ O ₃ | 203,8 | 9,37 | Al(NO ₃) ₃ | 274,0 | 12,62 |
| Fe ₂ O ₃ | 119,7 | 5,50 | Fe(NO ₃) ₃ | 168,4 | 7,76 |
| Na ₂ O | 10,0 | 0,46 | NaNO ₃ | 27,4 | 1,26 |
| K ₂ O | 24,5 | 1,13 | KNO ₃ | 52,7 | 2,42 |
| CaO | 5,0 | 0,23 | Ca(NO ₃) ₂ | 14,7 | 0,67 |
| MgO | 10,0 | 0,46 | Mg(NO ₃) ₂ | 37,0 | 1,70 |
| TiO ₂ | 12,0 | 0,54 | Ti(NO ₃) ₄ | 37,2 | 1,71 |
| SiO ₂ | 513,0 | 23,61 | SiO ₂ , в том числе иллит и непрореагировав- шие элементы | 1446,7 | 66,61 |
| Кристал- лизационная вода | 102,0 | 4,70 | | | |
| HNO ₃ - 45% | 1172,0 (2,13 л) | 54,00 | H ₂ O | 114,0 | 5,25 |
| Итого: | 2172,0 | 100 | Итого: | 2172 | 100 |

Таблица 2.6 - Расчёт материального баланса солянокислотного разложения на 1 кг зелёных глин Чашма-Сангского месторождения

| Расход | | | Приход | | |
|---------------------------------|--------------------|------------|---|---------------|------------|
| наименование | В граммах | % | наименование | В граммах | % |
| Al ₂ O ₃ | 203,8 | 12,14 | AlCl ₃ | 159,0 | 9,46 |
| Fe ₂ O ₃ | 119,7 | 7,13 | FeCl ₃ | 110,6 | 6,60 |
| Na ₂ O | 10,0 | 0,60 | NaCl | 18,9 | 1,12 |
| K ₂ O | 24,5 | 1,46 | KCl | 38,8 | 2,31 |
| CaO | 5,0 | 0,30 | CaCl ₂ | 9,9 | 0,60 |
| MgO | 10,0 | 0,60 | MgCl ₂ | 23,8 | 1,41 |
| TiO ₂ | 12,0 | 0,71 | TiCl ₄ | 28,5 | 1,70 |
| SiO ₂ | 513,0 | 30,55 | SiO ₂ , в том числе иллит и непрореагировав- шие элементы | 1172,6 | 69,80 |
| Кристал- лизационная вода | 102,0 | 6,07 | | | |
| HCl - 20% | 679,0 (3,086 л) | 40,44 | H ₂ O | 117,0 | 7,00 |
| Итого: | 1679,0 | 100 | Итого: | 1679,0 | 100 |

2.3. Дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы аргиллитов и зелёных глин месторождения Чашма-Санг

2.3.1. Дифференциально-термический анализ (ДТА) исходных веществ

Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе Q-1000 системы Паулик-Эрдей, важным фактором при проведении анализа является скорость нагрева исходных веществ. В нашем случае скорость нагрева поддерживалась в пределах $\pm 5^\circ \text{C}/\text{мин}$.

Был проведён ДТА исходной аргиллитовой руды Чашма-Сангского месторождения, результаты которого показаны на рисунке 2.1. На термограмме исходного аргиллита месторождения Чашма-Санг имеются два эндоэффекта и один экзоэффект. Первый эндоэффект, по-видимому, связан с удалением абсорбированной межслоевой воды. В интервале температур 450-550°С наблюдается глубокий эндоэффект, который указывает на деструктуризацию каолинита. В интервале температур 900-1000°С наблюдается экзоэффект, свидетельствующий о возможности взаимодействия муллита с другими минералами аргиллита.

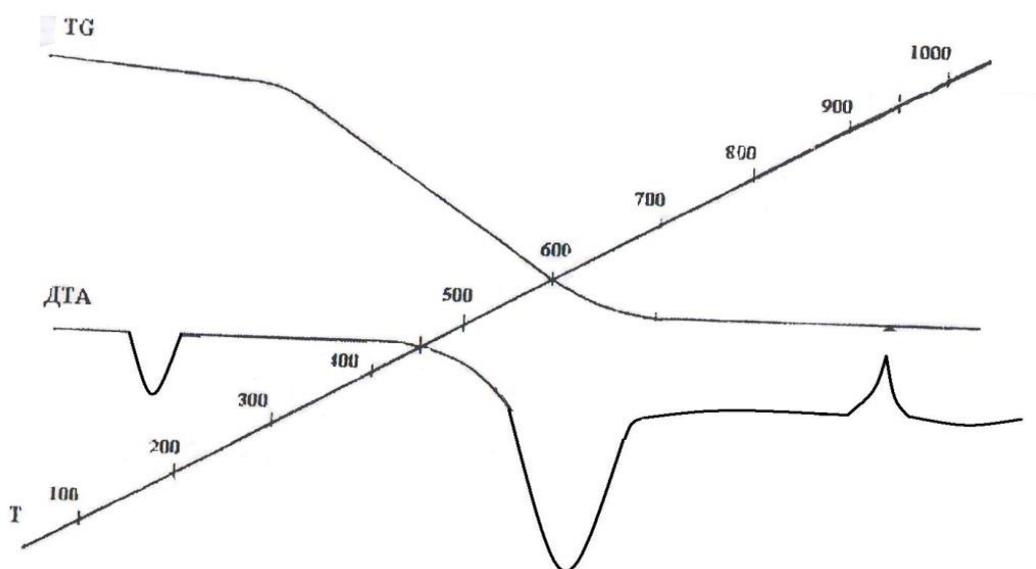


Рисунок 2.1 - Термограмма исходного аргиллита месторождения Чашма-Санг.

На рисунке 2.2 представлена термограмма зеленых глин месторождения Чашма-Санг, где обнаружены глубокие эндоэффекты при 600°С и экзоэффект при 950°С.

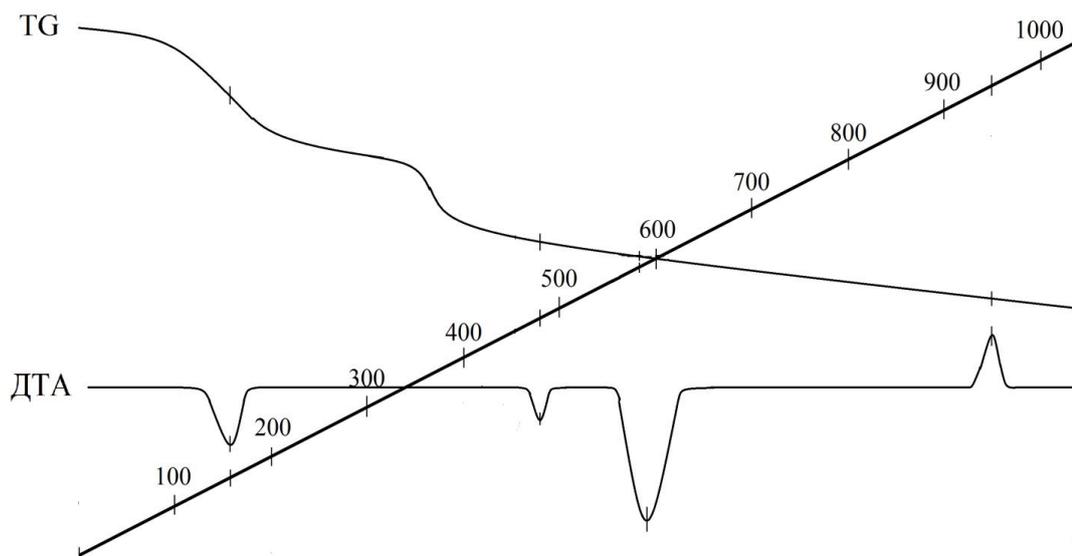


Рисунок 2.2 - Термограмма исходных зеленых глин месторождения Чашма-Санг.

2.3.2. Рентгенофазовый анализ (РФА) аргиллитов и зеленых глин месторождения Чашма-Санг

При исследовании аргиллитов и зелёных глин методом рентгенофазового анализа показано, что в данных рудах основными рудообразующими минералами являются: каолинит, иллит, кварц, монтмориллонит, гётит, гематит, гидрослюда, гидраргиллит и др. [104, 105].

Результаты РФА исходной аргиллитовой породы месторождения Чашма-Санг приведены на рисунке 2.3.

Штрих-диаграмма исходной зеленой глины месторождения Чашма-Санг представлена на рисунке 2.4.

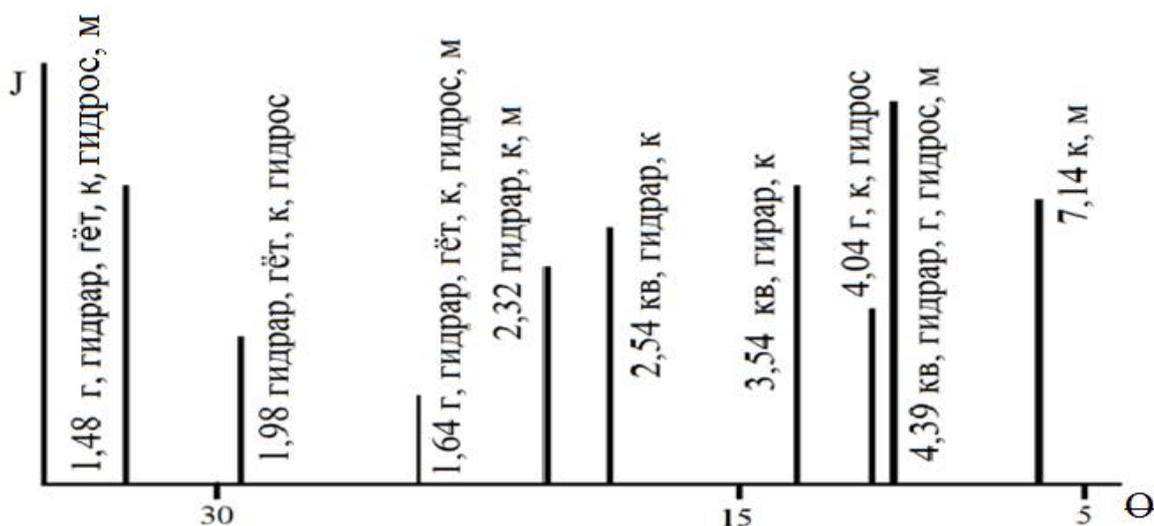


Рисунок 2.3 - Штрих-диаграмма исходного аргиллита месторождения Чашма-Санг: кв – кварц; к – каолинит; гидрар – гидраргиллит; м – монтмориллонит; г – гематит; гидрос – гидрослюда.

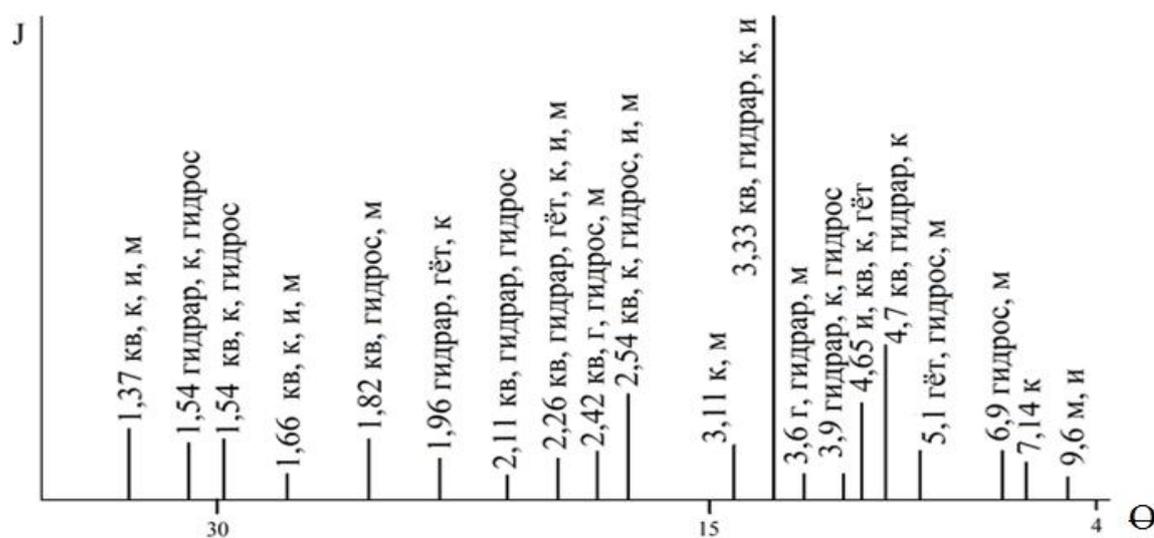


Рисунок 2.4 - Штрих-диаграмма исходной зеленой глины: кв – кварц; к – каолинит; и – иллит; м – монтмориллонит; гёт – гётит; г – гематит; гидрос – гидрослюда; гидрар – гидраргиллит.

2.4. Расчет термодинамических величин ΔH , ΔS и ΔG реакций разложения аргиллитов и зеленых глин месторождения Чашма-Санг азотной и соляной кислотами

Известно, что образование новых веществ, происходящих за счёт химических превращений, происходит с поглощением или выделением тепло-

ты. Если реакции протекают с выделением тепла, они являются экзотермическими, с поглощением тепла - эндотермическими. Изменение энтальпии (ΔH) химических реакций зависит от различных факторов. Если в процессе реакции расходуется тепло, и в этом случае (ΔH) имеет отрицательные значения. Если в процессе реакции поглощается тепло, то (ΔH) является положительной величиной.

Энтропия - термодинамическая величина, служащая мерой упорядоченности системы. Чем больше степень неупорядоченности системы, тем выше значения энтропии (S). Существует зависимость энтропии от температуры - энтропия при повышении температуры увеличивается.

Энергия Гиббса (G) - это изобарно-изотермический потенциал химических реакций, являющийся основной движущей силой химических процессов, протекающих при постоянных давлении и температуре (давлении = 1 атм, $T=298, 15\text{K}$ (25°)). Для определения изменения энергии Гиббса в химических процессах используют формулу: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

По изменению значения энергии Гиббса можно судить - возможно или нет возможно протекание данного процесса. Если $\Delta G < 0$, то протекание процесса возможно; если $\Delta G > 0$, протекание процесса не представляется возможным; в случае равенства $\Delta G = 0$ можно считать, что система находится в равновесии.

Нами рассчитаны основные термодинамические величины - энтальпия, энтропия и энергия Гиббса для азотно- и солянокислотного разложения аргиллитов и зеленых глин Чашма-Сангского месторождения, представленные в таблицах 2.7-2.8.

Таблица 2.7 - Термодинамический анализ возможности протекания химических реакций азотнокислотного разложения оксидов, входящих в состав аргиллитов и зеленых глин месторождения Чашма-Санг

| Реакции | $\Delta H^0_{298,15}$ (кДж/моль·К) | $\Delta S^0_{298,15}$ (Дж/моль·К) | $\Delta G^0_{298,15}$ (Дж/моль·К) | $\Delta G^0_{371,15}$ (Дж/моль·К) |
|--|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| $Al_2O_3 + 6HNO_3 = 2Al(NO_3)_3 + 3H_2O$ | - 458,8 | - 493,8 | - 311,6 | - 275,7 |
| $Fe_2O_3 + 6HNO_3 = 2Fe(NO_3)_3 + 3H_2O$ | - 327,8 | - 545,3 | - 165,3 | - 125,5 |
| $Na_2O + 2HNO_3 = 2NaNO_3 + H_2O$ | - 459,1 | - 83,7 | - 434,2 | - 428 |
| $K_2O + 2HNO_3 = 2KNO_3 + H_2O$ | - 564,7 | - 71,5 | - 543,36 | - 538,2 |
| $CaO + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O$ | - 208,8 | - 86 | - 184,2 | - 177,9 |
| $MgO + 2HNO_3 = Mg(NO_3)_2 + H_2O$ | - 128,8 | - 104,3 | - 97,8 | - 90,2 |
| $TiO_2 + 4HNO_3 = Ti(NO_3)_4 + 2H_2O$ | 1389,1 | - 474,3 | 1530,4 | 1565 |

Таблица 2.8 - Термодинамический анализ возможности протекания химических реакций солянокислотного разложения оксидов, входящих в состав аргиллитов и зеленых глин месторождения Чашма-Санг

| Реакции | $\Delta H^0_{298,15}$ (кДж/моль·К) | $\Delta S^0_{298,15}$ (Дж/моль·К) | $\Delta G^0_{298,15}$ (Дж/моль·К) | $\Delta G^0_{371,15}$ (Дж/моль·К) |
|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| $Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O$ | 428,4 | 162,1 | 380,1 | 368,3 |
| $Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$ | 159,5 | 52,3 | 143,9 | 140,1 |
| $Na_2O + 2HCl = 2NaCl + H_2O$ | - 356 | 29,1 | - 364,7 | - 366,8 |
| $K_2O + 2HCl = 2KCl + H_2O$ | - 462 | 28,8 | - 470,5 | - 472,6 |
| $CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$ | - 104,8 | 35,4 | - 115,4 | - 118 |
| $MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$ | 5,9 | 22,2 | - 0,73 | - 2,4 |
| $TiO_2 + 4HCl = TiCl_4 + 2H_2O$ | 427,4 | 121,9 | 391,1 | 382,2 |

ГЛАВА 3.

АЗОТНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АРГИЛЛИТОВ И ЗЕЛЕННЫХ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧАШМА-САНГ

3.1. Разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистан азотной кислотой

В работах [63-67, 69, 70, 74, 106-113] исследовано разложение аргиллитов серной и соляной кислотами. Из состава обожженных пород были проведены исследования по выявлению зависимости степени выделения оксидов железа и алюминия от следующих факторов: концентрации серной кислоты, длительности и температуры процесса разложения.

В алюмосиликатной руде – аргиллитах Чашма-Сангского месторождения находится большое количество кремнезёма, в связи с чем при разложении аргиллитов уже в начале процесса разложения происходит разделение кремнезёма, в результате заметно сокращаются материальные потоки.

Минералогические и химические составы аргиллитов и зелёных глин месторождения Чашма-Санг приведены в таблицах 2.1 и 2.2, из которых видно, что аргиллиты в своём составе содержат: Al_2O_3 – 31,6%, Fe_2O_3 – 8,74%, Si_2O – 42,86%, K_2O – 2,95%; а зелёные глины содержат: Al_2O_3 – 20,38%, Fe_2O_3 – 11,97%, Si_2O – 51,3%, K_2O – 2,45%, из которых при азотно-кислотной обработке можно выделить ценный продукт – калиевую селитру.

Минералогический состав аргиллитов Чашма-Сангского месторождения определяли путём снятия рентгенограммы исходного аргиллита (рисунок 2.3). Из полученной штрих-диаграммы видно, что аргиллиты представлены следующими минералами: каолинитом, гематитом, кварцем, монтмориллонитом и др.

На рисунке 2.4 приведена штрих-диаграмма исходных зелёных глин, из которой видно, что в их составе присутствуют минералы гидраргиллит, гематит, гидрослюда, иллит, монтмориллонит, кварц, каолинит и гётит.

Затем аргиллит обжигали при температуре от 500 до 600°C и обрабатывали кислотой, затем снимали рентгенограмму обработанного аргиллита, на которой проявляется характерный пик, соответствующий кварцу. Другие минералы, входящие в состав аргиллита, разлагаются при обработке руды азотной кислотой с переходом в раствор (рисунок 3.1).

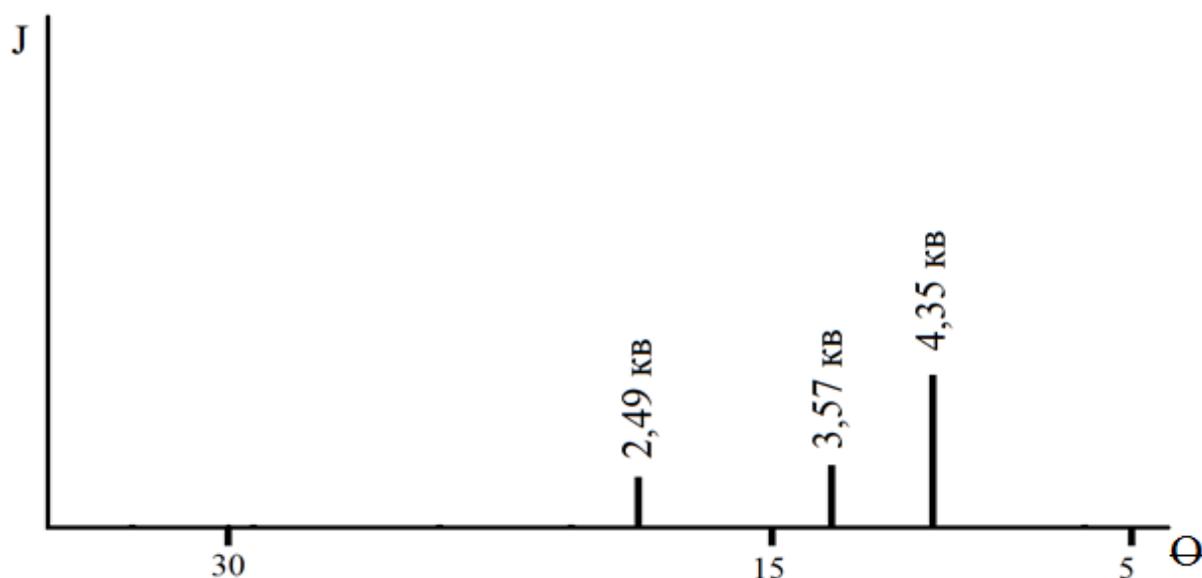


Рисунок 3.1 - Штрих-диаграмма осадка после прокаливания при температуре 500-600°C и разложении 45% HNO₃ аргиллита месторождения Чашма-Санг (кв - кварц).

Для исходного аргиллита с целью выявления основных элементов, входящих в его состав, был проведён спектральный анализ. Результаты спектрального анализа приведены в таблице 3.1, из которой видно, что кроме железа, алюминия и кремния, в составе аргиллита присутствуют в незначительных количествах калий, свинец, медь, никель, цинк, кобальт. Эти элементы трудно определить химическими методами, так как их содержание очень мало.

В таблице 3.2 представлены результаты исследования осадка аргиллита Чашма-Сангского месторождения методом спектрального анализа. Осадок

получен после обжига руды при температуре от 500 до 600°C и дальнейшего азотнокислотного разложения.

Таблица 3.1 - Результаты спектрального анализа исходных аргиллитов месторождения Чашма-Санг (мас%)

| Ti | K | Pb | Ba | Cu | Cr | Ni | V | Zn | Co | Ca |
|-----|-----|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|
| 1,2 | 2,0 | 0,012 | 0,07 | 0,009 | 0,015 | 0,015 | 0,02 | 0,003 | 0,002 | 0,02 |

Таблица 3.2 - Результаты спектрального анализа осадка после азотнокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг (мас%)

| Ti | K | Pb | Ba | Cu | Cr | Ni | V | Zn | Co | Ca |
|-----|-----|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| 1,2 | 1,5 | 0,012 | 0,07 | 0,009 | 0,012 | 0,009 | 0,015 | 0,003 | 0,0005 | 0,012 |

При разложении исходной аргиллитовой руды азотной кислотой без предварительного обжига руды в исследуемом промежутке изменения параметров показано, что степень выделения оксида алюминия равна 13-22%. Для увеличения степени извлечения оксида алюминия был применен предварительный обжиг с температурой 400-1000°C. При температуре обжига руды от 400 до 600°C степень разложения аргиллитов возрастает, выше 600°C - незначительно снижается. Данное явление характеризуется тем, что в аргиллитовой руде присутствует минерал каолинит, который обладает свойством изменять кристаллическую структуру при обжиге с определенными температурами. При исследовании аргиллитовую пробу предварительно дробили и подвергали прокаливанию в течение 1 часа при температуре от 500 до 600°C, далее пробу подвергали азотнокислотному разложению.

Азотная кислота дозировалась из расчета образования нитратов алюминия и железа. Полученную пульпу фильтровали и промывали дистиллированной водой, в растворе определяли содержание оксидов алюминия и железа по общепринятым методикам.

Исследовано влияние температуры, продолжительности процесса и концентрации кислоты на степень извлечения полезных компонентов.

На рисунке 3.2 графически представлены зависимости извлечения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 из предварительно обожжённой аргиллитовой руды от: а) температуры процесса, б) длительности разложения и в) концентрации азотной кислоты.

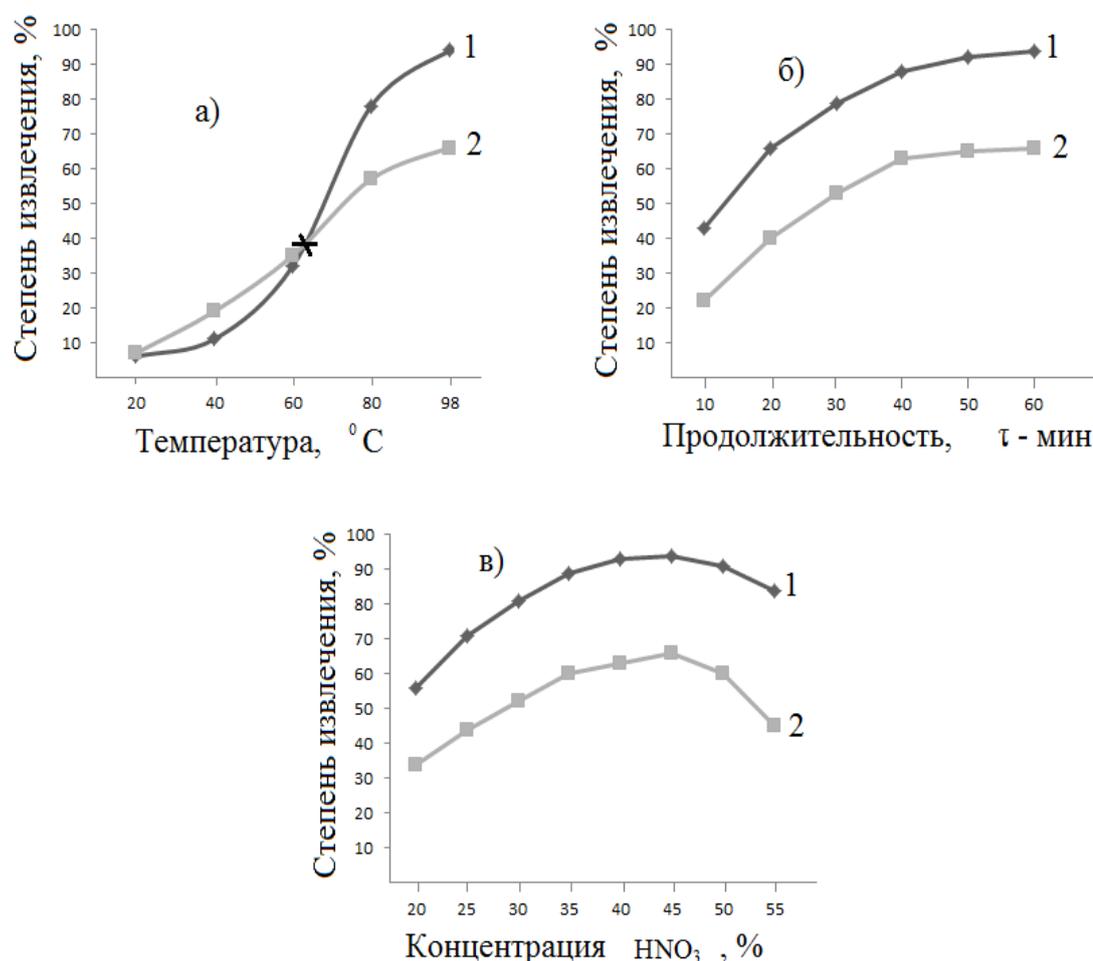


Рисунок 3.2 - Зависимость степени извлечения Al_2O_3 (1) и Fe_2O_3 (2) в раствор от: температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации HNO_3 (в) при азотнокислотном разложении аргиллитов Чашма-Санг.

Влияние температуры (рисунок 3.2а) на извлечение полезных компонентов из аргиллитовой руды исследовалось при температурах от 20 до 98°C (постоянными были: обработка руды кислотой в течение 1 часа; концентрация азотной кислоты 45% при дозировке стехиометрического количества 100%).

Из рисунка 3.2а видно, что с ростом температуры извлечение полезных продуктов существенно увеличивается.

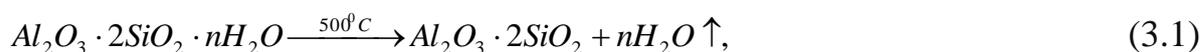
Зависимость извлечения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 в процессе обработки аргиллитовой руды азотной кислотой от длительности обработки исследовали в пределах от 10 мин до 1 часа. Из рисунка 3.2б видно, что при температуре 98°C увеличение длительности обработки до 1 часа извлечение оксида железа повышается от 22 до 66%, а оксида алюминия - от 43 до 97%. Было изучено разложение аргиллита при увеличении времени обработки кислотой более 1 часа, как показали результаты разложения, степень извлечения оксидов при этом не повышается. Можно констатировать, что при обработке аргиллитовой руды оптимальным временем является одночасовая обработка кислотой.

На рисунке 3.2в приведено влияние концентрации азотной кислоты на вскрываемость аргиллитовой руды. Разложение изучалось в пределах концентраций 20-55% при постоянных факторах продолжительности и температуре процесса, равных 1 час и 98°C, соответственно. При повышении концентрации азотной кислоты выше 45% извлечение оксидов алюминия и железа увеличивается, составляя 97,0 и 66,0%, соответственно. Повышение концентрации кислоты свыше 45% не показало положительных результатов, извлечение компонентов сначала остается неизменным, а затем начинает снижаться.

Также были изучены кислотная обработка при температуре 95-98°C, концентрация азотной кислоты составляла 45% без предварительного обжига при длительности разложения 1 час. При этом извлечение оксида алюминия и железа составили 12,17 и 15,56%, соответственно.

Было проведено фракционное разделение аргиллитовой руды с целью изучения влияния размера частиц аргиллита на степень извлекаемости компонентов. Показано, что для более полного извлечения оксидов из руды необходим размер частиц «-0,1 мм».

Показано в работах [75, 114], что при обжиге аргиллитовой руды в пределах температур от 500 до 900°C возможно протекание следующих химических реакций:



Отмечается, что обжигая аргиллитовую руду при температуре ниже 400°C, извлечение глинозема азотной кислотой очень низкое и составляет от 6 до 8% вследствие того, что при таких температурах химических превращений в аргиллите почти не происходит.

С увеличением температуры обжига более 500°C увеличивается извлечение из аргиллитовой руды оксидов железа и алюминия вследствие удаления кристаллизационной воды. Из рисунка 3.2 видно, что извлечение компонентов из состава руды увеличивается до 97%. Таким образом, найдены наиболее рациональные параметры для извлечения оксидов алюминия и железа из аргиллитовой руды: температура обжига от 500 до 600°C длительно-стью 1 час; температура азотнокислотного разложения 98°C при концентрации азотной кислоты, равной 45%; размер частиц после измельчения не менее «-0,1 мм».

После проведения исследований и получения результатов рекомендованы следующие рациональные параметры азотнокислотного разложения аргиллитов: обжиг при температуре от 500 до 600°C; разложение азотной кислотой при температуре 98°C в течение 1 часа; концентрация азотной кислоты 45% и измельчение породы аргиллита до размера частиц «-0,1 мм».

3.2. Кинетика азотнокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг

Для выявления скорости извлечения оксидов железа и алюминия в работах [71, 72, 115] исследованы кинетические процессы, протекающие при соляно- и сернокислотном разложении аргиллитов Чашма-Сангского месторождения.

Нами изучена кинетика азотнокислотного разложения аргиллитовых руд Чашма-Сангского месторождения.

Из рисунка 3.3а видно, что разложение аргиллита азотной кислотой протекает быстро. Показано, что в течение 1 часа при температуре 80°C извлечение оксидов составляет 78%, а при повышении температуры до 98°C извлечение достигает значений 97%.

При расчетах констант скорости разложения аргиллитовой руды применяли кинетическое уравнение первого порядка.

Образцы аргиллитовой руды в течение определенного времени выдерживали при заданной температуре. Затем образцы охлаждали в эксикаторе для исключения попадания паров воды, фильтровали и далее проводили анализ. При проведении эксперимента извлечение оксидов алюминия и железа из состава аргиллитовой руды увеличивается с увеличением длительности обработки и температуры. Из рисунка 3.3а видно, что в интервале температур от 40 до 98°C в течение 1 часа степень извлечения Al_2O_3 повышается от 11 до 97%, а Fe_2O_3 - от 19 до 66% (рисунок 3.4а). Характер кинетических кривых в процессе разложения от 40 до 60°C прямолинейный, выше 60°C – кинетические кривые приобретают параболический вид.

Полное разложение глиноземсодержащих минералов, а также частичное разложение минералов, содержащих железо, происходит в интервале температур более 60°C.

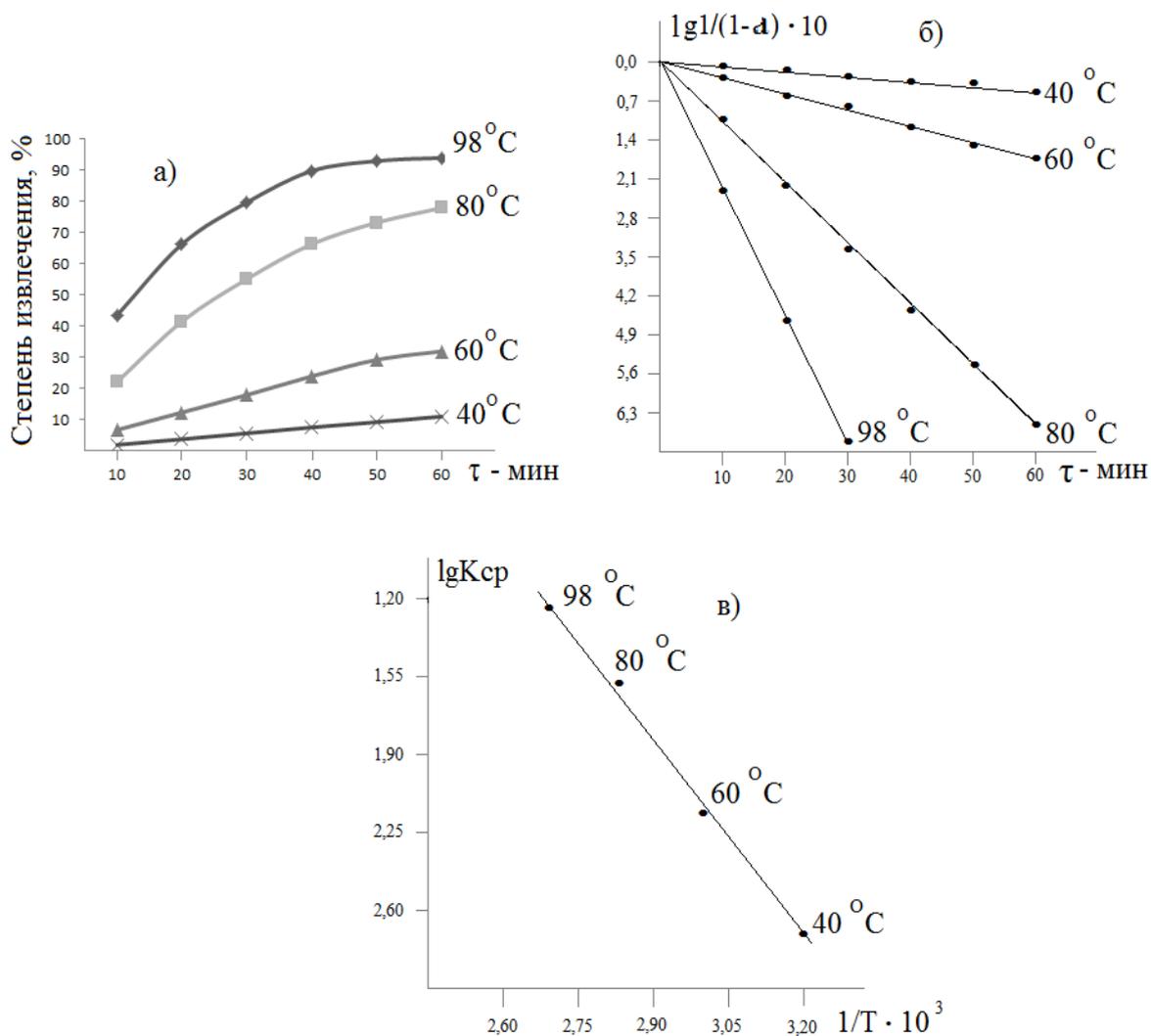


Рисунок 3.3 - Зависимость степени извлечения Al₂O₃ от продолжительности процесса (а), и зависимость $\lg \frac{1}{(1-\alpha)} \cdot 10$ от времени (б) и зависимость lgKср от обратной абсолютной температуры (в) при обработке 45% HNO₃ аргиллитов Чашма-Санг.

Кинетические кривые хорошо описываются уравнением первого порядка:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{K}{(1-\alpha)}, \quad (3.3)$$

где: α - степень разложения;

τ - время, мин;

K - константа скорости разложения, мин⁻¹.

$$\lg(1-\alpha) = \frac{K\tau}{2.303}. \quad (3.4)$$

На рисунках 3.3б и 3.4б приведены временные зависимости $\lg \frac{1}{(1-\alpha)} \cdot 10$, которые имеют отрицательный наклон, составивший $-K/2,303$.

Графически, применяя уравнение Аррениуса, также были найдены предэкспоненциальный множитель K_0 и кажущаяся энергия активации (E) по следующим формулам:

$$K = K_0 \frac{E}{RT}, \quad (3.5)$$

$$K = K_0 - \frac{E}{2,303 \cdot RT}, \quad (3.6)$$

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

T - абсолютная температура, К.

На рисунках 3.3в и 3.4в для оксидов железа и алюминия приведены зависимости обратной абсолютной температуры и логарифма константы скорости разложения. Из рисунков 3.3в и 3.4в видно, что найденные точки располагаются на линии Аррениуса, представляющей собой прямую линию. По наклону прямой Аррениуса рассчитаны значения кажущейся энергии активации для оксида железа и оксида алюминия, равные 50,54 и 45,42 кДж/моль, соответственно, полученные значения показывают, что процесс разложения аргиллита протекает в области кинетических значений. Данный факт свидетельствует о том, Это объясняется тем, что при обжиге железосодержащие минералы превращаются в модификации, которые растворяются трудно. Также находящийся в составе минерала каолинита оксид алюминия после обжига при температурах от 500 до 600°C превращается в метакаолинит - легкорастворимую форму.

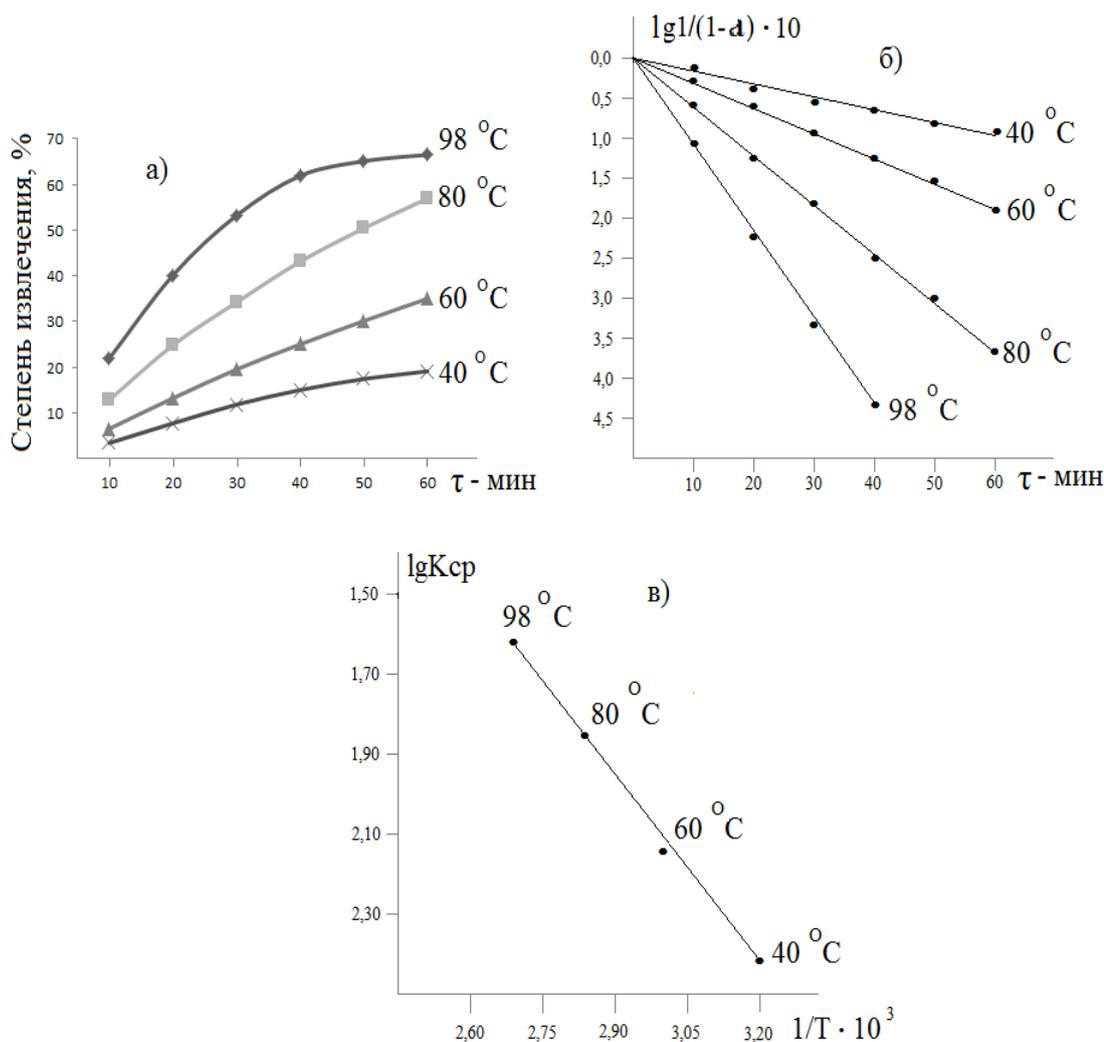


Рисунок 3.4 - Зависимость степени извлечения Fe_2O_3 от продолжительности процесса (а) и зависимость $\lg \frac{1}{1-\alpha} \cdot 10$ от времени (б), зависимость $\lg K_{ср}$ от обратной абсолютной температуры при азотнокислотном разложении аргиллитов Чашма-Санг.

3.3. Азотнокислотное разложение зеленых глин месторождения Чашма-Санг

В работах [26, 51, 54, 55, 68-70], изучено соляно- и сернокислотное разложение зеленых и каолиновых глин месторождений Чашма-Санг и Зидды.

В настоящем подразделе нами рассмотрено разложение зелёных глин Чашма-Сангского месторождения азотной кислотой.

Использовать азотную кислоту при разложении наиболее выгодно по сравнению с другими минеральными кислотами, поскольку в процессе разложения возможно получение нитратов железа и алюминия, а также калийной селитры - KNO_3 .

Чтобы определить в зелёных глинах Чашма-Сангского месторождения минералогический состав, был проведён рентгенофазовый анализ, результаты которого представлены на рисунке 2.4.

Для зелёных глин также снималась рентгенограмма после предварительного обжига в температурном интервале от 500 до 600°C и обработки азотной кислотой, на которой характерными минералами являются кварц и иллит (рисунок 3.5). Другие минералы зелёных глин подвергаются разложению при обработке кислотой с переходом в раствор.

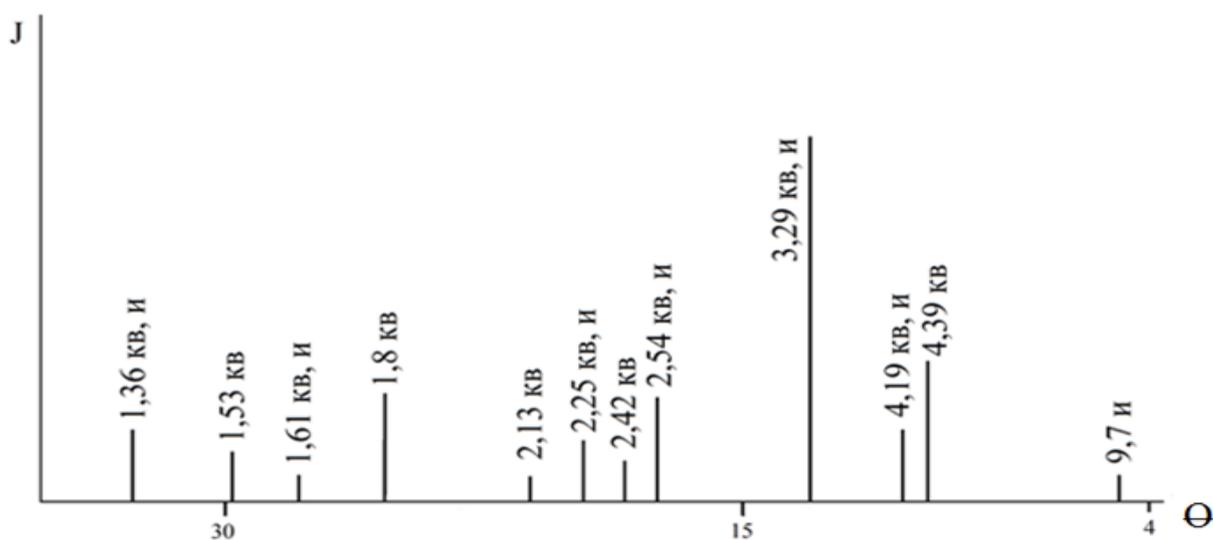


Рисунок 3.5 – Штрих-диаграмма осадка после прокаливания при температуре 500-600°C и разложения 45% HNO_3 зеленой глины месторождения Чашма-Санг Таджикистана (кв – кварц, и - иллит).

Химический состав зеленых глин месторождения Чашма-Санг представлен следующими оксидами (мас%): оксид алюминия – 20,4; оксид железа – 12,0; оксид кремния - 51,4; оксид натрия - 1,1; оксид калия - 2,5; оксид магния – 1,1, оксид кальция – 0,6; п.п.п. – 8,7.

В таблице 3.3 представлены результаты, полученные при проведении спектрального анализа зелёных глин (исходных) Чашма-Сангского месторождения.

Таблица 3.3 - Результаты спектрального анализа исходных зеленых глин месторождения Чашма-Санг (мас%)

| Ti | K | Pb | Ba | Cu | Cr | Ni | V | Zn | Co | Ca |
|-----|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| 0,7 | 2,0 | 0,015 | 0,005 | 0,009 | 0,009 | 0,004 | 0,009 | 0,015 | 0,0005 | 0,015 |

В таблице 3.4 представлены результаты, полученные при спектральном анализе осадка после обжига при температурах от 500 до 600°C и кислотного разложения зелёных глин.

Таблица 3.4 - Результаты спектрального анализа осадка после азотно-кислотного разложения (мас%)

| Ti | K | Pb | Ba | Cu | Cr | Ni | V | Zn | Co | Ca |
|-----|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|
| 0,7 | 1,2 | 0,007 | 0,005 | 0,009 | 0,007 | 0,004 | 0,009 | 0,0012 | 0,0005 | 0,005 |

Чтобы определить степень извлечения полезных компонентов из руды при разложении азотной кислотой, зелёную глину Чашма-Сангского месторождения подвергали предварительному дроблению породы до размера частиц «-0,1 мм» в шаровой лабораторной мельнице. После дробления пробы её обжигали в течение 1 часа при температуре от 500 до 600°C.

После обжига породу зелёных глин обрабатывали азотной кислотой. На рисунке 3.6 показана зависимость выделения оксидов железа и алюминия при азотнокислотной обработке зелёных глин от концентрации азотной кислоты, длительности и температуры процесса. Как видно из рисунка 3.6а, при температуре 98°C достигается максимальное извлечение компонентов, составившее, соответственно, для оксидов железа и алюминия - 46 и 32%.

На рисунке 3.6б представлена временная зависимость извлечения оксидов алюминия и железа, которая была исследована во временном интервале от 10 мин до 1 часа. В течение 1 часа обработки зеленой глины 45% азотной кислотой достигается максимальное извлечение оксидов алюминия и железа.

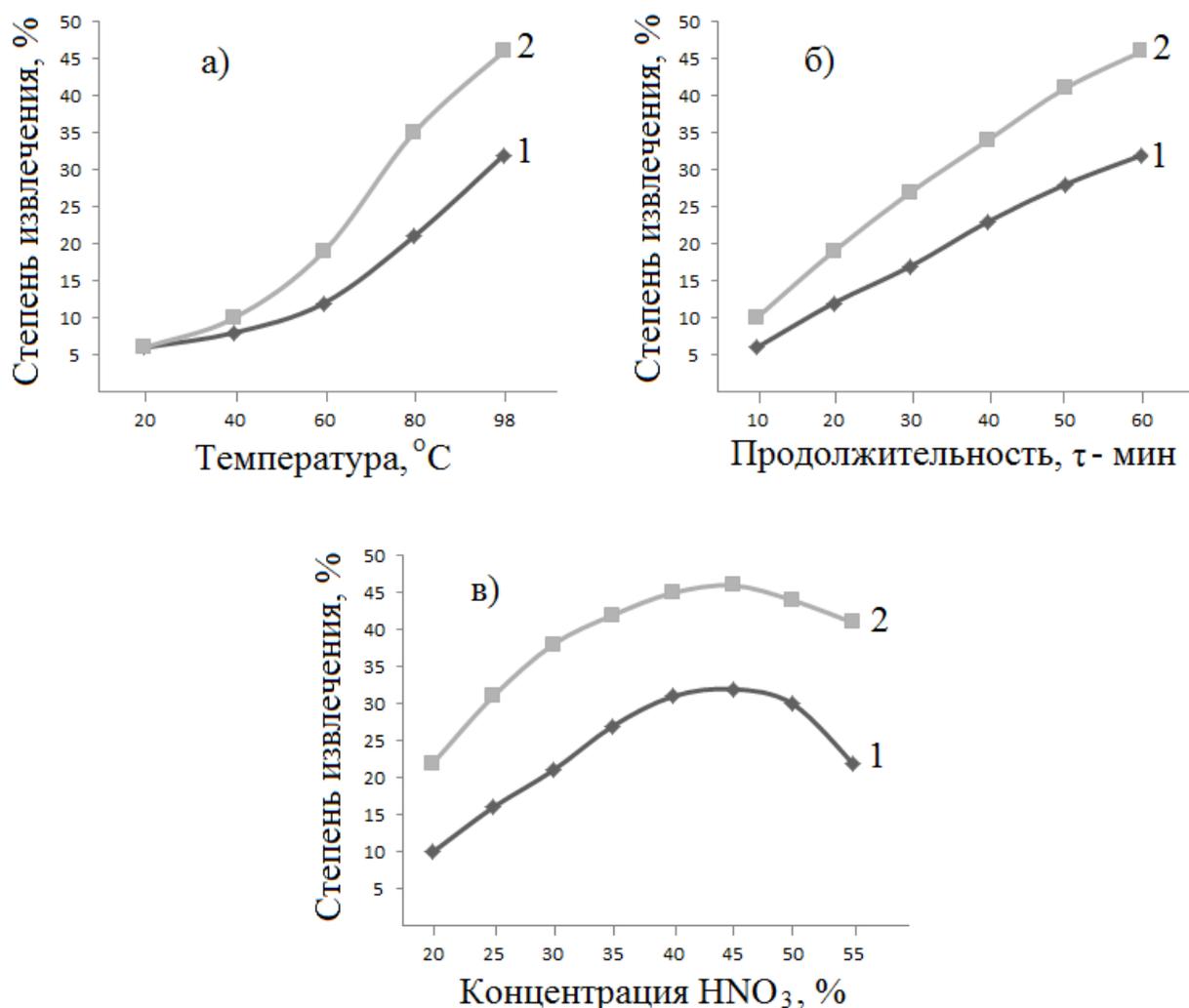


Рисунок 3.6 - Зависимость степени извлечения Al_2O_3 (1) и Fe_2O_3 (2) от: температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации HNO_3 (в) при азотнокислотном разложении зеленых глин Чашма-Санг.

На рисунке 3.6в приведена зависимость разложения зеленых глин от концентрации азотной кислоты. Разложение проводили азотной кислотой, концентрацию которой увеличивали от 20 до 55%. В данной серии опытов

постоянными величинами оставались длительность разложения 1 час и температура разложения 98°C. Из рисунка 3.6в видно, что наибольшие извлечения получены при обработке руды 45% азотной кислотой, которые составили: для Al_2O_3 – 32,0 и Fe_2O_3 – 46,0%

В результате проведенных опытов рекомендуются следующие оптимальные условия разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг азотной кислотой: температура обжига – 500-600°C; температура кислотного разложения – 98°C; продолжительность разложения – 60 мин; концентрация азотной кислоты – 45% и размер измельченных частиц породы «– 0,1 мм».

3.4. Кинетика разложения зеленых глин месторождения Чашма-Санг азотной кислотой

Для выявления скорости извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 в работах [71, 72, 115] была исследована кинетика разложения аргиллитов и зеленых глин месторождений Чашма-Санг и Зидды серной и соляной кислотами.

Нами изучена кинетика азотнокислотного разложения зеленых глин Чашма-Сангского месторождения

По характеру кинетических кривых (рисунки 3.7 и 3.8) азотнокислотного разложения зелёных глин Чашма-Сангского месторождения видно, что их разложение протекает достаточно быстро и в течение 1 часа при 80°C извлечение составляет 21%, а при температуре 98°C отмечается 32%.

При разложении зелёных глин рассчитывались константы скорости разложения по кинетическому уравнению первого порядка (3.3) и (3.4).

Для проведения исследования образцы проб зеленой глины в течение определенного времени выдерживались при определенной температуре, затем охлаждались в эксикаторе, фильтровались. Отмечается, что при увеличении длительности и температуры разложения степень выделения оксидов железа и алюминия в раствор увеличивается. В течение 1 часа при температурах от 40 до 98°C извлечение оксида алюминия в раствор повышается от

8,0 до 32,0% (рисунок 3.7а), а оксида железа - от 10,0 до 46,0% (рисунок 3.8а).

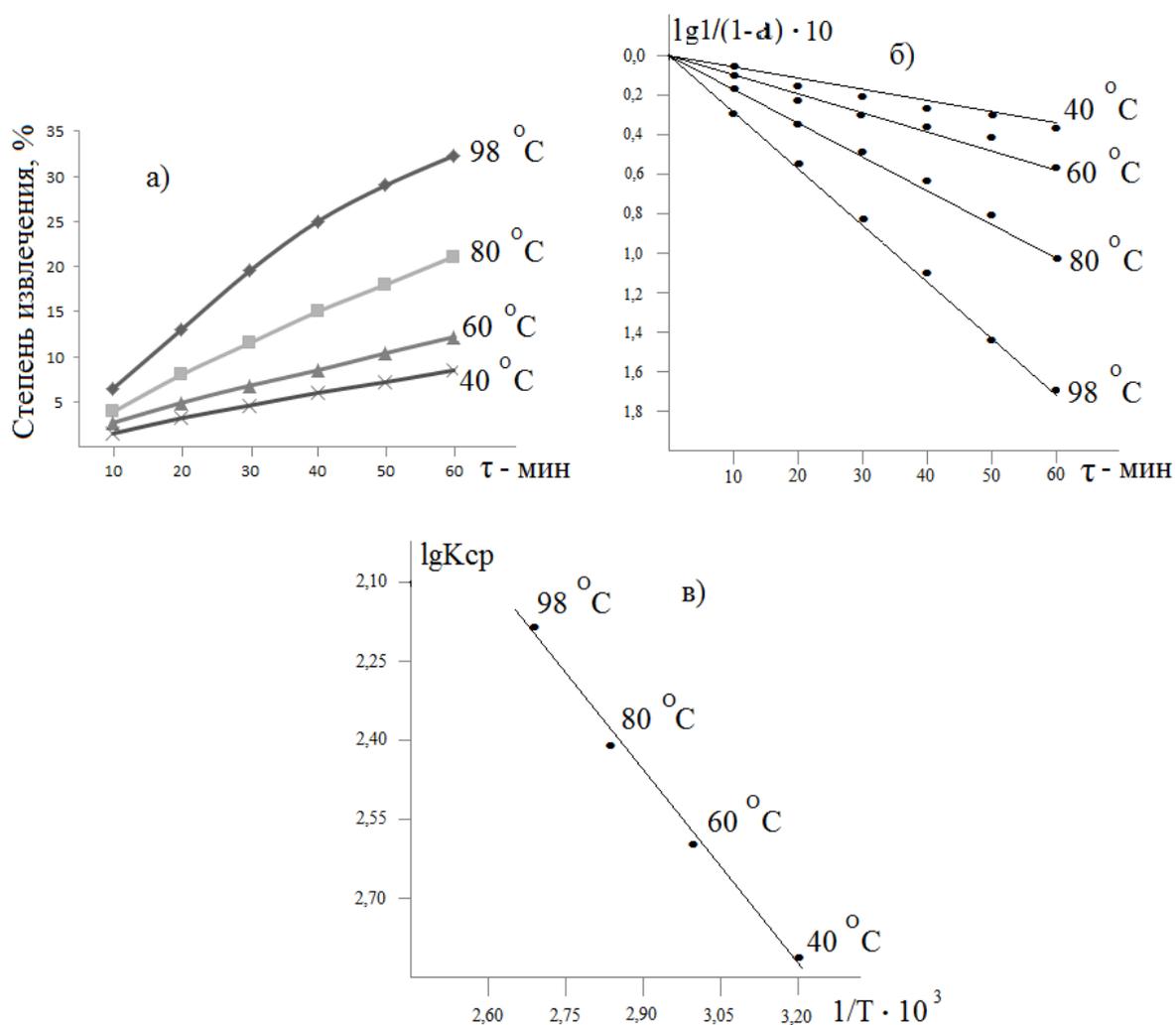


Рисунок 3.7 - Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от продолжительности процесса (а), зависимость $lg \frac{1}{(1-\alpha)} \cdot 10$ от времени (б) и зависимость $lgK_{ср}$ от обратной абсолютной температуры (в) при азотнокислотном разложении зеленых глин месторождения Чашма-Санг.

При температурах от 40 до 60 °C по кинетическим кривым разложения зеленой глины видно, что процесс имеет прямолинейный характер, при увеличении температуры выше 60 °C – переходит в параболический, так как

при температурах более 60°C железо- и глиноземсодержащие минералы частично разлагаются.

На рисунках 3.7б и 3.8б представлены зависимости $\lg \frac{1}{(1-\alpha)} \cdot 10$ от времени, из которых видно, что кривые имеют наклон, составляющий $-K/2.303$, то есть отрицательный.

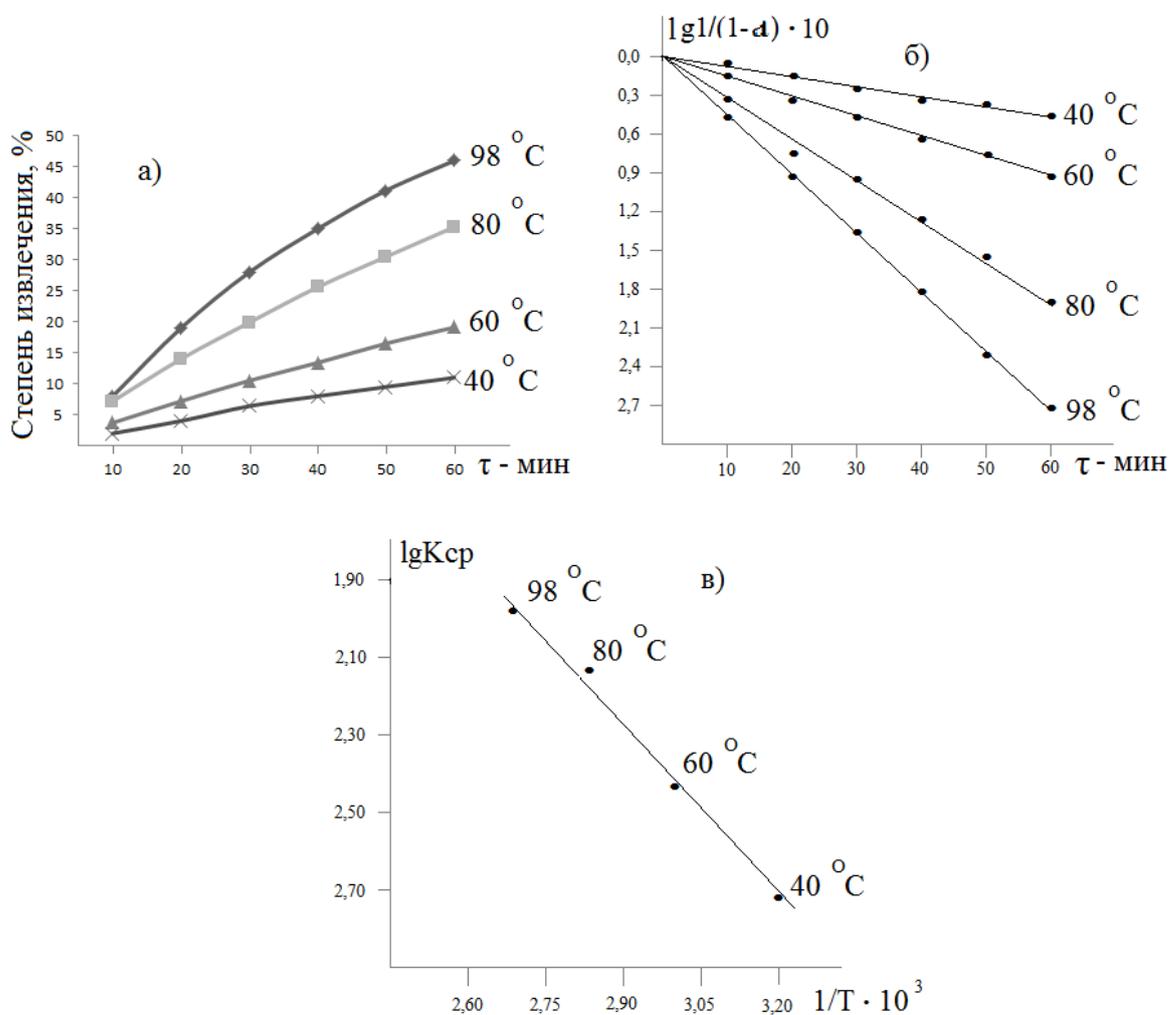


Рисунок 3.8 - Зависимость степени извлечения Fe₂O₃ от продолжительности процесса (а), зависимость $\lg \frac{1}{(1-\alpha)} \cdot 10$ от времени (б) и зависимость $\lg K_{ср}$ от обратной абсолютной температуры (в) при азотнокислотном разложении зеленых глин месторождения Чашма-Санг.

Графически, применяя уравнение Аррениуса, также были найдены предэкспоненциальный множитель K_0 и кажущаяся энергия активации (E) по формулам (3.5) и (3.6).

На рисунках 3.7в и 3.8в представлены зависимости логарифма константы скорости разложения Al_2O_3 и Fe_2O_3 от величины обратной абсолютной температуры. Как видно из рисунков 3.7в и 3.8в, точки удовлетворительно укладываются на прямую Аррениуса. По наклону прямой была вычислена кажущаяся энергия активации, которая составила: для Al_2O_3 – 39,68 кДж/моль, а для Fe_2O_3 - 43,58 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в смешанной, близкой к кинетической области. Это объясняется тем, что глинозём- и железосодержащие минералы при обжиге переходят в труднорастворимые модификации.

ГЛАВА 4.

СОЛЯНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АРГИЛЛИТОВ И ЗЕЛЁНЫХ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧАШМА-САНГ

4.1. Солянокислотное разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг

Как было отмечено выше в работах [54, 63-70, 74, 107-109, 111-113, 116,] изучено азотно- и сернокислотное разложение аргиллитов и каолиновых глин Чашма-Сангского и Зиддинского месторождений. В таблице 4.1 представлены данные по изучению химического состава аргиллитов Чашма-Сангского месторождения.

Таблица 4.1 - Химический состав аргиллитов Чашма-Сангского месторождения

| Компоненты | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | CaO | MgO | П.п.п. |
|------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|------------------|------|------|--------|
| Мас% | 31,60 | 8,74 | 42,86 | 0,100 | 2,95 | 1,00 | 1,00 | 8,38 |

В таблице 4.2 показаны результаты, полученные при спектральном анализе аргиллитов (исходных) Чашма-Сангского месторождения.

Таблица 4.2 - Результаты спектрального анализа исходных аргиллитов месторождения Чашма-Санг (мас%)

| Ti | K | Pb | Ba | Cu | Cr | Ni | V | Zn | Co | Ca |
|-----|-----|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|
| 1,2 | 2,0 | 0,012 | 0,07 | 0,009 | 0,015 | 0,015 | 0,02 | 0,003 | 0,002 | 0,02 |

В таблице 4.3 показаны результаты, полученные при спектральном анализе осадка аргиллитов Чашма-Сангского месторождения после предварительного обжига в пределах температур от 500 до 600°С и солянокислотного разложения.

Таблица 4.3 - Результаты спектрального анализа осадка аргиллита после солянокислотного разложения (мас%)

| Ti | K | Pb | Ba | Cu | Cr | Ni | V | Zn | Co | Ca |
|-----|-----|-------|------|-------|--------|-------|------|-------|--------|-------|
| 1,2 | 2,0 | 0,012 | 0,05 | 0,012 | 0,0015 | 0,015 | 0,02 | 0,012 | 0,0015 | 0,015 |

Минералогический состав аргиллитов Чашма-Сангского месторождения определяли снятием рентгенограммы исходного аргиллита (рисунок 2.3, стр. 50).

Минералами, входящими в состав аргиллитов Чашма-Сангского месторождения, являются: кварц, каолинит, гематит и др.

Для аргиллитов после обжига в интервале температур от 500 до 600°C и солянокислотной обработки также снимали рентгенограмму, на которой чётко проявляются линии кварца (рисунок 4.1). Другие минералы, составляющие аргиллит, разлагаются при солянокислотной обработке с переходом в раствор.

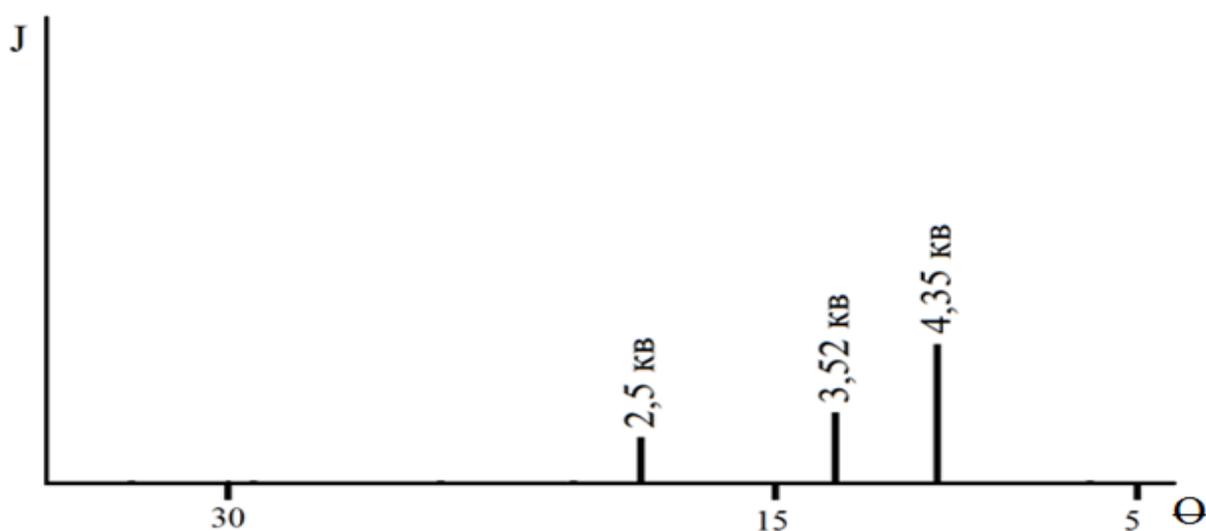


Рисунок 4.1 - Штрих-диаграмма осадка после прокаливания при температуре 500-600°C и разложения 20% HCl аргиллита месторождения Чашма-Санг Таджикистана (кв - кварц).

Аргиллитовую породу предварительно дробили в шаровой лабораторной мельнице, для анализа использовали породу с размерами частиц «-0,1 мм».

Был проведён предварительный обжиг аргиллитовой руды при температуре от 500 до 600°C в течение 1 часа, затем оксиды алюминия и железа извлекались солянокислотным разложением, соляная кислота дозировалась стехиометрически. При таких условиях из обожжённой породы извлечение оксидов алюминия и железа составило 96,0 и 64,0%, соответственно. Без предварительного обжига при данных условиях извлечение было равно 8,0 и 6,0%, соответственно.

Обожжённый аргиллит подвергали солянокислотной обработке (концентрация HCl - 20%) при температуре от 95 до 98°C в течение 1,5 часа. Компоненты анализировали по стандартным методикам.

Графически на рисунке 4.2 показана зависимость извлечения в раствор оксидов алюминия и железа после предварительного обжига аргиллитовой породы.

На рисунке 4.2а показано, что при возрастании температуры разложения от 20 до 98°C значительно возрастает извлечение оксидов алюминия и железа, достигая 96% (кривая 1) для Al_2O_3 и для Fe_2O_3 - 64% (кривая 2).

Зависимости степени выделения оксидов алюминия и железа от длительности разложения аргиллитов соляной кислотой были исследованы в интервале от 15 минут по 1,5 часа, результаты показаны на рисунке 4.2б, из которого видно, что с увеличением продолжительности времени процесса до 1,5 часа при 95-98°C извлечение оксида алюминия повышается и составляет 96%, а оксида железа – увеличивается до 64%. Продолжительность процесса извлечения была также увеличена до двух часов, однако это не показало значительного увеличения извлечения оксидов. Поэтому можно считать, что максимальное извлечение оксидов из аргиллитовой руды достигается при обработке 1,5 часа.

В следующей серии опытов изучалось влияние концентрации соляной кислоты на разложение руды. Концентрация кислоты изменялась от 5 до 35% (рисунок 4.2в), а неизменными факторами в данном процессе являлись температура и продолжительность процесса. С ростом концентрации соляной кислоты до 20% степень извлечения компонентов возрастала, достигая максимального значения 96% для Al_2O_3 (кривая 1) и 64% для Fe_2O_3 (кривая 2).

При дальнейшем увеличении концентрации соляной кислоты выше 20% степень извлечения компонентов из руды монотонно падает, при 35% концентрации кислоты степень извлечения Al_2O_3 составляла 92% (кривая 1) и Fe_2O_3 – 63% (кривая 2).

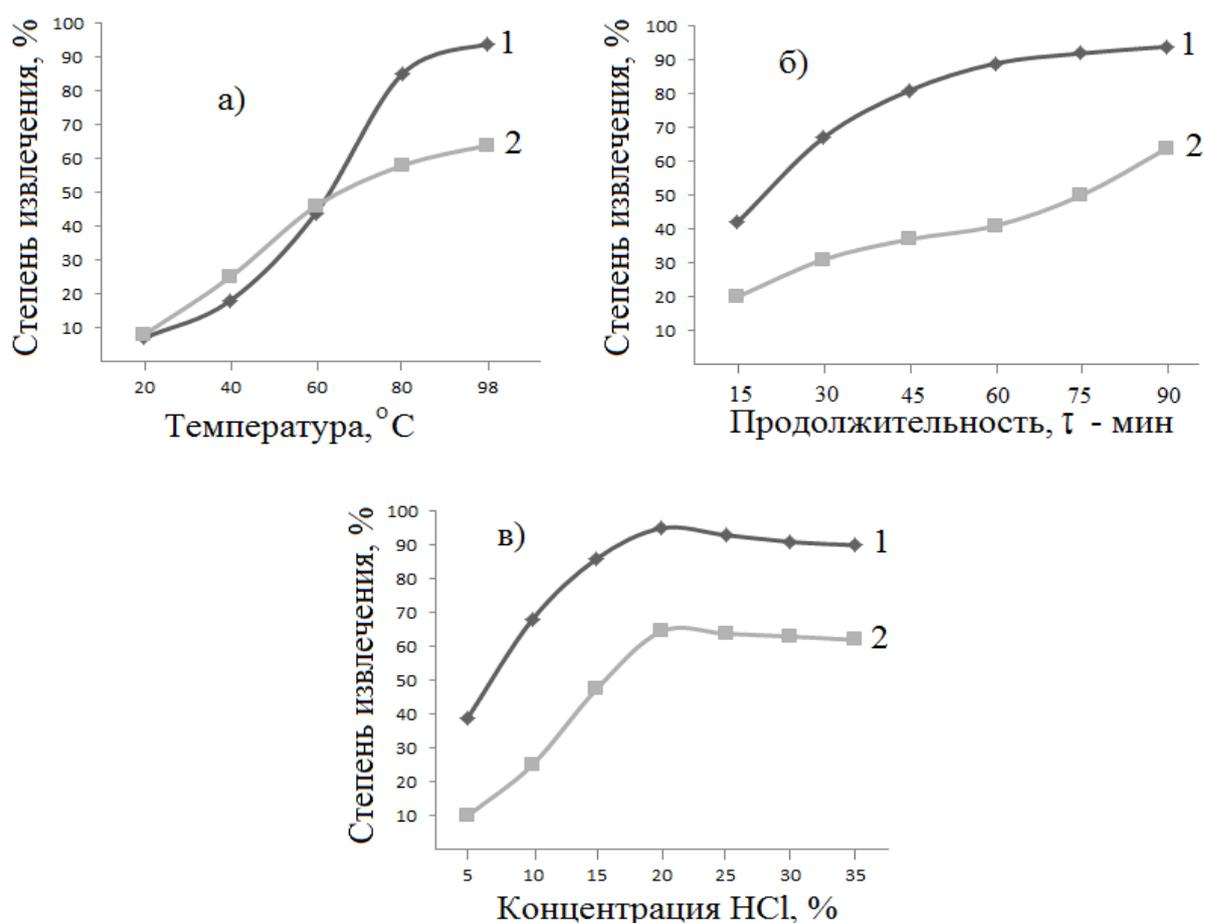


Рисунок 4.2 - Зависимость степени извлечения Al_2O_3 (1) и Fe_2O_3 (2) в раствор из состава обожжённой породы: от температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации соляной кислоты (в).

Это можно объяснить тем, что соотношение между твёрдой и жидкой фазами снижается и в пульпе увеличивается вязкость, а также скорость диффузионного переноса снижается.

В результате выполненных исследований для солянокислотного разложения аргиллитов Чашма-Сангского месторождения рекомендованы следующие оптимальные условия: предварительный обжиг аргиллитовой руды при температурах от 500 до 600°C; длительность разложения 1,5 часа при 95-98°C; размер частиц «-0,1 мм» и концентрация соляной кислоты 20%.

4.2. Кинетика солянокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг

В работах [71, 72, 117] изучено разложение аргиллитов Чашма-Сангского месторождения азотной и серной кислотами, а также кинетика данных процессов и найдены оптимальные параметры для максимального извлечения полезных компонентов.

Нами изучена кинетика солянокислотного разложения аргиллитов Чашма-Сангского месторождения.

По характеру кинетических кривых (рисунок 4.3а) солянокислотного разложения аргиллитов Чашма-Сангского месторождения при извлечении оксида железа в раствор можно судить об очень быстром разложении аргиллита. Показано, что при 98°C в течение 1 часа извлекается 96% оксида железа, а при 80°C извлечение составляет 85%.

Анализ образцов проводили следующим образом: пробы выдерживались при определенных температурах и времени, охлаждались, фильтровались и затем проба анализировалась. Выявлено, что при повышении температуры и времени процесса разложения извлечение оксидов железа и алюминия повышается, и в течение 1,5 часа в интервале температур 40-98°C увеличивается для оксида железа - от 24 до 65% (рисунок 4.4а) и от 19 до 95% (рисунок 4.3а) – для оксида алюминия. При температурах от 40 до 60°C вид ки-

нетических кривых процесса разложения приобретает прямолинейный вид, выше 60°C - параболический вид. Такая зависимость объясняется тем, что при температурах свыше 60°C в аргиллитовой руде отмечается процесс почти полного разложения минералов, содержащих глинозём, а также частично разлагаются минералы, в состав которых входит железо.

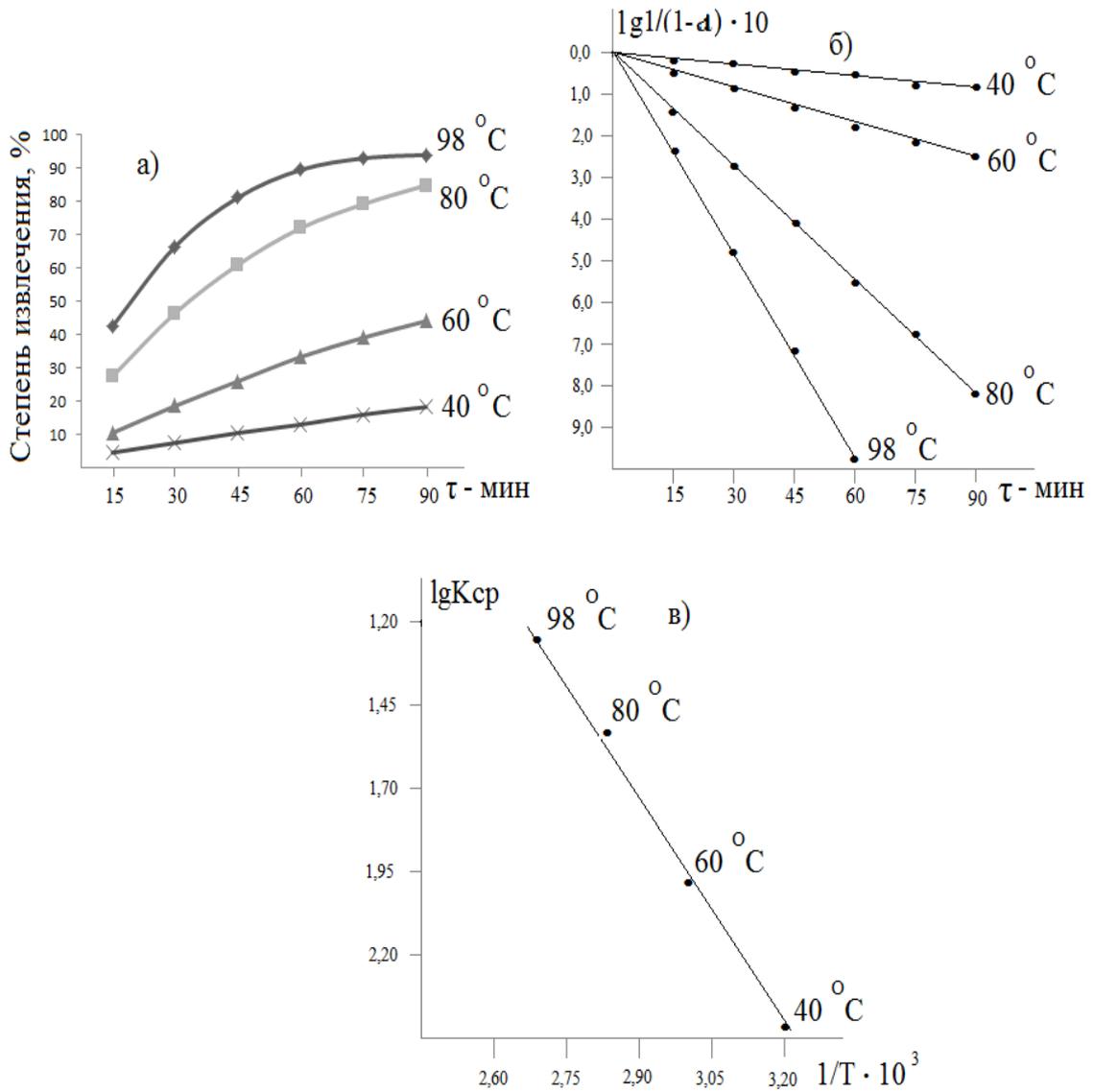


Рисунок 4.3 - Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от продолжительности процесса (а), зависимость $\lg \frac{1}{(1-a)} \cdot 10$ от времени (б) и зависимость $\lg K_{cp}$ от обратной абсолютной температуры (в) при извлечении Al_2O_3 в раствор в результате обработки 20% HCl аргиллитов месторождения Чашма-Санг.

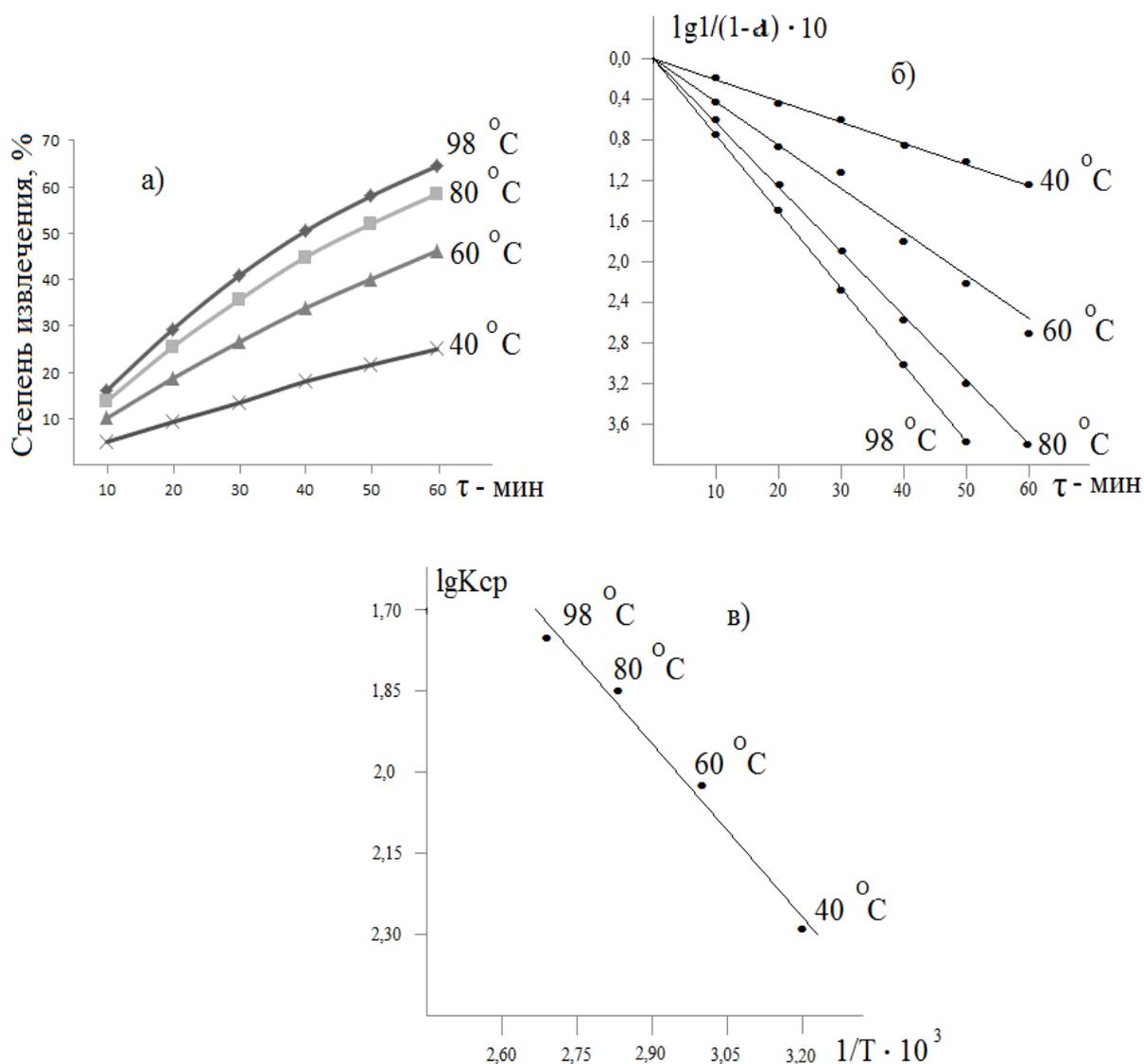


Рисунок 4.4 - Зависимость степени извлечения Fe₂O₃ от продолжительности процесса (а), зависимость $\lg \frac{1}{(1-a)} \cdot 10$ от времени (б) и зависимость $\lg K_{ср}$ от обратной абсолютной температуры (в) в результате обработки 20% HCl аргиллитов месторождения Чашма-Санг.

Кинетические кривые процесса разложения аргиллита соляной кислотой построены с использованием уравнений (3.3) и (3.4).

Предэкспоненциальный множитель K_0 и кажущуюся энергию активации (E) процесса солянокислотного разложения аргиллитов определяли графически, применив уравнение Аррениуса (3.5) и (3.6).

Как видно из рисунков 4.3в и 4.4в, точки удовлетворительно укладываются на прямую Аррениуса. По наклону прямой была вычислена кажущаяся энергия активации, которая составила: для Al_2O_3 – 44,74 кДж/моль, а для Fe_2O_3 – 42,75 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в смешанной, близко к кинетической области. Это объясняется тем, что железосодержащие минералы при обжиге переходят в труднорастворимые модификации. Оксид алюминия, находящийся в составе минерала каолинит, при обжиге (500-600°C) переходит в легкорастворимую форму - метакаолинит.

Также отмечается, что величины степени извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 в зависимости от $\lg \frac{1}{(1-\alpha)} \cdot 10$ и $\lg K_{\text{ср}}$ заметно отличаются и составляют: для Al_2O_3 при 98°C $\lg \frac{1}{(1-\alpha)} \cdot 10$ равно 0,87, при 40°C и $\lg K_{\text{ср}} = 1,25$, извлечение Al_2O_3 равно 96%, а для Fe_2O_3 при 98°C $\lg \frac{1}{(1-\alpha)} \cdot 10$ равно 1,25, при 40°C и $\lg K_{\text{ср}} = 1,75$ извлечение составляет 64%.

Такие же изменения выше названных величин наблюдаются при 60 и 80°C.

4.3. Разложение зеленых глин месторождения Чашма-Санг соляной кислотой

Авторы работ [26, 51, 54, 55, 69, 70] изучили разложение зелёных и каолиновых глин месторождений Чашма-Санг и Зидды серной и азотной кислотами.

В алюмосиликатной руде – зелёных глинах Чашма-Сангского месторождения находится большое количество кремнезёма, в связи с чем при разложении аргиллитов уже в начале процесса разложения происходит разделение кремнезёма, в результате заметно сокращаются материальные потоки.

В настоящем разделе изучено солянокислотное разложение зеленых глин. Применение HCl в отличие от других минеральных кислот отличается тем, что параллельно с хлоридами алюминия и железа в процессе разложения получают смешанные коагулянты для очистки вод.

Минералогический состав зелёных глин Чашма-Сангского месторождения определяли снятием рентгенограмм исходного сырья (рисунок 4.5).

В составе зелёных глин представлены минералы: иллит, монтмориллонит, кварц, гематит, каолинит и др.

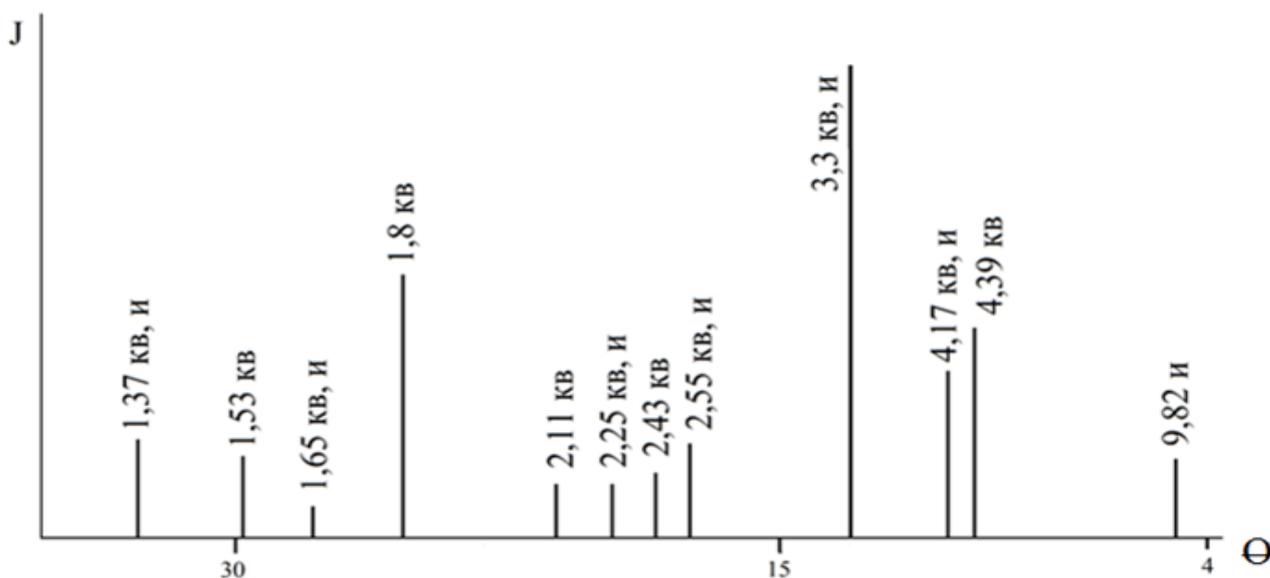


Рисунок 4.5 - Штрих-диаграмма осадка после прокаливания при температуре 500-600°C и разложения 20% HCl зеленых глин месторождения Чашма-Санг (кв – кварц, и – иллит).

Для зелёных глин также были сняты рентгенограммы после обжига в пределах температур от 500 до 600°C и солянокислотной обработки, на которых характерными минералами являются кварц и иллит. Другие минералы, входящие в состав зелёных глин, разлагаются при солянокислотной обработке с переходом в раствор.

Химический состав зеленых глин месторождения Чашма-Санг представлен следующими оксидами: (мас%): Al₂O₃ – 20,38; Fe₂O₃ – 11,97; SiO₂ – 51,3; Na₂O – 1,0; K₂O – 2,45; CaO – 0,5; MgO – 1,0; п.п.п. – 8,6.

В таблице 4.4 показаны результаты, полученные при спектральном анализе зелёных глин (исходных) Чашма-Сангского месторождения.

Таблица 4.4 - Результаты спектрального анализа исходных зелёных глин Чашма-Сангского месторождения (мас%)

| Ti | K | Pb | Ba | Cu | Cr | Ni | V | Zn | Co | Ca |
|-----|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| 0,7 | 2,0 | 0,015 | 0,005 | 0,009 | 0,009 | 0,004 | 0,009 | 0,015 | 0,0005 | 0,015 |

Результаты спектрального анализа осадка после обжига при температурах от 500 до 600°C и солянокислотного разложения зеленых глин Чашма-Сангского месторождения приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 - Результаты спектрального анализа осадка зелёных глин после солянокислотного разложения (мас%)

| Ti | K | Pb | Ba | Cu | Cr | Ni | V | Zn | Co | Ca |
|-----|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| 0,7 | 0,7 | 0,005 | 0,005 | 0,009 | 0,005 | 0,002 | 0,007 | 0,005 | 0,0005 | 0,005 |

Для определения степени извлечения компонентов породы при солянокислотном разложении пробу зелёной глины Чашма-Сангского месторождения предварительно измельчали в шаровой лабораторной мельнице до размера частиц «-0,1 мм», затем обжигали в течение 1 часа при температуре от 500 до 600°C.

Обожженную породу зеленых глин подвергали солянокислотной обработке. На рисунке 4.6 представлена зависимость извлечения оксидов алюминия и железа при солянокислотном разложении зелёных глин от концентрации соляной кислоты, продолжительности и температуры разложения. Из рисунка 4.6 видно, что максимальные значения выделения оксидов из обожженных зелёных глин Чашма-Сангского месторождения достигнуты при

температуре 98°C и составили: 30% - для оксида алюминия и 45% - для оксида железа (рисунок 4.6а).

Солянокислотное разложение в зависимости от длительности обработки было исследовано в пределах от 10 минут до 1 часа. При температуре 98°C и продолжительности 1 час извлечение составило для Al_2O_3 – 30%, для Fe_2O_3 – 45% (рисунок 4.6б). Максимальное значение степени извлечения достигнуто при одночасовой обработке породы 20% HCl.

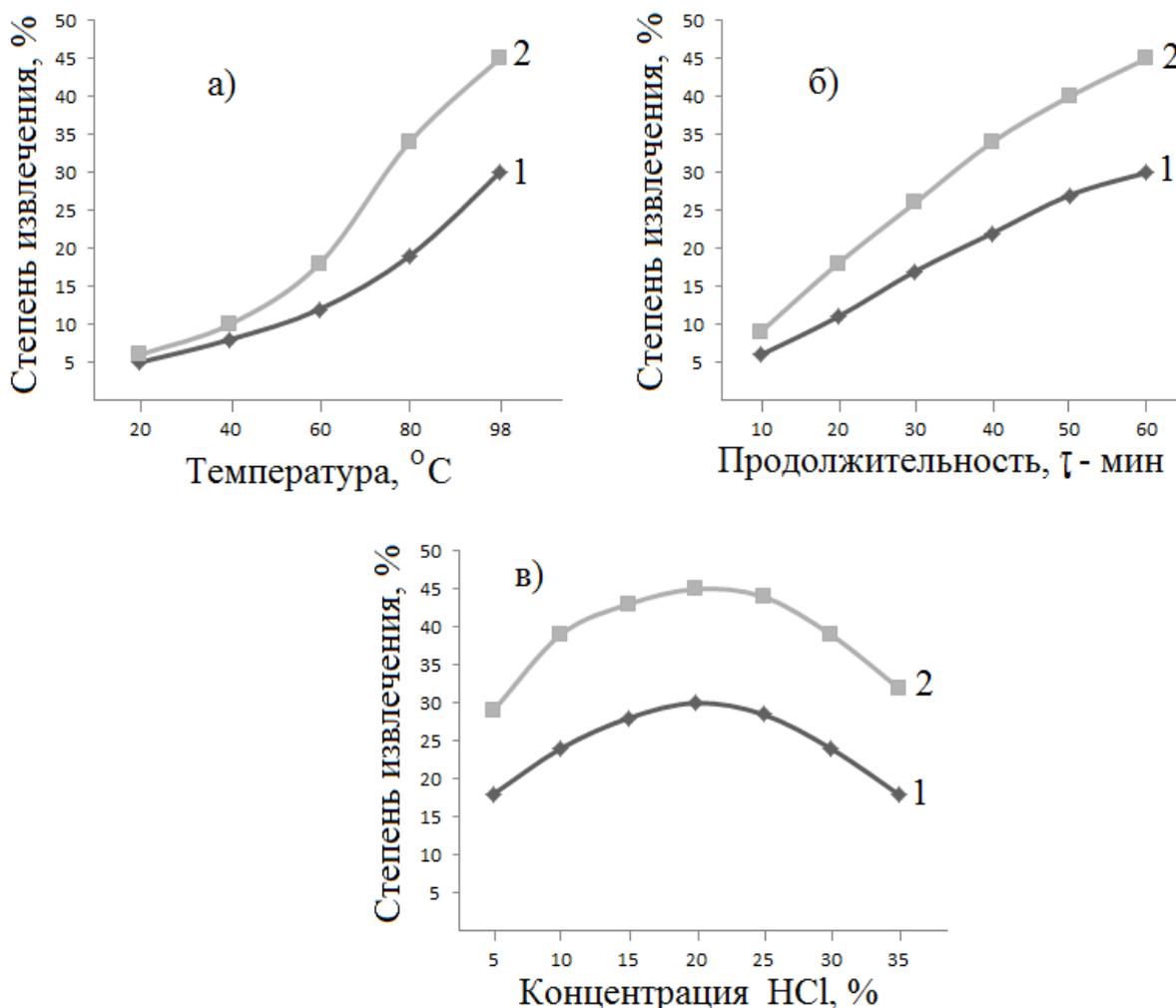


Рисунок 4.6 - Зависимость степени извлечения Al_2O_3 (1) и Fe_2O_3 (2) от: температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации HCl (в) при солянокислотном разложении зеленых глин месторождения Чашма-Санг.

Влияние концентрации HCl на извлечение компонентов из породы исследовалось при концентрациях соляной кислоты от 5 до 35%, неизменными параметрами разложения оставались: продолжительность – 1 час и тем-

пература – 98°C. Как видно из рисунка 4.6в, наибольшие извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 , составляющие 30 и 45%, соответственно, достигаются при обработке руды 20% HCl.

В результате проведенных опытов рекомендуются следующие оптимальные условия разложения зеленых глин месторождения Чашма-Санг соляной кислотой: температура обжига – 500-600°C; температура кислотного разложения – 98°C; продолжительность разложения – 60 мин; концентрация соляной кислоты – 20% и размер измельченных частиц породы – «-0.1 мм».

4.4. Кинетика солянокислотного разложения зеленых глин месторождения Чашма-Санг

Нами изучена кинетика солянокислотного разложения зелёных глин Чашма-Сангского месторождения, результаты показаны на рисунке 4.7 и рисунке 4.8.

Как видно из характера кинетических кривых (рисунок 4.7а), процесс разложения протекает достаточно быстро, при котором в течение одного часа при температуре 98°C извлекается 30% оксида алюминия, а при температуре 80°C извлечение равно 20%.

При разложении зелёных глин HCl рассчитывались константы скорости разложения с использованием кинетического уравнения первого порядка (3.3) и (3.4).

Для проведения исследования образцы проб зеленой глины в течение определенного времени выдерживались при определенной температуре, затем охлаждались в эксикаторе, фильтровались. Отмечается, что при увеличении длительности и температуры разложения степень выделения оксидов железа и алюминия в раствор увеличивается. В течение 1 часа при температурах от 40 до 98°C извлечение оксида алюминия в раствор повышается от 8,0 до 30,0% (рисунок 4.7а), а оксида железа - от 9,0 до 45,0% (рисунок 4.8а).

В процессе разложения отмечается, что при температурах от 40 до 60°C кинетические кривые характеризуются прямолинейностью, переходя в параболический вид при температуре более 60°C, что связано с незначительным разложением железо- и глиноземсодержащих минералов.

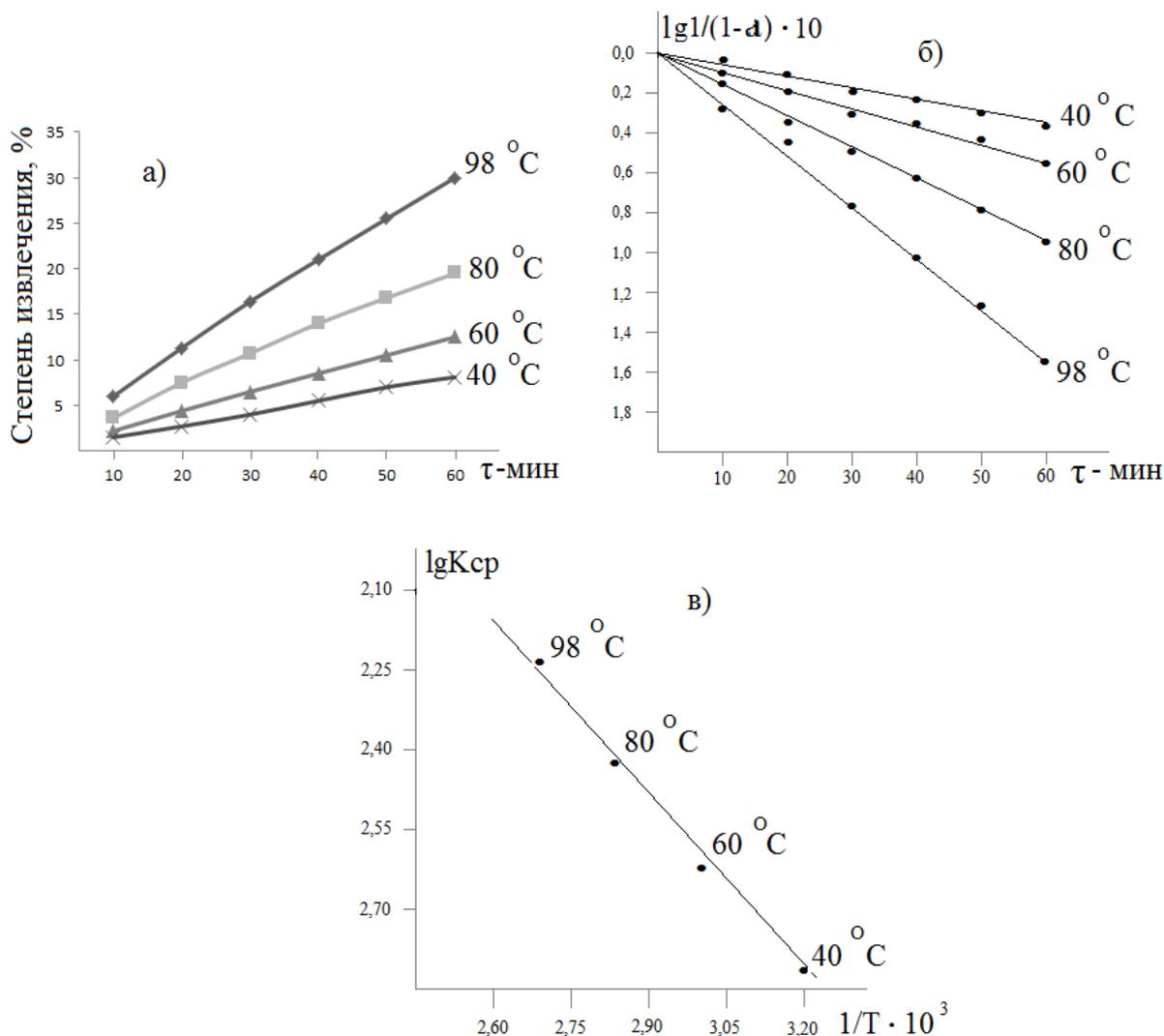


Рисунок 4.7 - Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от продолжительности процесса (а), зависимость $lg \frac{1}{(1-a)} \cdot 10$ от времени (б) и зависимость lgK_{sp} от обратной абсолютной температуры (в) при солянокислотном разложении зеленых глин месторождения Чашма-Санг.

Предэкспоненциальный множитель K_0 и кажущуюся энергию активации (E) процесса солянокислотного разложения зеленых глин определяли графически, применив уравнение Аррениуса (3.5) и (3.6).

На рисунках 4.7в и 4.8в графически показываются зависимости обратной абсолютной температуры и логарифма константы скорости извлечения оксидов железа и алюминия.

Как видно из рисунков 4.7в и 4.8в, точки удовлетворительно укладываются на прямую Аррениуса. По наклону прямой была вычислена кажущаяся энергия активации, которая составила: для Al_2O_3 – 39,56 кДж/моль, а для Fe_2O_3 – 44,52 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в смешанной, близко к кинетической области. Это объясняется тем, что глинозем- и железосодержащие минералы при обжиге переходят в труднорастворимые модификации.

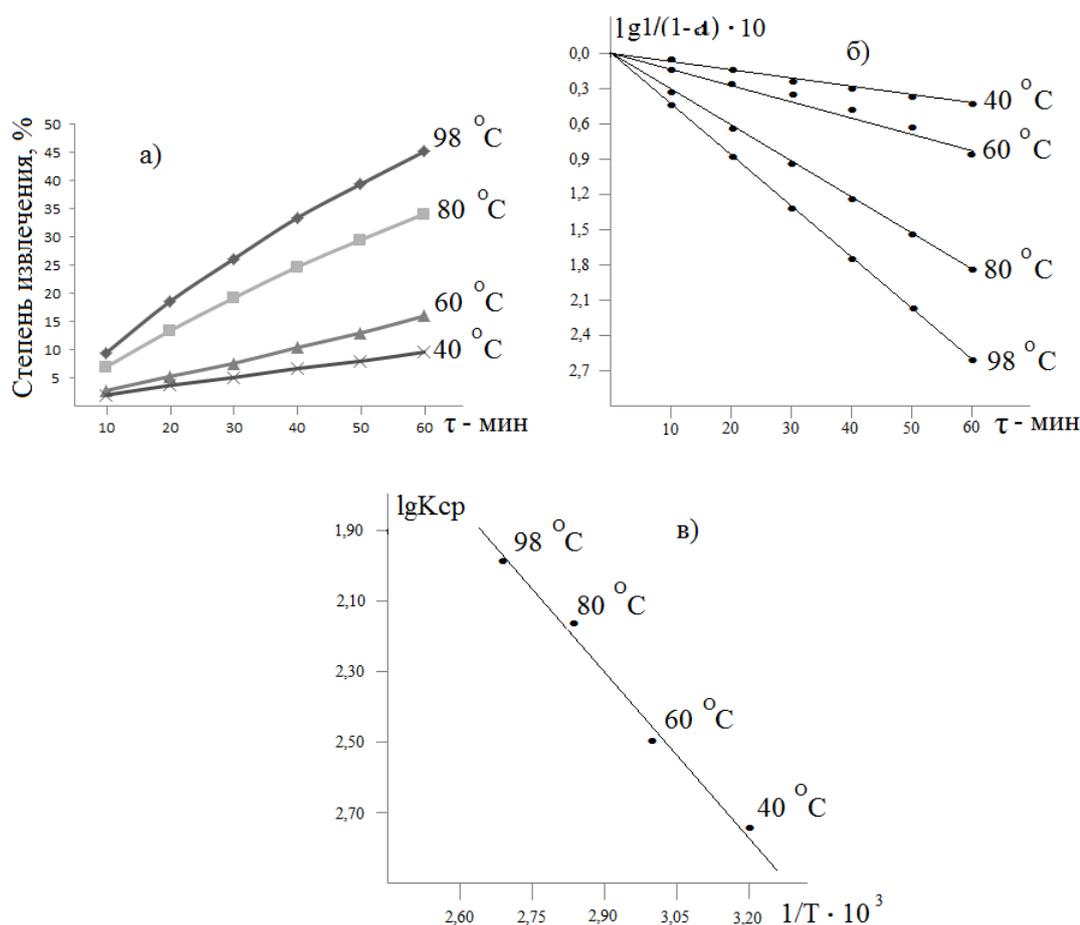


Рисунок 4.8 - Зависимость степени извлечения Fe_2O_3 от продолжительности процесса (а), зависимость $lg \frac{1}{(1-\alpha)} \cdot 10$ от времени (б) и зависимость $lgK_{ср}$ от обратной абсолютной температуры (в) при солянокислотном разложении зеленых глин месторождения Чашма-Санг.

ГЛАВА 5.

СПОСОБЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ АРГИЛЛИТОВ И ЗЕЛЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГЛИН ЧАШМА-САНГ АЗОТНОЙ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТАМИ

5.1. Разработка принципиальной технологической схемы переработки аргиллитов и зеленых глин Чашма-Санг кислотным способом

Способ переработки включает в себя следующие основные стадии:

- измельчение сырья;
- отсеивание частиц размером «0,5-0,1 мм»;
- дегидратирующий обжиг при температуре 500-600°C в течение 1 часа;
- подача измельченного сырья и азотной кислоты в реактор;
- кислотное разложение сырья при температуре 20-100°C в течение 1 часа;
- разделение пульпы отстаиванием и фильтрованием.

При солянокислотным разложением аргиллитов или зеленых глин в раствор извлекаются хлориды алюминия, железа, натрия и калия. В осадок выпадают SiO_2 , иллит, соли тяжелых металлов.

Раствор, представляющий собой в основном смесь солей алюминия и железа, испытан в качестве смешанного коагулянта для очистки промышленных и сточных вод от взвешенных примесей.

Проведенные исследования показали, что по своему коагулирующему действию полученные солянокислые растворы алюминия и железа превосходят сернокислый алюминий.

Твердый осадок, состоящий из нерастворимых нитратов кальция, магния, SiO_2 , иллита, солей тяжелых металлов и др., может быть использован для производства стройматериалов.

Из раствора, содержащего хлориды алюминия и железа, натрия и калия, при переработке гидроксидом натрия выпадают в осадок гидроксиды

алюминия и железа, в растворе остаются хлориды и гидроксиды натрия и калия.

Растворы представляющей собой в основном смесь солей алюминия и железа, нитратов натрия и калия можно разделить, а нитраты натрия и калия можно использовать как минеральные удобрения.

После отделения твердого осадка гидроксидов алюминия и железа от солей натрия и калия фильтрованием и при изменении pH раствора в осадок выпадает нерастворимый $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а в раствор переходит $\text{NaAl}(\text{OH})_4$, который при нагревании разлагается на Al_2O_3 и H_2O . Полученный глинозем может быть использован, как сырье для получения металлического алюминия.

Нами разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки аргиллитов и зеленых глин месторождения Чашма-Санг азотнокислотном способом (рисунок 5.1).

В Республике Таджикистан имеются значительных месторождения зеленых глин и аргиллитов, которые доступны для переработки, поэтому от использования кислотных технологий, применяемых для переработки алюмосиликатного сырья можно получить существенный экономический эффект, поскольку все полученные продукты после переработки аргиллитов и зеленых глин возможно в дальнейшем использовать в Республике Таджикистан в химической промышленности.

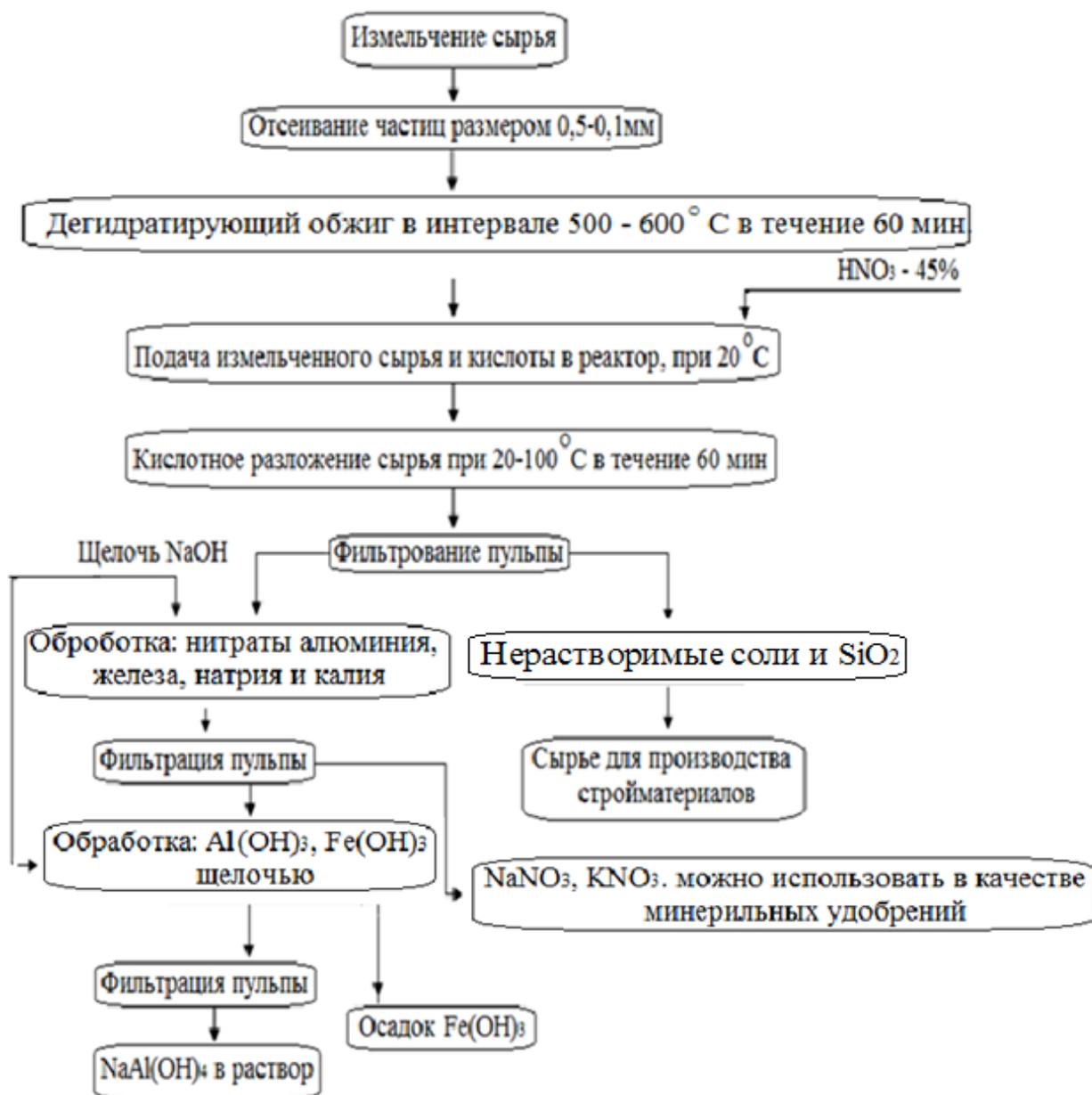


Рисунок 5.1 - Принципиальная технологическая схема комплексной переработки аргиллитов и зеленых глин месторождения Чашма-Санг азотно-кислотном способом.

5.2. Химические реакции в технологической схеме процесса переработки сырья азотно- и солянокислотным способом

Для получения технологической схемы разложения руд кислотными способами были выявлены минералогические и химические составы зеленых

глин и аргиллитов, которые выполнены РФА, пламенно-фотометрическим, спектральным и объемным методами и представлены в таблицах 2.1 и 2.2.

Аргиллиты и зеленые глины Чашма-Сангского месторождения имеют почти одинаковый минералогический состав при различном содержании минералов гётит, иллит, α -FeO(OH) и γ -FeO(OH), кроме того, в аргиллитах не содержатся минералы гётита и иллита.

Как показало изучение химического состава зеленых глин и аргиллитов, в них в основном находятся оксиды железа, кремния и алюминия, в меньшей мере присутствуют оксиды натрия, калия, магния и кальция, а также имеются в незначительных количествах тяжелые металлы – хром, никель, медь, свинец, барий, титан и др.

Как видно из рисунка 5.1, начальной стадией данной переработки соляной и азотной кислотами является дробление породы зеленых глин и аргиллитов в шаровых мельницах и дробилках.

Вторая стадия включает разделение измельченной руды по фракциям на ситах и отделение частиц размерами от 0,5 до 0,1 мм.

Третьей стадией переработки является дегидратирующий обжиг в течение 1 часа при температурах от 500 до 600°C, при котором отмечается деструктуризация некоторых минералов породы и потеря H₂O:

3 стадия. Аргиллит $\xrightarrow{500-600^{\circ}\text{C}, 1 \text{ час}}$ (гидрослюда, гематит, каолинит, монтмориллонит) + H₂O↑.

3. Зеленые глины $\xrightarrow{500-600^{\circ}\text{C}, 1 \text{ час}}$ (иллит, гематит, каолинит, гётит) + H₂O↑

На 4 стадии схемы разложения после обжига следует обработка аргиллита при температуре 20°C в реакторе с 20% соляной или 45% азотной кислотой.

На 5 стадии при температуре 20-98°C в течение 1 часа проводят кислотное разложение породы:

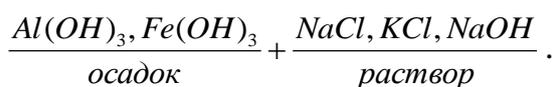
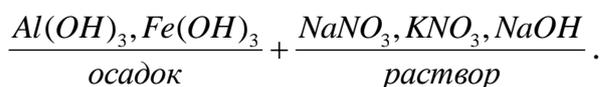
Аргиллит + $\text{HNO}_3 \xrightarrow{20-98^\circ\text{C}, 1 \text{ час}}$ нитраты алюминия, железа, калия, натрия, бария, SiO_2 .

Аргиллит + $\text{HCl} \xrightarrow{20-98^\circ\text{C}, 1 \text{ час}}$ хлориды Al, Fe, Na, K, Ba, SiO_2 .

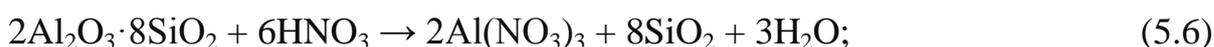
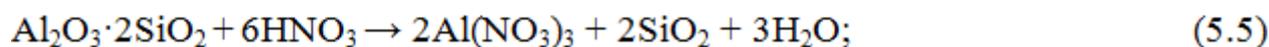
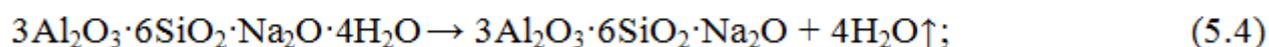
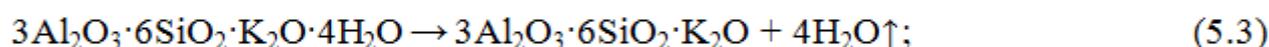
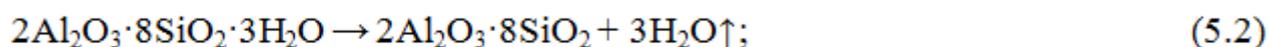
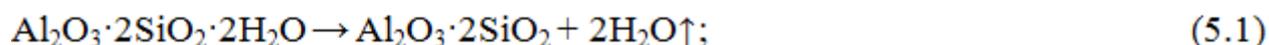
В результате нитраты и хлориды калия, железа, алюминия и натрия остаются в полученном растворе, а в осадке остаются соли тяжелых металлов, иллит, нитраты и хлориды щелочноземельных металлов.

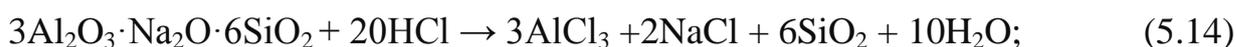
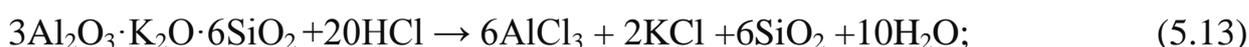
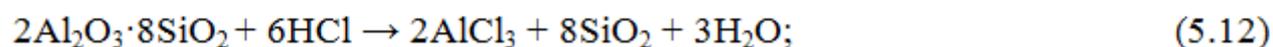
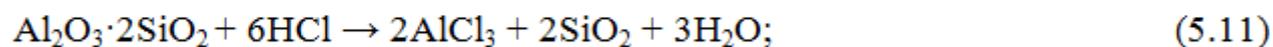
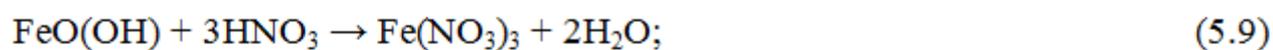
На 6 стадии для отделения из раствора твёрдой фазы фильтруют образовавшуюся пульпу и используют твёрдый осадок в качестве сырья для производства строительных материалов.

На 7 стадии полученный раствор обрабатывают щелочью, в результате гидроксиды железа и алюминия выпадают в осадок, затем их отделяют из раствора с помощью дальнейшего повышения pH раствора, а нитраты и хлориды, Na, K можно использовать в производстве минеральных удобрений. В процессе протекают следующие реакции:



Протекающие химические реакции после обжига при азотно- и соляно-кислотном разложении аргиллитов и зеленых глин Чашма-Сангского месторождения можно представить следующим образом:





5.3. Исследование коагулирующей способности смешанного алюмо-железосодержащего коагулянта

Для очистки вод применяются железо- и алюминийсодержащие коагулянты, получение которых подробно описано в работах [73, 79-82, 93, 118-128]. При применении смешанных коагулянтов из смеси солей железа и алюминия отмечается положительная эффективность при очистке воды. В данном случае расширяется диапазон значений pH, вследствие скорости гидролиза.

В составе зелёных глин Чашма-Сангского месторождения соединений алюминия – более 20 мас% и железа – более 10 мас%.

Как показывают результаты спектрального анализа, зелёный цвет каолина обусловлен содержанием в нём незначительных количеств меди и кобальта.

На основе ранее проведенных исследований [126-128] по кислотному разложению зелёных каолиновых глин, нами разработана принципиальная технологическая схема для получения смешанных коагулянтов на основе хлоридов алюминия и железа (рисунок 5.2).

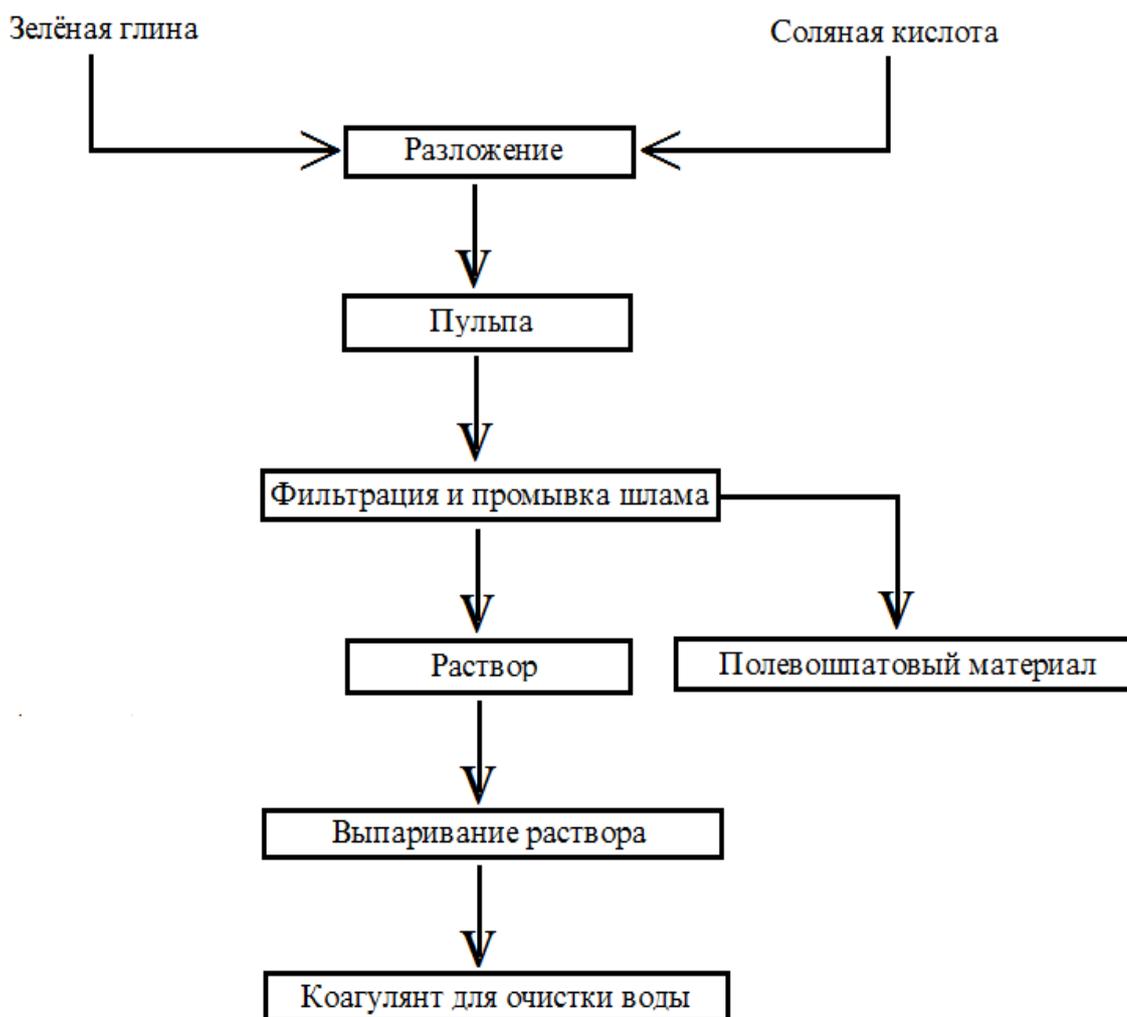


Рисунок 5.2 - Принципиальная технологическая схема получения смешанного коагулянта из зеленой глины месторождения Чашма-Санг.

Высокий эффект коагулирующего действия смешанного коагулянта наблюдается при большой мутности воды.

Сравнительный анализ коагулирующей способности сернокислого алюминия (стандартного коагулянта) со смешанным алюмо-железосодержащим коагулянтом приведен в таблице 5.1.

Как видно из таблицы 5.1, главными факторами, влияющими на коагуляцию, являются доза коагулянта и продолжительность взаимодействия коагулянта с водой.

При увеличении дозы коагулянта от 1 до 5 мг/л содержание взвешенных примесей в воде уменьшается от 39.3 до 8.3 мг/л при продолжительности 6 мин. Из проведенных исследований видно, что при повышении дозы коагулянта и продолжительности процесса степень коагуляции увеличивается максимально. Так при увеличении дозы коагулянта до 5 мг/л в течение 30 мин остаток взвешенных веществ в воде составляет 3.4 мг/л.

Смешанный коагулянт проявляет положительный эффект для вод с высокой мутностью, например, если мутность воды составляет 410 мг/л и более, для эффективной очистки до 99.2% необходимо дозировать коагулянт в количестве 10-40 мг/л (по Al_2O_3 и Fe_2O_3). Смешанный коагулянт способен осаждать тяжелые металлы, его использование даёт возможность получения максимально чистой воды, в которой содержится минимальное количество примесей, вредных для организма человека.

На рисунке 5.3 представлены результаты исследования смешанного коагулянта и стандартного коагулянта - сульфата алюминия на эффективность коагуляции, опыты проводились в широком диапазоне температур и времени взаимодействия коагулянтов с водой.

Из рисунка 5.3 видно, что при температурах от 5 до 10°C смешанный коагулянт проявляет наибольшую эффективность коагуляции по сравнению со стандартным коагулянтом - сульфатом алюминия.

Таблица 5.1

Сравнительный анализ коагулирующей способности сернокислого алюминия (стандартного коагулянта) и смешанного алюмо-железосодержащего коагулянта

| № | Доза коагулянта, мг/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 | 1 | 1 | 6 | 28.2 | 39.3 |
| 2 | 2 | 2 | 6 | 15.8 | 20.5 |
| 3 | 3 | 3 | 6 | 27.2 | 15.5 |
| 4 | 4 | 4 | 6 | 22.5 | 9.0 |
| 5 | 5 | 5 | 6 | 23.9 | 8.3 |
| 6 | 1 | 1 | 12 | 23.4 | 35.2 |
| 7 | 2 | 2 | 12 | 10.9 | 15.5 |
| 8 | 3 | 3 | 12 | 21.5 | 13.6 |
| 9 | 4 | 4 | 12 | 14.3 | 6.4 |
| 10 | 5 | 5 | 12 | 15.3 | 5.9 |
| 11 | 1 | 1 | 18 | 21.5 | 32.5 |
| 12 | 2 | 2 | 18 | 8.6 | 14.5 |
| 13 | 3 | 3 | 18 | 19.1 | 10.0 |
| 14 | 4 | 4 | 18 | 13.4 | 5.1 |
| 15 | 5 | 5 | 18 | 13.4 | 5.0 |
| 16 | 1 | 1 | 24 | 19.1 | 30.6 |
| 17 | 2 | 2 | 24 | 8.1 | 13.8 |
| 18 | 3 | 3 | 24 | 17.2 | 8.5 |
| 19 | 4 | 4 | 24 | 12.9 | 3.8 |
| 20 | 5 | 5 | 24 | 11.95 | 4.7 |
| 21 | 1 | 1 | 30 | 18.6 | 29.6 |
| 22 | 2 | 2 | 30 | 7.1 | 12.2 |
| 23 | 3 | 3 | 30 | 15.3 | 8.1 |
| 24 | 4 | 4 | 30 | 11.95 | 3.9 |
| 25 | 5 | 5 | 30 | 11.5 | 3.4 |

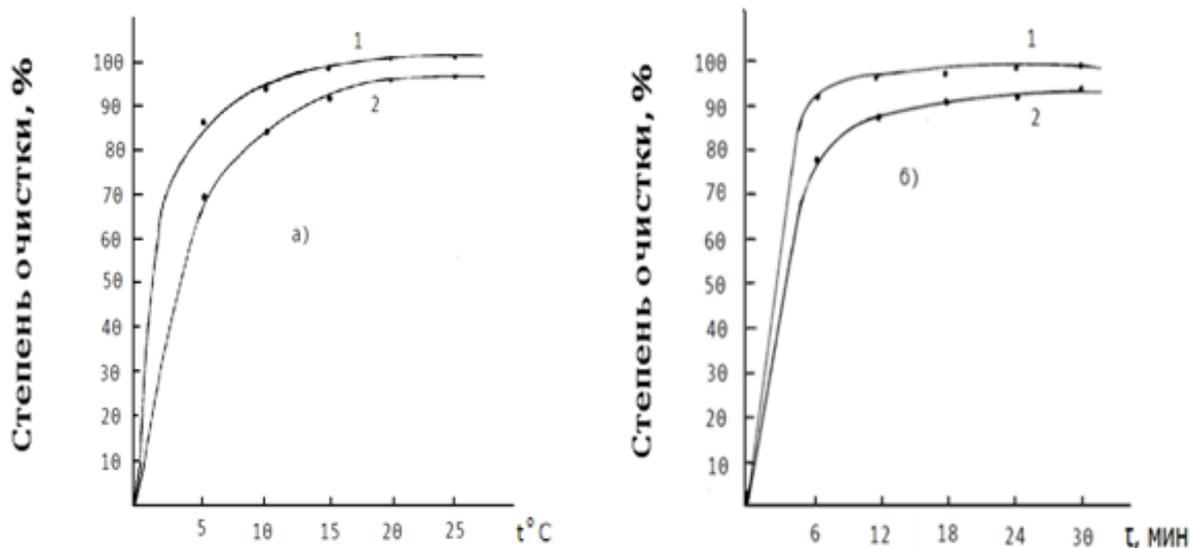


Рисунок 5.3 - Зависимость степень коагуляции от температуры (а) и продолжительности процесса (б). 1 – смешанный коагулянт, 2 – сульфат алюминия. Соотношение Al_2O_3 и Fe_2O_3 в смешанном коагулянте (10:1).

Для очистки питьевой воды использование смешанного коагулянта в дозах от 10 до 150 мг/л не вызывает опасности для человеческого организма, поскольку содержание алюминия и железа в воде находится в пределах ПДК.

Из рисунка 5.3б видно, что коагулирующая способность смешанного коагулянта зависит от его продолжительности взаимодействия с мутной водой, а также видно, что он обладает большими коагулирующими возможностями по сравнению со стандартным коагулянтом - сульфатом алюминия.

Показано, что смешанного алюмо-железосодержащего коагулянта требуется в 2-3 раза меньше при очистке воды в течение 30 мин, чем стандартного сульфата алюминия, степень очистки воды при использовании смешанного коагулянта равна 99.2%, а сульфата алюминия при тех же условиях равна 97.2%.

Таким образом, проведенными экспериментами доказано, что по коагулирующим способностям смешанный алюмо-железосодержащий коагулянт является более эффективным для очистки воды по сравнению с сернокислым алюминием.

ВЫВОДЫ

1. Изучены физико-химические свойства исходных аргиллитов и зеленых глин месторождения Чашма-Санг силикатным, дифференциально-термическим и рентгенофазовым методами анализа, а также продуктов их переработки азотной и соляной кислотами.
2. Найденены оптимальные параметры для разложения зеленых глин и аргиллитов Чашма-Сангского месторождения азотной и соляной кислотами: предварительный обжиг руды в течение 1 часа при температуре от 500 до 600°C. Разложение кислотой в течение 1 часа при 98°C и концентрации азотной кислоты – 45%, соляной кислоты - 20% с получением смешанного алюмо-железистого коагулянта, глинозема, сырья для производства минеральных удобрений и фарфорово-фаянсовых изделий.
3. Изучена кинетика азотнокислотного разложения аргиллитов и зелёных глин Чашма-Сангского месторождения. Для аргиллитовых руд: для оксида железа кажущаяся энергия активации равна 50,54 кДж/моль, для оксида алюминия - 45,42 кДж/моль. Процесс протекает в кинетической области. Для зеленых глин: для оксида железа кажущаяся энергия активации равна 43,58 кДж/моль, для оксида алюминия - 39,68 кДж/моль. Процесс протекает в смешанной области.
4. Изучена кинетика солянокислотного разложения аргиллитов и зелёных глин Чашма-Сангского месторождения. Для аргиллитовых руд: для оксида железа кажущаяся энергия активации процесса равна 42,75 кДж/моль, для оксида алюминия - 44,74 кДж/моль. Процесс протекает в смешанной области, близко к кинетической. Для зеленых глин: для оксида железа кажущаяся энергия активации процесса равна 44.52 кДж/моль, для оксида алюминия – 39,56 кДж/моль. Процесс протекает в смешанной области.
5. Определена эффективность использования смешанного алюмо-железистого коагулянта для очистки проточной и технической вод.

6. Разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки аргиллитов и зелёных глин Чашма-Сангского месторождения азотной и соляной кислотами, состоящая из основных стадий: дробление руды; отсев частиц от 0,5 до 0,1 мм; обжиг при температуре от 500 до 600°C; азотно- или солянокислотное разложение; разделение пульпы и получение полезных компонентов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

1. Месторождения Республики Таджикистан, отмечаемые в данной диссертации (Шаршар, Турпи, Чашма-Санг, Зидды), представлены аргиллитами, бентонитовыми глинами, нефелиновыми сиенитами, каолиновыми и зелеными глинами, сиаллитами, цеолитами;
2. ПДК – предельно-допустимые концентрации;
3. ВОЗ – Всемирная организация здравоохранения;
4. СТО – свалка твердых отходов Таджикского алюминиевого завода;
5. РФА – рентгенофазовый анализ;
6. ДТА – дифференциально-термический анализ;
7. ИКС – инфракрасная спектроскопия;
8. ПФМ – пламенная фотометрия;
9. ГИПХ – Государственный институт прикладной химии;
10. ВАТЗ – Вахшский азотно-туковый завод;
11. ТадАЗ – Таджикский алюминиевый завод;
12. п.п.п. – потери при прокаливании исходных продуктов;
13. ЩЗМ – щелочноземельные металлы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лайнер, Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами / Ю.А. Лайнер. – М.: Наука, 1982.–208с.
2. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья / У.М. Мирсаидов, Х. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 1998. – 238 с.
3. Китлер, И.Н. Нефелины - комплексное сырье алюминиевой промышленности / И.Н. Китлер, Ю.А. Лайнер. – М.: Наука, 1962.–237с.
4. Конов, Л.П. Нефелиновое сырье Средней Азии / Л.П. Конов // Нефелиновое сырье. – М.: Наука, 1978. -С.110-115.
5. Мирзоев, Б. Хлорное и кислотное разложение нефелиновых сиенитов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Б. Мирзоев. – Душанбе, 1994. – 28 с.
6. Сафиев, Х. Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, К. Рахимов // Известия АН Республики Таджикистан. Серия физ.-мат., хим. и геол. наук. -1995. -№3. - С.69-71.
7. Сафиев, Х. Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, У. Мирсаидов: тезисы докладов научной конференции, посвящ. памяти акад. И.У. Нуманова. – Душанбе, 1994. -С.31.
8. Изучение процессов хлорирования нефелинов / А. Шарипов, Х. Сафиев, Ибраим Сори Я., И. Сохибов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 1994. -Т.37. -№7-8. -С.20-23.
9. 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.42-48.
10. Кислотное разложение каолиновых глин Таджикистана / Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев, Н.В. Гайдаенко [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1995. -Т.38. -№5-6. –С.57-62.

11. Кислотное разложение предварительно обожженных каолиновых глин Таджикистана / Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев, Н.В. Гайдаенко [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1995. -Т.38. -№5-6. –С.67-70.
12. Захаров, В.И. Азотнокислотный способ производства глинозема из нефелинов Кольска / В.И. Захаров // II Всесоюзная конференция по комплексному использованию руд и концентратов: Тезисы докладов. – М.: АН СССР. Цветметэкономика и информация. – 1983. –С.13-16.
13. Запольский, А.К. Сернокислотное разложение нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / А.К. Запольский, Б. Мирзоев, Х. Сафиев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1984. -Т.27. - №11. –С.655-658.
14. А.с. 211526 (СССР). Способ переработки нефелина / А.И.Лайнер, М.А.Коленкова, Г.Л.Пустильник и др. // Оpubл. в Б.И., 1971, №20.
15. Физико-химическое исследование продуктов солянокислотного разложения нефелиновых сиенитов Турпи / М.А. Саттарова, Г. Таджибаев, Х. Сафиев, Б. Мирзоев // Комплексное использование минерального сырья. – 1992. - №4. –С.51-55.
16. Мирзоев, Б. Термодинамический анализ процесса хлорирования минералов, входящих в состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Б. Мирзоев, Б.С. Азизов, Х. Сафиев // Известия АН ТаджССР. Сер.физ.-мат., хим. и геол. наук. – 1992. -№1. –С.64-66.
17. Опытнo-заводские испытания кислотной переработки нефелиновых сиенитов / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, У.М. Мирсаидов, А. Шарипов // Там же. – С.21.
18. Солянокислотное разложение нефелиновых сиенитов / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, К. Рахимов, У.М. Мирсаидов // Известия АН ТаджССР. Сер.физ.-мат., хим. и техн. наук. – 1995. -№3. –С.66-68.
19. Солянокислотное разложение минералов нефелинового сиенита Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, К. Рахимов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1995. -Т.38. -№5-6. –С.52-56.

20. Рузиева, Д.Д. Рентгенофазовый анализ нефелиновых сиенитов Турпи и продуктов их кислотного разложения / Д.Д. Рузиева, О.Х. Амиров, Ш.Б. Назаров // Деп. в НИИ Центре.–Душанбе, 1999. -№017 (1258).–6с.
21. Сафиев, Х. Метод разложения нефелиновых сиенитов Турпи / Х. Сафиев, Ш.Б. Назаров, О.Х. Амиров // Информационный листок НИИ Центра. – Душанбе, 2000. – Серия 61.31. -№76.
22. 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.27-34.
23. Хлорирование нефелиновых сиенитов Турпи Таджикской ССР / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А.К. Запольский, У.М. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья. – Алма-Ата. – 1986. -№8. -С.40-42.
24. Амиров, О.Х. Селективное извлечение компонентов нефелиновых сиенитов методом термохимической активации: автореф. дис. ... канд. техн. наук / О.Х. Амиров. – Душанбе, 1999. – 26 с.
25. Маматов, Э.Д. Переработка каолиновых глин и сиаллитов хлорным методом: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Э.Д. Маматов. – Душанбе, 2002. – 19 с.
26. Сернокислотное разложение каолиновых глин месторождения Чашма-Санг / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. -Т.48. -№7. -С.30-35.
27. Белянкин, Д.С. Кривая нагревания каолина в современном её освещении / Д.С. Белянкин, К.М. Федотьева // Доклады АН СССР. – 1949. –Т.65. -№3. –С.357-364.
28. Сернокислотное разложение каолинсодержащего сырья Таджикистана / Х.Э. Бобоев, Д.Р. Рузиев, Х.С. Сафиев [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -1995. -№3/4. -С.64-70.
29. 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.

30. 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.42-48.
31. 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.
32. Бунич, Г.М. Характеристика и обзор получения глинозёма из различных видов сырья / Г.М. Бунич, Е.И. Хазанов // Лёгкие металлы. – 1932. - №4. – С.18-29.
33. Двухстадийное хлорирование сиаллитов Зидды / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, Х. Сафиев, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2000. -Т.43. -№1-2. -С.23-26.
34. Сажин, В.С. Новые гидрохимические способы комплексной переработки алюмосиликатных и высококремнистых бокситов / В.С. Сажин. – М.: Металлургия, 1988. – 213 с.
35. Ни, Л.П. Комбинированные способы переработки низкокачественного алюминиевого сырья / Л.П. Ни, В.Л. Райзман. – Алма-Ата: Наука, 1988. – 256с.
36. Запольский, А.К. Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья / А.К. Запольский. – Киев: Наукова думка, 1981. – 208 с.
37. Исследование минералогического состава бокситов высокопольского месторождения и их шламов после сернокислотного выщелачивания / А.С. Плыгунов, А.К. Запольский, Х. Сафиев, А.И. Волковская // Украинский химический журнал. – 1976. -Т.42. -Вып.5. -С.488-493.
38. Ни, Л.П. Щелочные гидрохимические способы переработки высококремнистых бокситов / Л.П. Ни. – Алма-Ата: Наука, 1967.
39. Ни, Л.П. Извлечение глинозема, железа, окиси натрия из красного шлама / Л.П. Ни // Известия АН КазССР. Серия металлургии, обогащения и огнеупоров. – 1960. -№1. -С.7.

40. Ни, Л.П. Исследование роли высокомолекулярных алюминатных растворов в процессах переработки высококремнистых бокситов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Л.П. Ни. – Алма-Ата, 1967.
41. Ни, Л.П. Физическая химия и технология производства глинозема из высококремнистых бокситов и алюмосиликатов (избранные труды) / Л.П. Ни. – Алматы: Гылым, 2002. – 405 с.
42. Манвелян, М.Г. Химия и технология глинозема / М.Г. Манвелян: труды Всесоюзного совещания. – Ереван: ИТИ СНХ АрмССР. – 1964. -С.31-43.
43. Сафиев, Х. Физико-химические основы комплексной переработки низкогокачественного алюминийсодержащего сырья: дис. ... д-ра хим. наук / Х. Сафиев. -Душанбе, 1997.
44. Назаров, Ш.Б. Исследование двухстадийного разложения нефелиновых сиенитов серной и соляной кислотами: дис. ... канд.хим.наук / Ш.Б. Назаров. -Душанбе, 1993.
45. Рузиева, Д.Д. Двухстадийное разложение нефелиновых сиенитов азотной и соляной кислотами: дис. ... канд. техн. наук / Д.Д. Рузиева. - Душанбе, 1999.
46. Гулахмадов, Х.Ш. Алуниды –перспективное сырье алюминиевой промышленности / Х.Ш. Гулахмадов, М.М. Хакдодов, Ш.Б. Назаров // Сборник трудов научно-практического семинара «Внедрение разработок ученых Таджикистана в промышленность».–Душанбе, 2001. –С.92-94.
47. Гулахмадов, Х.Ш. Комплексная переработка алунидов месторождения Токмак / Х.Ш. Гулахмадов, Ш.Б. Назаров, М.М. Хакдодов // Тезисы докладов конференции «Химия в начале 21 века», посвященной 80-летию академика АН Республики Таджикистан М.С.Осими. –Душанбе, 2000. – С.10.
48. Мазель, В.А. Производство глинозема / В.А.Мазель. –М.: Metallurgizdat, 1955. – 430 с.

49. Запольский, А.К. Исследование и разработка сернокислотного метода переработки высококремнистого алюминиевого сырья: дис. ... д-ра техн. наук / А.К. Запольский. -Киев, 1974. – 287 с.
50. Бобоев, Х.Э. Кислотное разложение каолиновых глин и сиаллитов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Х.Э. Бобоев. -Душанбе, 1996.–18с.
51. Сернокислотное разложение зеленых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. -Т.48. -№7. –С.36-42.
52. Назаров, Ш.Б. Исследования селективных методов разложения высококремнистых алюминиевых руд минеральными кислотами: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Ш.Б. Назаров. -Душанбе, 2003.-53с.
53. Гладушко, Л.В. Спекание каолина с серной кислотой / Л.В. Гладушко, В.С. Сажин, А.К. Запольский // Сборник «Исследования по комплексной переработке нефелиновых пород и каолинов Украины на глинозем и другие продукты». –Киев:АН УССР, 1968. – 215 с.
54. Кислотное разложение каолиновых глин / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, М. Баротов, А.С. Курбонов // Республиканская научно-практическая конференция «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – Душанбе, ТТУ им. М.С. Осими, 2009. –С.208-210.
55. Солянокислотное разложение каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, М. Баротов, А.С. Курбонов // Материалы VI Нумановских чтений. – Душанбе, 2009. – С.224-226.
56. Пономарев, В.Д. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов / В.Д. Пономарев, В.С. Сажин, Л.П. Ни. – М.: Металлургия, 1964. – 112 с.
57. Использование промышленных отходов при переработке алюминиевого сырья / Ш.Б. Назаров, А.К. Запольский, Х. Сафиев, У.М. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья. – 1992. -№5. –С.72-75.

58. 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.
59. Мирсаидов, У.М. Проблемы экологии и комплексная переработка минерального сырья и отходов производства / У.М. Мирсаидов, М.Э. Исмадинов, Х.С. Сафиев. - Душанбе: Дониш, 1999. – 52 с.
60. 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.74-77.
61. Новые методы получения глинозема из солянокислых, сернокислых и азотнокислых солей алюминия / Ш.Б. Назаров, Х.Ш. Гулахмадов, Х.С. Сафиев, У.М. Мирсаидов // Материалы конференции «Достижения в области химии и химической технологии». – Душанбе, Институт химии им.В.И.Никитина АН РТ, 2002.–С.151-154.
62. Хлорирование алюмосиликатных руд с участием углей Таджикистана / Э.Д. Маматов, Т.Ф. Махмадов, Д.Х. Мирзоев [и др.] // Международная научно-практическая конференция «Эконовохим» «Комплексный подход к использованию и переработке угля»: Сборник тезисов. - Душанбе, 2013. -С.144-146.
63. Мирзоев, Д.Х. Сернокислотное разложение аргиллитов Зиддинского месторождения / Д.Х. Мирзоев. Х.Э. Бобоев, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. -Т.XLVIII. - №2. –С.81-85.
64. Патент №298 ТД (Таджикистан). Способ переработки глиноземсодержащего сырья / Ш.Б. Назаров, А.К. Запольский, У.М. Мирсаидов, Х. Сафиев, Д.Д. Рузиева, О.Х. Амиров. -Опубл. в Б.И., 1998. - №12.
65. Разработка технологии переработки аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2006. -Т.49. - №8. –С.741-745.

66. Мирзоев, Д.Х. Разработка технологии переработки аргиллитов Чашма-Сангского месторождения / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, У.М. Мирсаидов // Республиканская конференция Минпрома Республики Таджикистан «Прогрессивные технологии разработки месторождений и переработки полезных ископаемых, экологические аспекты развития горнорудной промышленности»: Тезисы докладов. - Душанбе, 2005. –С.23-24.
67. Разработка технологии переработки каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана азотной кислотной / Д.Х. Мирзоев, М.С. Пулатов, А.М. Каюмов, М.М. Худойкулов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2012. -Т.55. -№1. –С.35-38.
68. Мирзоев, Д.Х. Кислотное разложение аргиллитов и каолиновых глин месторождения Зидды / Д.Х. Мирзоев, М.М. Худойкулов, А.М. Каюмов // Республиканская научно-практическая конференция «Роль молодежи в решении мировых проблем и глобализации»: Сборник статей и тезисов. – Душанбе, 2014. -С.150.
69. Мирзоев, Д.Х. Сернокислотное разложение аргиллитов и каолиновых глин месторождения Зидды и Чашма-Санг Таджикистана / Д.Х. Мирзоев, М.М. Худойкулов, А.М. Каюмов // 6-ая Международная научно-практическая конференция «Перспективы и развития науки и образования», посвящённая 20-летию 16 созыва Высшего совета Республики Таджикистан. – Душанбе, 2012. -С.374.
70. 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.
71. 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.
72. 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.

73. 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.
74. Мирзоев, Д.Х. Физико-химические основы сернокислотного разложения аргиллитов и каолиновых глин Таджикистана: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Д.Х. Мирзоев. – Душанбе, 2007. – 25 с.
75. Сафиев, Х.С, Плыгунов, А.С., Запольский, А.К. // Химическая технология. -1976. -№1. –С.5-7.
76. Крешков, А.П. Основы аналитической химии / А.П. Крешков. - М.: Химия, 1970. – 471 с.
77. 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.
78. Баротов, М.А. Очистка воды с помощью цеолитов / М.А. Баротов, Х.Э. Бобоев, У.М. Мирсаидов // Международная конференция «Современное состояние водных ресурсов Таджикистана – проблемы и перспективы рационального развития»: Тезисы докладов.–Душанбе, 2003. -С.83.
79. 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.
80. 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.
81. 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.
82. Мирзоев, Б. Применение кинетического уравнения Дроздова-Ротиняна для процесса хлорирования алюминийсодержащего сырья / Б. Мирзоев,

- Х. Сафиев, Б.С. Азизов // XVII научно-отчетная конференция преподавателей: Тезисы докладов. – Душанбе, 1989. -Ч.1. -С.77.
83. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикской ССР / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, А.К. Запольский, У.М. Мирсаидов // Доклады АН ТаджССР. -1989. -Т.32. -№8. -С.536-540.
84. Сафиев, Х. Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, К. Рахимов // Известия АН Республики Таджикистан. Серия физ.-мат., хим. и геол. наук. -1995. -№3. -С.69-71.
85. Сафиев, Х. Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, У. Мирсаидов // Научная конференция, посвящ. памяти акад. И.У. Нуманова: Тезисы докладов.– Душанбе, 1994. -С.31.
86. Расулов, Д.Д. Кислотное и хлорное разложение аргиллитов Таджикистана: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Д.Д. Расулов. – Душанбе, 2009. – 27 с.
87. Хлорирование аргиллитов месторождения Чашма-Санг (Таджикистан) / Д.Д. Расулов, Э.Д. Маматов, А.С. Курбонов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2008. –Т.51. -№10. -С.754.
88. Хлорные способы получения соединений алюминия и железа из низкокачественных алюминийсодержащих руд / Б. Мирзоев, Э.Д. Маматов, Д.Д. Расулов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2005. -Т.48. -№9. -С.30.
89. Хлорирование аргиллитов месторождения Зидды / Д.Д. Расулов, Э.Д. Маматов, А.С. Курбанов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2008. -Т.51. -№11. -С.829-833.
90. Wornieka, A. Nowa metoda produkcji siarczanu glinowego w procesie ciaglym z glin o niskiej zawartosci tlenkow glinu / A. Wornieka // Przem.chem. – 1963. – V.42. -№11. – S.649-650.

91. Лапицкий, А.В. Исследование растворяющего действия воды и минеральных кислот на пятиокиси ниобия и тантала / А.В. Лапицкий, Л.А. Поспелова, Е.П. Артамонова // Журнал неорганической химии. – 1956. –Т.1. –№4. –С.650-660.
92. Хлорные способы получения хлоридов алюминия и железа из низкокачественных алюминийсодержащих руд / Б. Мирзоев, Э.Д. Маматов, Д.Д. Расулов [и др.] // Республиканская научно-практическая конференция «Инновация – эффективный фактор связи науки с производством». - Душанбе, 2007. -С.30-33.
93. Кузнецов, В.М. Производство сернокислого глинозёма / В.М. Кузнецов. – М.: ОНТИ, 1932. – Приводится по: Позин, М.Е. Технология минеральных солей. – Л.: Химия, 1970. –Т.1. –С.659.
94. Плотников, В.А. Получение глинозёма из глин электрохимическим путём / В.А. Плотников, Д.П. Зосимович, И.М. Подорван // Журнал химической промышленности. – 1934. -№10. –С.50-54.
95. Ададуров, И.Е. Растворимость глин Донбасса в серной кислоте и очистка сернокислого глинозёма хлорированием (при производстве сернокислого глинозёма) / И.Е. Ададуров // Журнал химической промышленности. – 1928. -№17. –С.941-942.
96. Пат. 1005052 (Великобритания). Improvements in relating to the production of aluminiumsulphate / R.L. Savage. – Оpubл. 20.09.65.
97. Пат. 1347556 (Франция). Procédé de preparation de sulfate d'aluminium a partir de liquer residuelle de de'capage et de mineral d'aluminium / The North American Corporation. - Оpubл. 18.11.63.
98. Пат. 3216792 (США). Hydrometallurgical process / V. Marvin. – Оpubл. 09.11.65.
99. Пат. 20933 (ГДР). Verfahren zur Herstellung vor Aluminiumsalzen aus tonerdehaltigen Rohstoffen mittels Mineralsauren / W. Singer, F. Seidel. – Оpubл. 14.02.61.

100. Сальдау, П.Я. Физико-химическое исследование природы реакций, происходящих в каолине при нагревании в пределах температур обжига фарфора (1350-1400°C) / П.Я.Сальдау, Н.А. Жирнова, Э.Л. Клибинская // *Керамика*, сборник. – 1939. -№4. –С.24-44.
101. Nyslop, J.F. The decomposition of clay by heat / J.F. Nyslop // *Trans. Brit. Ceram. Soc.* – 1944. – V.43. -№3. – P.49-51.
102. Punaki, K. Studies of the sulphuric acid process for obtaining pure alumina from its ores / K. Punaki. – Tokyo, 1950. – 165 p.
103. Михеев, В.И. Рентгенометрический определитель минералов / В.И. Михеев // М.: Недра, 1957. – 868 с.
104. Гиллер, Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний / Я.Л. Гиллер // М.: Недра, 1966. -Т.2. –С.95-153.
105. Солянокислотное разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг Республики Таджикистан / Д.Х. Мирзоев, М.М. Худойкулов, А.М. Каюмов, У.М. Мирсаидов // *Материалы семинаров «2011 год международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистан».* – Душанбе, 2011. -С.46-48.
106. Разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана минеральными кислотами / Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, Ж.А. Мисратов [и др.] // *Материалы XII Нумановских чтений.* –Душанбе, 2015. -С.74-76.
107. Оценка процесса разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана минеральными кислотами / Д.Х. Мирзоев, Ж.А. Мисратов, А.М. Каюмов [и др.] // *Материалы XII Нумановских чтений.* – Душанбе, 2015. -С.76-78.
108. Влияние температурного режима на степень извлечения глинозема из аргиллитов и каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана минеральными кислотами / Д.Х. Мирзоев, Ж.А. Мисратов, А.М. Каюмов [и др.] // *Материалы XII Нумановских чтений.* –Душанбе, 2015. -С.157-159.

109. Переработка аргиллитов месторождения Чашма-Санг соляной кислотой / Д.Х. Мирзоев, М.М. Худойкулов, М.Х. Мирзоев [и др.] // 5-я Международная научно-практическая конференция «Всемирная торговая организация развития науки, техники и образования»: Министерство промышленности и новых технологий РТ; Министерство образования и науки РТ; Таджикский технологический университет. –Душанбе, 2014. –С.14-19.
110. Азотнокислотное разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана / А.М. Каюмов, Д.Х. Мирзоев, У.А. Турсунов, А.М. Баротов // Известия АН Республики Таджикистан. -2015. - №2(159). –С.17-20.
111. Влияние продолжительности процесса и концентрации минеральных кислот на степень извлечения глинозема из алюмосиликатных руд / Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, С.М. Гафорзода, Ш.О. Аъзамов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2016. –Т.59. -№3-4. -С.146.
112. Азотнокислотное разложение аргиллитов месторождения Зидды Таджикистан / Д.Х. Мирзоев, М.М. Худойкулов, А.М. Каюмов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2012. -Т.55. -№2. - С.141-144.
113. Ляпицкий, А.А., Поспелова, Л.А., Артамонова, Е.П. // Журнал неорганической химии. -1956. -Т.1. -№4. – С.650-660.
114. Кинетика солянокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, М.Х. Мирзоев [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2012. -Т.55. -№4. -С.317-321.
115. Азотнокислотное разложение аргиллитов месторождения Зидды Таджикистана / Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, Х.Э. Бобоев, У.М. Мирсаидов // IV Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования». - Душанбе, 2010. -С.28.

116. Каюмов, А.М. Кинетика азотнокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг / А.М. Каюмов, Д.Х. Мирзоев, А.М. Баротов // Известия АН Республики Таджикистан. -2015. -№2(159). -С. 47-51.
117. 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.
118. Саракуз, Н.К. Получение коагулянта сульфата алюминия из алюминиевого сырья / Н.К. Саракуз // Химическая промышленность.–1955. -№1. – С.361-363.
119. Савчук, С.И. Непрерывный метод получения каолин-нефелинового коагулянта: автореф. дис. ... канд. техн. наук / С.И. Савчук. - М., 1953. -12 с.
120. Пат. 3240561 (США). С.С. 07 Д. А 01. Способ получения сульфата алюминия / Н. Белл, Н. Андерсен // (США): Алюминиум Компании оф Америка. – Оpubл. 05.12.1978. Бюл. №30.
121. Ткачев, К.В. Технология коагулянтов / К.В. Ткачев, А.К. Запольский, Ю.К. Кисиль. -Л.: Химия, 1978. – 184 с.
122. Запольский А.К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: свойства, получение, применение / А.К. Запольский, А.А. Баран. - Л.: Химия, 1987. – 208 с.
123. Очистка воды основными хлоридами алюминия // А.П. Шутько, В.Ф. Сороченко, Я.Б. Козлиновский [и др.]. -Киев: Техника, 1984. – 134 с.
124. Мирсаидов, У.М. Коагулянты для очистки воды из сырьевых материалов Таджикистана / У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев. -Душанбе: Дониш, 2003. – 39с.
125. Смешанные коагулянты для очистки воды из зеленых и каолиновых глин Таджикистана/ А.М. Каюмов, Д.Х. Мирзоев, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2015. -Т.58. -№4. -С.316-319.
126. Получение смешанных коагулянтов для очистки вод из зеленых и каолиновых глин Таджикистана / Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, М.С. Пула-

тов, У.М. Мирсаидов // Республиканская научно-практическая конференция «Роль молодежи в решении важнейших проблем в процессе глобализации»: Сборник статей и тезисов. - Душанбе, 2015. -С.142-146.

127. Получение коагулянтов из каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, Д.Д. Расулов, У.М. Мирсаидов // Республиканская научно-практическая конференция «Инновации – эффективный фактор связи науки с производством». - Душанбе, 2008. -С.185-187.