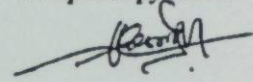


2021-22

На правах рукописи



МИСРАТОВ ЖАХОН АБДУРАХМОНОВИЧ

**КИСЛОТНЫЕ И СПЕКАТЕЛЬНЫЕ СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ
БОР- И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД ТАДЖИКИСТАНА**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Душанбе – 2020

Работа выполнена в лаборатории «Комплексная переработка минерального сырья и промышленных отходов» Государственного научного учреждения Институт химии им.В.И.Никитина Национальной академии наук Таджикистана.

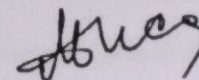
- Научный руководитель:** Мирзоев Давлатмурод Хайруллоевич – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории переработки минерального сырья и отходов Государственного научного учреждения Институт химии им.В.И.Никитина НАН Таджикистана;
- Научный консультант:** Мирсаидов Улмас – доктор химических наук, профессор, академик НАН Таджикистана, главный научный сотрудник Государственного учреждения Институт химии им.В.И.Никитина НАН Таджикистана;
- Официальные оппоненты:** Кобулиев Зайналлобидин Валиевич – доктор технических наук, профессор, член-корреспондент НАН Таджикистана, старший научный сотрудник Института водных проблем, экологии и гидроэнергетики НАН Таджикистана;
Раджабов Умарали Раджабович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой фармацевтической и токсикологической химии Таджикского государственного медицинского университета им. Абуали ибн Сино.
- Ведущая организация:** Таджикский технический университет им. академика М.С.Осимни, кафедра общей и неорганической химии.

Защита состоится «11» января 2020 г. в 09⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.03 при Государственном научном учреждении Институт химии им. В.И.Никитина НАН Таджикистана по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Государственного учреждения Институт химии им.В.И.Никитина НАН Таджикистана и на сайте: www.chemistry.tj

Автореферат разослан « 07 » 12 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук



М.Д.Исобеаев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В связи со значительным ростом потребления борных и алюминиевых соединений, выросло количество научно-исследовательских работ в данной области. Это обуславливает интерес, как к вопросам физико-химических основ и технологиям их производства, так и к новым продуктам, применение которых в большинстве случаев является эффективным.

Исследования в области физико-химических основ переработки бор- и алюмосиликатных руд развивается в нескольких направлениях: кислотная переработка руды, щелочно-содовая переработка, метод спекания и др.

В Республике Таджикистан научно-исследовательские работы в области кислотной переработки минералов - соединений бора или алюминия в течение ряда лет проводились в Государственном научном учреждении Институт химии им.В.И.Никитина Национальной академии наук Таджикистана (НАНТ), где была проведена разработка перспективных методов переработки данбуриновых руд, которые в перспективе можно успешно применять в промышленности.

Наряду с кислотными методами рассмотрены спекательно-щелочные методы, спекательный метод с хлорсодержащими реагентами.

Кроме того, внимание уделено разложению боросиликатного сырья искусственной кислотой.

В Республике Таджикистан в Государственном научном учреждении Институт химии им.В.И.Никитина НАНТ выполнены также научно-исследовательские исследования в области переработки низкокачественных алюминиевых руд: нефелиновых сиенитов, алунинов, каолиновых глин. Определены новые области применения продуктов разложения алюминиевых руд. Это производство смешанных коагулянтов, жидкого стекла, строительных материалов и др.

В общем, можно отметить, что расширение и углубление исследований в области переработки бор- и алюмосиликатных руд даёт возможность разработки новых эффективных методов переработки сырья, открывает новые возможности в области производства и применения борных и алюминиевых соединений.

Бор- и алюмосиликатные руды содержат незначительные количества оксидов B_2O_3 и Al_2O_3 , однако в их составе кроме бора и алюминия содержатся другие полезные элементы. Поэтому комплексная переработка этих руд является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является изучение кислотных и спекательных способов разложения бор- и алюмосиликатных руд минеральными кислотами, а также спекание руд с различными реагентами, изучение кинетики процессов спекания руд, а также термодинамическая оценка протекающих процессов.

Основными задачами исследования являются:

- термодинамическая оценка процессов разложения бор- и алюмосиликатных руд;
- рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ бор- и алюмосиликатных руд;
- кислотные и спекательные способы разложения боросиликатных руд;

- кислотные и спекательные способы разложения некоторых алюмосиликатных руд;
- изучение кинетики процесса спекания боросиликатных руд;
- изучение особенностей разложения бор- и алюмосиликатных руд спеканием с различными реагентами.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- установлены механизмы химических процессов протекания кислотного разложения бор- и алюмосиликатных руд;
- установлены механизмы протекания процессов спекания бор- и алюмосиликатных руд натрий- и кальцийсодержащими реагентами;
- выявлены зависимости степени извлечения полезных компонентов от концентрации кислоты, продолжительности процесса и температуры;
- разработана принципиальная технологическая схема переработки бор- и алюмосиликатных руд кислотными и спекательными методами.

Практическая значимость работы.

Результаты, полученные в данном исследовании, можно применять в процессе получения разнообразных продуктов из бор- и алюмосодержащих руд, а также использовать при разработке технологий по переработке указанных руд.

Основные положения, выносимые на защиту.

- значения полученных термодинамических характеристик разложения бор- и алюмосодержащих руд;
- результаты дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализов бор- и алюмосиликатных руд;
- результаты кислотного и спекательного разложения борного сырья Таджикистана;
- результаты кислотного и спекательного разложения низкокачественного алюминиевого сырья Таджикистана;
- результаты кинетики процесса разложения боросиликатных руд;
- разработка принципиальной технической схемы разложения бор- и алюмосодержащих руд.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 17 работ, в том числе 11 статей в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации, а также в 6 работы в материалах международных и республиканских конференций, получены 1 патента.

1. **Апробация работы.** Результаты исследования диссертационной работы докладывались и обсуждались на: XII Нумановских чтениях (Душанбе, 2015), Международной научно-практической конференции, посвященной 1150-летию учёного-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази (Душанбе, Государственное научное учреждение Институт химии АН РТ, 2015), II Международной научно-практической конференции «Роль молодых учёных в развитии науки, инноваций и технологий» (Душанбе, АН РТ, 2017) и XVIth International Conference on the thermal analysis & calorimetry in Russia (Moscow, 2020).

Вклад автора заключается в постановке задачи исследования, анализе литературного обзора по диссертации, определении методов решения поставленных задач и обработке полученных в ходе работы экспериментальных результатов.

Объем диссертации. Диссертационная работа состоит из 4 глав, введения, литературного обзора, представляет собой рукопись, изложенную на 111 страницах компьютерного набора, включает 25 таблицу, 47 рисунков, а также список литературы из 114 библиографических наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, отражена научная и практическая ее значимость.

В первой главе рассматриваются термодинамические процессы, протекающие при разложении бор- и алюмосиликатных руд минеральными кислотами, а также NaOH и хлоридом кальция. Приводятся термодинамические оценки данных процессов. Дан анализ изменения значений энергии Гиббса (ΔG_0 , кДж/моль) при различных температурах. Показано, что при более высоких температурах ΔG приобретает положительные значения, но в исследуемых областях температуры изменения энергии Гиббса являются отрицательными, что свидетельствует о возможности протекания рассматриваемых реакций.

Во второй главе приводятся результаты рентгенофазового и дифференциально-термического анализа бор- и алюмосиликатных руд Таджикистана.

В третьей главе изложены результаты исследования кислотных и спекательных способов переработки боросиликатных руд Таджикистана с натрий- и кальцийсодержащими реагентами. Изучены условия извлечения борного ангидрида из боросиликатных руд, а также исследованы кинетические параметры процесса спекания боросиликатного сырья и его концентрата с сульфатом натрия.

В четвертой главе приведены результаты исследований по разложению аргиллитов месторождения Чашма-Санг минеральными кислотами и представлена разработанная технологическая схема переработки аргиллитов азотнокислотным методом. Также изучены особенности разложения бор- и алюмосодержащих руд спеканием с CaCl_2 . Изучены физико-химические основы получения коагулянтов для очистки вод из алюмосиликатных руд Таджикистана и влияние температурного режима на степень извлечения глинозёма из указанных руд.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ БОР- И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД ТАДЖИКИСТАНА

1.1. РФА алюмосиликатных руд Таджикистана

В настоящей работе сняты РФА боросиликатных руд и нефелиновых сленитов, каолиновых глин, аргиллитов, цеолитов, алунитов и бентонитовых глин Таджикистана. Показано, что РФА даёт возможность определить минералы, которые содержатся в бор- и алюмосодержащих породах.

На рисунке 1 представлена рентгенограмма исходной аргиллитовой породы, на рисунке 2 - после предварительного обжига. Как видно из рентгенограммы, рудообразующими минералами аргиллитовой породы являются: каолинит, иллит, монтмориллонит и гематит.

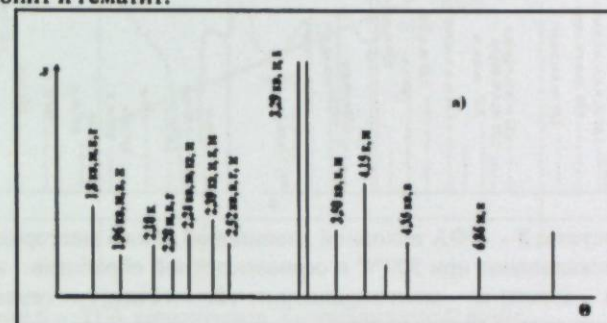


Рисунок 1 - РФА исходного аргиллита месторождения Чашма-Санг: кв – кварц; к – каолинит; и – иллит; м – монтмориллонит; г – гематит.

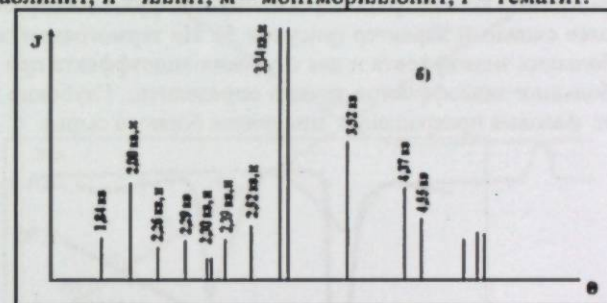


Рисунок 2 – РФА исходного аргиллита месторождения Чашма-Санг после прокаливания при температуре 500°C и сернокислотной обработки: кв – кварц; к – каолинит; и – иллит; м – монтмориллонит; г – гематит.

На рисунке 3 представлена РФА каолиновых глин месторождения Чашма-Санг до и после обжига. Показано, что их рудообразующими минералами являются кварц; каолинит; иллит; монтмориллонит; гётит; гематит; гидрослюда; гидраргиллит.

1.2. ДТА бор- и алюмосиликатных руд

Общезвестно, что ДТА – метод, заключающийся в нагревании и охлаждении объекта с определённой скоростью для измерения эндо- и экзотермических переходов в зависимости от температуры.

Нами изучены ДТА некоторых бор- и алюмосиликатных руд с целью выявления фазовых переходов и термических превращений минералов.

На рисунке 4 приведена термограмма исходной боросиликатной руды с содержанием B_2O_3 , 10,4%. Учитывая скорость нагрева 7°C/мин, при снятии термо-

граммы зафиксированы основные эффекты сырья при 780 и 950°C, которые, по-видимому, связаны с превращением кальцита.

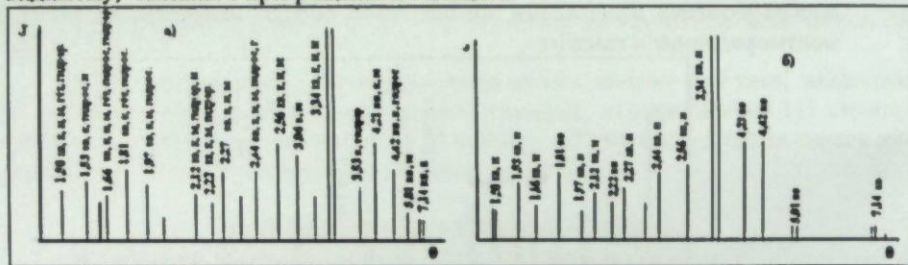


Рисунок 3 - РФА исходной каолиновой глины месторождения Зидды (а) и после прокалывания при 500°C и сернокислотной обработки: кв - кварц; к - каолинит; и - иллит; м - монтмориллонит; гёт - гётит; г - гематит; гидрос. - гидрослюда; гидрар. - гидраргиллит.

Термограмма концентрата боросиликатной руды (содержание B_2O_3 - 17.1%) имеет более сложный характер (рисунок 5). На термограмме зафиксированы четыре небольших эндозффекта и два глубоких эндозффекта при 735 и 930°C. Природу небольших эндозффектов трудно определить. Глубокие эндозффекты показывают фазовые превращения минералов борного сырья.

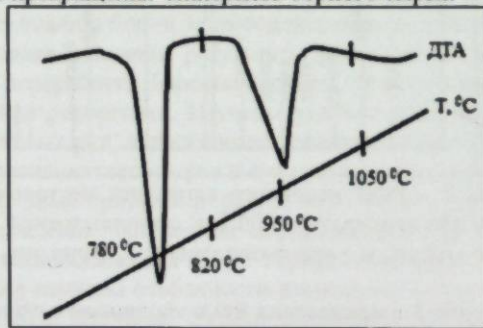


Рисунок 4 - ДТА исходной боросиликатной руды.

На рисунке 6 представлена термограмма исходного аргиллита месторождения Чашма-Санг Таджикистана, где имеются эндозффект при 600°C и экзозффект при 950°C. Эндозффект указывает на разложение аргиллита и перестройку структуры аргиллита.

Полученные данные по термическому анализу показывают, что при средней скорости нагрева 7°C/мин фиксируются основные эффекты бор- и алюмосиликатных руд. Распад концентрата борного сырья имеет более сложный характер, что связано, по-видимому, с содержанием B_2O_3 и его взаимодействием с другими минералами. Среди алюмосиликатных руд наиболее сложный характер распада имеют нефелиновые сиениты.

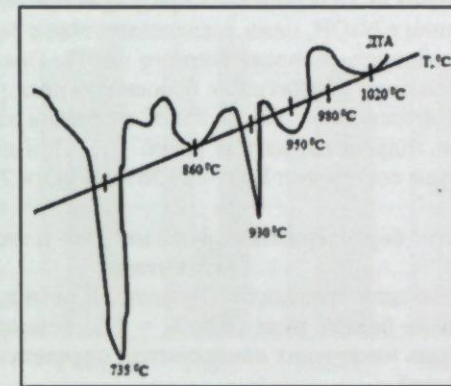


Рисунок 5 - ДТА концентрата боросиликатной руды.

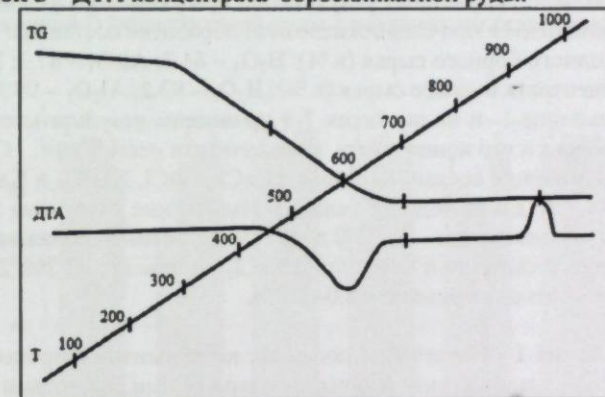


Рисунок 6 - Термограмма исходного аргиллита месторождения Чашма-Санг.

Полученные результаты показывают, что метод ДТА может быть эффективен при выборе режимов спекания сырья с другими реагентами.

2. СПЕКАТЕЛЬНЫЕ СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД

2.1. Переработка боросиликатной руды методом спекания

Изучен процесс разложения исходной борсодержащей руды при совместном спекании с NaOH и рекомендованы следующие оптимальные параметры спекания: спекание руды при температуре 800°C в течение 1 часа, массовое соотношение гидроксид натрия : сырьё = 2:1. При таких условиях достигаются следующие значения извлечения ценных продуктов из руды (в %): B_2O_3 - 68.1; Al_2O_3 - 63.5.

Для сравнения выхода полезных продуктов при разложении боросиликатного сырья спеканием с NaOH, нами исследовано также разложение предварительно обожжённого исходного боросиликатного сырья. Показано, что оптимальными параметрами спекания обожжённых боросиликатных руд являются следующие: спекание при температуре от 800 до 850°C в течение одного часа, массовое соотношение руды и гидроксида натрия равно 1:1. При данных условиях спекания степень извлечения составляет: V_2O_5 – 79.58%, Al_2O_3 – 73.43%.

2.2. Спекание боросодержащих руд с натрий- и кальцийсодержащими реагентами

Процесс спекания проводили в муфельной печи в течение 60 мин при соотношении реагентов борная руда : $CaCl_2$ = 1:2. Температура обжига составляла 850-950°C. Степень извлечения компонентов определяли путём разложения спека соляной кислотой.

Исходя из полученных результатов, при указанных условиях степень извлечения компонентов при солянокислотной обработке составила:

- для исходного борного сырья (в %): V_2O_5 – 84.3; Al_2O_3 – 87.3; Fe_2O_3 – 94.1;
 - для концентрата борного сырья (в %): V_2O_5 – 93.2; Al_2O_3 – 95.3; Fe_2O_3 – 88.6.

В таблице 1 и на рисунках 7-8 приведены результаты спекания исходного борного сырья и его концентрата с различными реагентами. Степень извлечения борного ангидрида спеканием сырья с $CaCl_2$, NaCl, $NaNO_3$ и Na_2SO_4 составляла от 78.2 до 84.3% (для исходного сырья). Извлечение глинозёма колеблется от 84.3 до 90% и оксида железа – от 80.0 до 94.1%. Степень извлечения V_2O_5 для концентрата борного сырья при спекании с $CaCl_2$ составляет 93.2%. Для остальных реагентов колеблется в пределах 68.0-92.1%.

Таблица 1 - Извлечение полезных компонентов в процессе спекания боросиликатной руды с натрий- и кальцийсодержащими реагентами

Извлечение компонентов, %	Реагенты					
	$CaCl_2$	$CaCO_3$ $NaCO_3$	NaCl	$NaNO_3$	Na_2CO_3	Na_2SO_4
Исходная боросиликатная руда						
V_2O_5	84.3	-	82.1	78.2	-	82.0
Al_2O_3	87.3	-	28.7	84.3	-	90.0
Fe_2O_3	94.1	-	91.7	82.4	-	80.0
Концентрат боросиликатной руды						
V_2O_5	93.2	68.0	91.1	91.0	82.0	92.1
Al_2O_3	95.3	88.0	94.0	96.0	78.0	96.3
Fe_2O_3	88.6	91.0	98.0	94.0	91.0	95.4

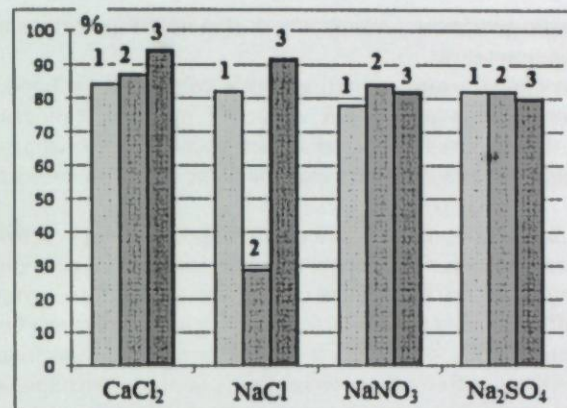


Рисунок 7 – Степень извлечения оксидов V_2O_5 (1), Al_2O_3 (2) и Fe_2O_3 (3) при спекании исходной боросиликатной руды с различными реагентами.

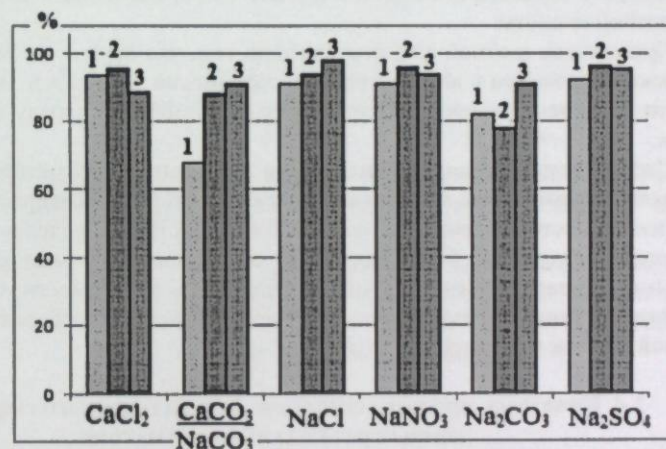


Рисунок 8 – Степень извлечения оксидов V_2O_5 (1), Al_2O_3 (2) и Fe_2O_3 (3) при спекании концентрата боросиликатной руды с различными реагентами.

Извлечение глинозёма при спекании с кальций- и натрийсодержащими реагентами составило от 78.0 до 96.3%. Максимальное извлечение оксида железа наблюдается при спекании с сульфатом натрия.

Таким образом, проведённые исследования по спеканию борного сырья с различными реагентами позволили найти оптимальные условия выделения полезных компонентов. Изучено влияние различных реагентов в процессе спекания с борным сырьём. Опыты показали, что для спекания боросиликатных руд наиболее перспективным является хлорид кальция. Этот реагент является доступным и

сравнительно дешёвым компонентом. Для некоторых производств CaCl_2 является отходом производства.

Полученные компоненты, которые содержатся в боросиликатной руде, широко используют в различных отраслях промышленности. Поэтому при комплексной переработке боросиликатной руды можно параллельно с другими полезными продуктами получать оксиды бора, алюминия и железа.

2.3. Извлечение борного ангидрида из боросиликатных руд

Изучено разложение борного сырья минеральными кислотами (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) при различных условиях с выделением борного ангидрида.

Для исследования были выбраны образцы исходного боросиликатного сырья с содержанием $\text{B}_2\text{O}_3 \approx 10$ мас% и концентрата – с содержанием $\text{B}_2\text{O}_3 \approx 17$ мас%.

Отмечается, что степени извлечения борного ангидрида из исходного боросодержащего сырья без использования предварительного обжига в зависимости от температуры низкие и составляют 8-10 мас%. Лучшие результаты извлечения борного ангидрида из состава сырья отмечаются при применении предварительно обожжённого концентрата боросиликатной руды, особенно в случае использования азотной кислоты.

Применение азотной кислоты выгодно тем, что другие полезные компоненты также получают в виде нитратных соединений – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, KNO_3 и др. Эти соединения имеют широкий спектр применения наряду с борным ангидридом.

Следовательно, с использованием физико-химических методов исследования определены химические и минералогические составы боросодержащего сырья Ак-Архарского месторождения Республики Таджикистан. Определены рациональные параметры разложения боросодержащего сырья минеральными кислотами с различными содержаниями борного ангидрида в зависимости от температуры. Определены условия разложения исходной и концентрата боросиликатной руды соляной, серной и азотной кислотами.

2.4. Кинетика процесса спекания боросиликатного сырья и его концентрата с сульфатом натрия

Изучена кинетика процесса совместного спекания исходного боросиликатного сырья, а также концентрата руды с сульфатом натрия, определены механизмы протекающих реакций и установлены кинетические параметры процесса термохимического разложения сырья.

Боросиликатную руду смешивали с безводным сульфатом натрия в массовых соотношениях 1:2, полученную смесь прокачивали при температуре 600-950°C в течение 1 часа. Полученный спёк измельчали, затем обрабатывали раствором серной кислоты (20%) при 90°C.

Кинетические процессы спекания боросиликатной руды с реагентом сульфатом натрия были изучены в температурном интервале 600-950°C, продолжительность спекания составляла 10-60 минут. Результаты приведены на рисунке 9, на котором видно, что степень извлечения оксида бора из боросиликатного сырья

значительно возрастает при увеличении продолжительности процесса спекания и температуры спекания (рисунок 9а). Максимальное извлечение B_2O_3 отмечено при спекании в течение одного часа.

На графике зависимости $\lg 1/1-\alpha$ от времени (рисунок 9б) полученные прямые имеют отрицательный наклон, равный $K/2,303$. Величину кажущейся энергии активации (E) и предэкспоненциальный множитель (K_0) определяли графическим методом с использованием уравнения Аррениуса.

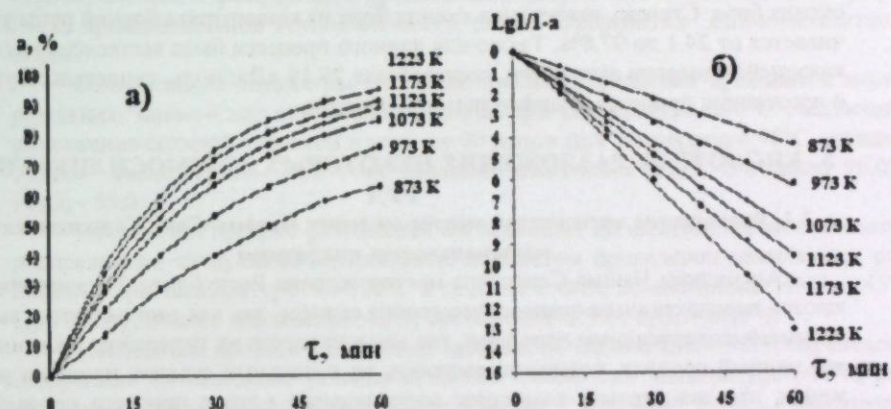


Рисунок 9 - Зависимость степени извлечения оксида бора от времени (а) и $\lg 1/1-\alpha$ от времени (б) при спекании исходного сырья с сульфатом натрия.

Для более точного нахождения областей прохождения изучаемого спекательного процесса, а также для расчёта энергии активации данного процесса был построен график зависимости логарифма средних значений констант скоростей реакции от абсолютной обратной температуры (рисунок 10).

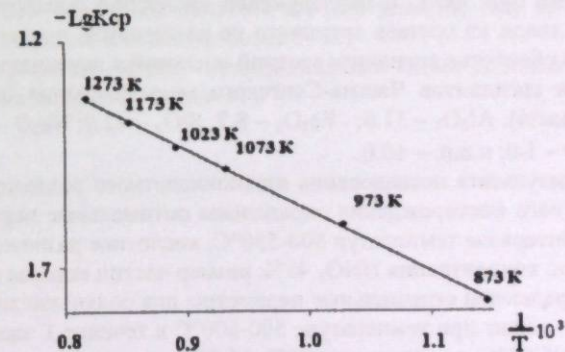


Рисунок 10 - Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры при спекании исходной боросиликатной руды с сульфатом натрия.

На рисунке 10 видно, что экспериментальные точки располагаются практически вплотную к прямой линии Аррениуса, по наклону которой нами было рассчитано численное значение кажущейся энергии активации, которое составило 26,4 кДж/моль. Данное значение показывает, что процесс протекает в диффузионной области.

Также были исследованы кинетические параметры для процесса спекания концентрата борной руды с сульфатом натрия. Полученный спёк затем разлагали серной кислотой в течение 15-60 минут при температуре 600-850°C с получением оксида бора. Степень извлечения оксида бора из концентрата борной руды увеличивается от 24,1 до 97,8%. Также для данного процесса была вычислена величина кажущейся энергии активации, составившая 29,19 кДж/моль, свидетельствующая о протекании процесса в диффузионной области.

3. КИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД

3.1. Разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана минеральными кислотами

Аргиллиты Чашма-Сангского месторождения Республики Таджикистан являются перспективным алюмосодержащим сырьём, так как они являются высококремнезёмсодержащими породами, так как в процессе их переработки кремнезём, как ценный продукт, возможно выделять на начальных стадиях процесса разложения, что значительно сокращает материальные потоки процесса переработки аргиллитов.

Изучено разложение аргиллитов следующими минеральными кислотами: азотной, серной и соляной.

Минералогический состав исходных аргиллитов Чашма-Сангского месторождения, по данным РФА, представлен минералами: каолинитом, гематитом, кварцем, монтмориллонитом.

В процессе исследования также были сняты рентгенограммы аргиллита после обжига при 500°C и последующей кислотной обработки, и отмечается, что минерал кварц из состава аргиллита не разлагается, а другие минералы разлагаются при обработке аргиллита азотной кислотой с переходом в раствор.

Для аргиллитов Чашма-Сангского месторождения определён химический состав (мас%): Al_2O_3 – 31,6; Fe_2O_3 – 8,7; SiO_2 – 42,9; Na_2O – 0,1; K_2O – 3,0; CaO – 1,0; MgO – 1,0; п.п.п. – 10,0.

В результате исследования азотнокислотного разложения аргиллитов Чашма-Сангского месторождения определены оптимальные параметры: обжиг аргиллитов в интервале температур 500-550°C; кислотное разложение при 98°C в течение 1 часа; концентрация HNO_3 45%; размер частиц породы не более 0,1 мм.

Определены оптимальные параметры для солянокислотного разложения аргиллитов: обжиг при температуре 500-600°C в течение 1 часа, кислотное разложение при 95-98°C, концентрация HCl 15-20% и размер частиц 0,1 мм.

Для сернокислотного разложения аргиллитов определены следующие оптимальные параметры проведения процесса: обжиг при температуре 500-600°C;

кислотное разложение при 90-98°C в течение 1 часа, концентрация серной кислоты от 40 до 60% и размер частиц аргиллита не более 0,1 мм.

3.2. Оценка процесса разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана минеральными кислотами

В диссертационной работе дана оценка процесса разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг основными минеральными кислотами - соляной, серной, азотной и фосфорной и представлены результаты исследования по разработке принципиальной технологической схемы переработки алюмосиликатного сырья.

Оптимальные параметры солянокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг при обжиге породы при температуре 600°C следующие: разложение соляной кислотой в течение 90 минут при температуре 98°C, концентрация кислоты 20%. При этих условиях извлечение Al_2O_3 составило 96,0%, Fe_2O_3 - 55,0.

Исследован процесс разложения обожжённых аргиллитов азотной кислотой и определены следующие оптимальные параметры проведения разложения: разложение при температуре 90-100°C в течение 1 часа, концентрация HNO_3 - 45%. При этих условиях извлечение Al_2O_3 составило 97,0%, Fe_2O_3 - 66,5%.

Исследован процесс разложения аргиллитов серной кислотой и определены следующие оптимальные условия процесса: обжиг при температуре 600°C, разложение после обжига при температуре 95-100°C в течение 1 часа, концентрация H_2SO_4 - 40-60%. При этих условиях извлечение Al_2O_3 составило 95,0%, Fe_2O_3 - 63,0%.

Исследован также процесс разложения аргиллитов фосфорной кислотой и определены оптимальные параметры процесса: разложение при температуре 98°C в течение 1 часа; концентрация фосфорной кислоты 30%. При этих условиях извлечение Al_2O_3 составило 92,0%, Fe_2O_3 - 48,0%.

Таким образом, наиболее оптимальной для процессов разложения аргиллитов минеральными кислотами является азотная кислота, при её использовании выход оксида алюминия составляет более 97%.

Также разработана общая принципиальная схема разложения аргиллитов минеральными кислотами (рисунок 11).

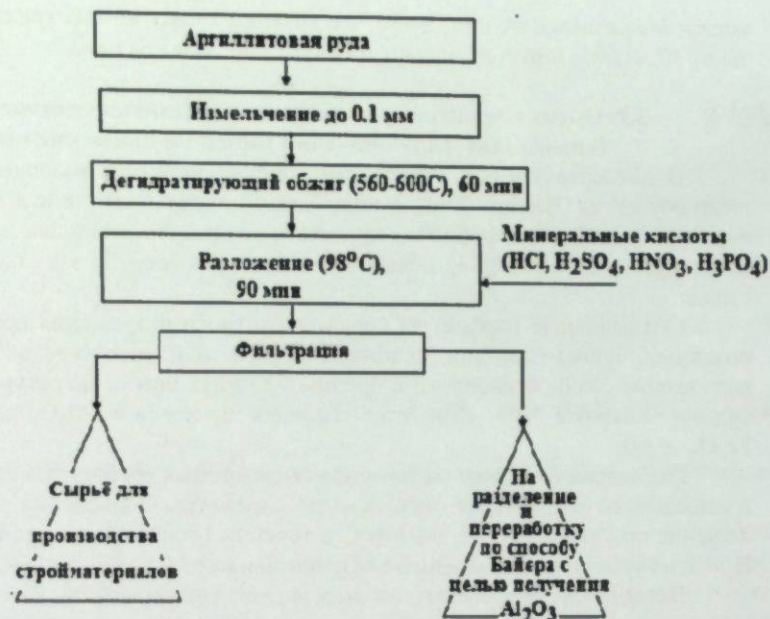


Рисунок 11 - Принципиальная технологическая схема переработки аргиллитов месторождения Чашма-Санг минеральными кислотами.

3.3. Разработка принципиальной технологической схемы переработки аргиллитов месторождения Зидды азотнокислотным методом

Аргиллиты Зиддинского месторождения имеют следующий химический состав, представленный в таблице 2.

Таблица 2 - Химический состав аргиллитов месторождения Зидды

Компоненты	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	П.п.п
Мас%	19,75	4,99	60,0	0,1	1,2	1,0	1,0	10,0

Их минералогический состав следующий: кварц, каолинит, иллит, гематит и другие минералы.

Для азотнокислотного разложения аргиллитов Зиддинского месторождения определены следующие оптимальные параметры процесса: обжиг при температуре 500-600°C; кислотное разложение при температуре 95-98°C в течение 1 часа, концентрация HNO₃ 40%, размер частиц аргиллита 0.1 мм.

После проведения исследований на основании полученных данных разработана принципиальная технологическая схема по получению ценных компонентов, в том числе нитратов железа и алюминия (рисунок 12).

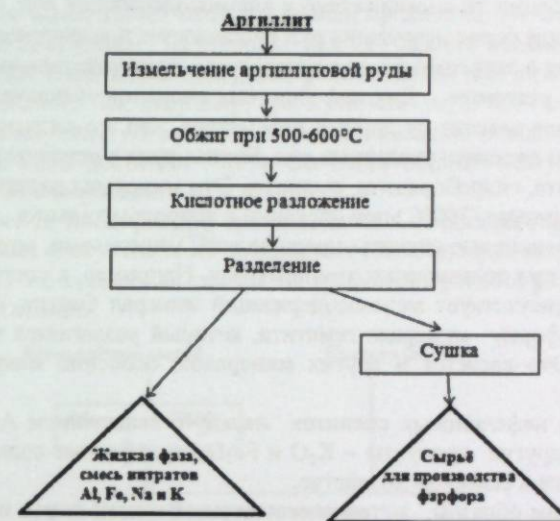


Рисунок 12 - Принципиальная технологическая схема переработки аргиллита месторождения Зидды азотнокислотным способом.

Данная технологическая схема состоит из следующих основных стадий: дробление аргиллита до размеров частиц 0.1 мм и менее; дегидратирующий обжиг в течение 1 ч при 500-600°C; разложение аргиллита азотной кислотой при 95-100°C в течение 1 ч; фильтрация.

При разложении аргиллитов азотной кислотой в раствор извлекаются нитраты железа, алюминия, калия и натрия. Осадок представлен в основном оксидом кремния.

4. ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РАЗЛОЖЕНИЯ БОР- И АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ РУД СПЕКАНИЕМ С CaCl₂

Как известно, для активации процесса переработки сырья необходимо спекание сырья с различными минеральными солями. Активаторами, которые способствуют разрушению внутренних конституций упорных минералов, наиболее часто используются хлориды и фториды натрия и кальция.

Нами изучены особенности спекания бор- и алюмосодержащих руд с CaCl₂.

Для исследования выбраны нефелиновые сиениты месторождения Турпи и борная руда месторождения Ак-Архар. Химический состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи следующий (в %): Al₂O₃ - 22,4; Fe₂O₃ - 6,4; Na₂O - 6,5; K₂O - 6,6; CaO - 2,5; SiO₂ - 53,0; п.п.п. - 2,6.

Найдены оптимальные условия процесса спекания нефелиновых сиенитов с CaCl₂: спекание при температуре 950°C в течение 1 часа, массовое соотношение нефелинового сиенита и хлорида кальция равно 1:2.

Особенности спекания бор- и алюмосодержащих руд с CaCl_2 состоят в следующем: для боросодержащих руд наблюдается постепенное увеличение степени извлечения в зависимости от температуры, продолжительности процесса и соотношения реагентов. Для нефелиновых сиенитов извлечение полезных компонентов мало зависит от данных параметров, что, по-видимому, объясняется минеральным составом указанных руд. Борная руда в основном состоит из данбурита, датолита, гидроборацита, аксинита. Эти минералы разлагаются при более низкой температуре (300°C) при спекании с хлоридом кальция.

Нефелиновые сиениты представлены минералами, которые способны к разложению при повышенных температурах. Например, в составе нефелиновых сиенитов присутствует железосодержащий минерал биотит, при спекании переходящий в форму минерала гематита, который разлагается при температуре $700-900^\circ\text{C}$. Это касается и других минералов, особенно микроклина, ортоклаза и нефелина.

Для нефелиновых сиенитов наряду с выделением Al_2O_3 важное значение имеют и другие продукты – K_2O и Fe_2O_3 , сульфатные соли которых широко используются в сельском хозяйстве.

Таким образом, метод спекания для борного сырья и нефелиновых сиенитов является наиболее рациональным методом, так как использует наиболее доступный реагент CaCl_2 с высоким выходом полезных продуктов.

5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОАГУЛЯНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД ИЗ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД ТАДЖИКИСТАНА

В настоящем подразделе представлены результаты получения смешанных коагулянтов из нефелиновых сиенитов месторождения Турпи и каолиновых глин месторождения Миёнаду и изучение их коагулирующих свойств.

При очистке воды хорошие результаты показало использование смешанных коагулянтов, которые представляют собой комплекс солей железа и алюминия (АЖК).

При изучении разложения нефелиновых сиенитов определено, что процесс их разложения начинается уже при 20°C . Нефелиновые сиениты разлагали в течение 2 часов 20% HCl . Извлечение компонентов из состава сырья в раствор с увеличением температуры увеличивается, составляя при 98°C (в %): K_2O – 40.0; Al_2O_3 – 51.0; Fe_2O_3 – 99.0.

Для необожжённых каолиновых глин месторождения Миёнаду степени извлечения при обработке 20% HCl в течение 2 часов следующие: для Al_2O_3 – 10-14%, для Fe_2O_3 – от 69.3 до 85.4%. Для предварительно обожжённых каолиновых глин при температуре 600°C отмечается, что при концентрации HCl , равной 20%, в течение 60 минут в раствор переходит 60.8% Al_2O_3 и 84.5% Fe_2O_3 .

В результате исследований был получен смешанный алюможелезный коагулянт в виде раствора жёлто-бурого цвета, активными компонентами которого являются в основном соединения, содержащие железо, алюминий и кремний. Полученный коагулянт проявляет свои коагулирующие свойства при высоких зна-

чениях мутности воды, кроме того, его можно применять для очистки питьевой воды, так как он не оказывает на здоровье людей вредного влияния.

Полученный смешанный коагулянт рекомендован для исходных вод с повышенной мутностью. Так, например, при мутности воды 3367 мг/л достаточной является доза коагулянта 40 мг/л (по оксидам алюминия и железа), при которой эффект очистки воды достигает 97.5%. Он также хорошо коагулирует тяжёлые металлы, снижает содержание в воде ионов.

На рисунке 13 представлена принципиальная технологическая схема получения смешанных коагулянтов из каолиновых глин, которая отличается простотой и состоит из 5-6 процессов, так как не требуется процесса разделения хлоридов железа и алюминия.



Рисунок 13 - Принципиальная технологическая схема получения смешанного коагулянта из каолиновых глин.

Полученный коагулянт, представляющий собой смесь хлоридов железа и алюминия, прошёл испытания на коагулирующую способность в РО «Таджикводоканал». По внешнему виду алюможелезосодержащий коагулянт (АЖК) представляет собой раствор жёлто-оранжево-бурого цвета, кроме того, в его составе, кроме железа и алюминия, в качестве коагулирующего агента также присутствует активная форма кремнезёма.

Для алюможелезосодержащего коагулянта были изучены такие физико-химические свойства, как: pH – 3-4; плотность 1.05-1.15 г/см³; вязкость 0.4-1.2 спз; содержание: Al_2O_3 – 60-130 г/л; Fe_2O_3 – 45-80 г/л; SiO_2 – 16-35 г/л; CaCl_2 – 0.66-1.02 г/л; NaCl – 0.02-0.09 г/л; KCl – 0.01-0.04 г/л.

Испытания АЖК были проведены для очистки сточных вод ПО «Таджик-текстиль», Турсунзадевского фарфорового завода, Такобского плавиково-шпатового комбината и АО «Кухандиз». Испытания показали высокую эффективность АЖК, что позволит заменить импортируемые из-за рубежа коагулянты.

Таким образом, получение смешанных коагулянтов из местных сырьевых ресурсов представляется перспективным и вполне может быть внедрено при наличии соляной кислоты в республике.

ВЫВОДЫ

1. Дан анализ термодинамических характеристик процесса разложения бор- и алюмосиликатных руд Таджикистана окислительными и спекательными способами.
2. Исследованы физико-химические свойства исходных бор- и алюмосиликатных руд Таджикистана дифференциально-термическим и рентгенофазовым анализами. Изучены особенности разложения бор- и алюмосодержащих минералов при термическом разложении.
3. Найден оптимальные условия разложения борного сырья методом спекания с натрий- и кальцийсодержащими реагентами и изучены кинетические процессы спекания боросиликатного сырья и его концентрата с сульфатом натрия.
4. Кинетические параметры для процесса спекания исходной борной руды с сульфатом натрия показывают, что процесс протекает в диффузионной области с значением энергии активации 26,4 кДж/моль. Кинетические параметры для процесса спекания с концентратом борной руды с Na_2SO_4 показали, что процесс также протекает в диффузионной области со значением энергии активации 29,19 кДж/моль.
5. Найден оптимальные условия кислотного разложения алюмосиликатных руд минеральными кислотами и разработана принципиальная технологическая схема переработки алюмосиликатных руд (аргиллитов) кислотным способом.
6. Изучены особенности разложения бор- и алюмосодержащих руд спеканием с хлоридом кальция и показаны преимущества CaCl_2 , как эффективного реагента при спекании.
7. Найден физико-химические основы получения смешанных коагулянтов для очистки вод из алюмосиликатных руд и показана высокая эффективность коагулянта на основе AlCl_3 и FeCl_3 .

Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях:
Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан:

1. Mirzoev, D.Kh. Physico-chemical basis of sulfuric acid decomposition of Tajikistan aluminosilicate ores / Sh.D. Otaev, S.B. Muhamedova, Zh.A. Misratov, U. Mirsaidov // Журнал «Applied solid state chemistry». -2019. -№4(9). -P.20-24.

2. Мирсаидов, У.М. Извлечение борного ангидрида из боросиликатных руд / У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов, Ж.А. Мисратов, З.Т. Якубов // Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2015. -№2. –С.21-24.
3. Мирзоев, Д.Х. Влияние температурного режима на степень извлечения глинозема из алюмосиликатных руд Таджикистана / Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, С.М. Гафорзода, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // ДАН РТ. – 2015. – Т.58. -№12. –С.1124-1127.
4. Назаров, Ф.А. Сравнительная оценка разложения боросиликатных руд кислотами и щелочью / Ф.А. Назаров, А.С. Курбонов, Ш.Б. Назаров, Ж.А. Мисратов, Г.У. Бахридина // Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2016. -№4. –С.71-76.
5. Курбонов, А.С. Изучение особенностей разложения бор- и алюмосиликатных руд минеральными кислотами / А.С. Курбонов, Д.Х. Мирзоев, Ш.Б. Назаров, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2017. -№1. –С.84-87.
6. Назаров, Ш.Б. Изучение особенности разложения бор- и алюмосиликатных руд спеканием с CaCl_2 / Ш.Б. Назаров, А.М. Баротов, А.С. Курбонов, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук – 2017. -№2. –С.95-100.
7. Назаров, Ф.А. Переработка боросиликатной руды методом спекания / Ф.А. Назаров, А.С. Курбонов, А.М. Баротов, Ш.Б. Назаров, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // ДАН РТ. -2017. - Т.60. - №7-8. -С.329-333.
8. Тагоев, М.М. Кинетика процесса спекания боросиликатного сырья и его концентрата с сульфатом натрия / М.М. Тагоев, Ш.Б. Назаров, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук – 2018. - №2. –С.86-90.
9. Назаров, Ш.Б. Физико-химические основы получения коагулянтов для очистки алюмосиликатных руд Таджикистана / Х.Э. Бобоев, А.Ш. Ахмадов, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // Известия АН РТ, Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2018. -№3(172). –С.74-79.
10. Давлатов, Д.О. Технология совместной переработки нефелиновых сиенитов и данбуритов Ак-Архарского месторождения Таджикистана методом спекания / Ш.Б. Назаров, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -2018. -№4(173). –С.101-103.
11. Курбонов, А.С. Солянокислотное разложение спека, полученного после совместного спекания исходной боросиликатной руды и её концентрата с хлористым натрием / А.М. Баротов, Ж.А. Мисратов, Ф.А. Назаров, У.М. Мирсаидов // ДАН РТ, 2018. –Т.61. -№2. – С.167-171.

Статьи, опубликованные в материалах конференций:

12. Mirsaidov U.M. Thermal stability of boron- and aluminosilicate ores of Tajikistan / Zh.A. Misratov, A.S. Kurbonov // XVIth International Conference on the thermal analysis & calorimetry in Russia. – Moscow, 2020. – p.140.

13. Мирзоев, Д.Х. Разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана минеральными кислотами / Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, Ж.А. Мисратов, У.А. Турсунов, Г.У. Бахридинова, У.М. Мирсаидов // Материалы XII Нумановских чтений. – Душанбе, 2015. –С.74-76.
14. Мирзоев, Д.Х. Оценка процесса разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана минеральными кислотами / Д.Х. Мирзоев, Ж.А. Мисратов, А.М. Каюмов, Ш.О. Азамов, У.М. Мирсаидов // Там же. –С.76-78.
15. Мирзоев, Д.Х. Разработка принципиальной технологической схемы переработки аргиллитов месторождения Зидды азотнокислотным методом / Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // Там же. –С. 78-80.
16. Мирзоев, Д.Х. Влияние температурного режима на степень извлечения глинозема из аргиллитов и каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана / Д.Х. Мирзоев, Ж.А. Мисратов, Ш.О. Азамов, А.М. Каюмов, У.М. Мирсаидов // Там же. – С.157-160.
17. Якубов, З.Т. Оценка разложения боросиликатных руд различными кислотами / З.Т. Якубов, Ф.А. Назаров, Ж.А. Мисратов, Д.Н. Худоёров, А.С. Курбонов // Материалы II Международной научно-практической конференции «Роль молодых учёных в развитии науки, инноваций и технологий». -Душанбе, АН РТ, 2017. – С.72-74.

Патенты и изобретения:

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

