АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ.В.И.НИКИТИНА
АГЕНТСТВО ПО ЯДЕРНОЙ И РАДИАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

**У.М.МИРСАИДОВ, Д.Х.МИРЗОЕВ, Х.Э.БОБОЕВ**

# КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА АРГИЛЛИТОВ И КАОЛИНОВЫХ ГЛИН ТАДЖИКИСТАНА

**Душанбе-2016**
**Изд-во «Дониш»**

**Посвящается 25-летию**
**Независимости**
**Республики Таджикистан**

УДК 546.273÷521.633
ББК 35.20 (2 тадж.)
М - 63

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

В книге систематизированы физико-химические и технологические основы переработки низкокачественных алюмосодержащих руд – аргиллитов и каолиновых глин месторождений Чашма-Санг и Зидды Таджикистана. Описано разложение алюмосодержащих руд месторождений Чашма-Санг и Зидды минеральными кислотами и газообразным хлором.

Найдены оптимальные условия проведения процессов разложения. Предложены принципиальные технологические схемы переработки аргиллитов и каолиновых глин кислотным и хлорным способами.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников научно-исследовательских и проектных институтов, занимающихся вопросами технологии выделения глинозема. Книга полезна аспирантам и студентам химико-технологических специальностей.

Коркарди комплексии гилњои аргилитї ва каолинии Тољикистон. - У.М.Мирсаидов, Д.Х.Мирзоев, Х.Э.Бобоев. – Душанбе: Дониш, 2016. 92 с.

Дар китоб асосњои физикї - химиявї ва технологии асосњои коркарди сифати пасти маъданњои алюминийдор – гилњои аргиллитї ва каолинии кони Чашма-Санг ва Зиддии Тоҷикистон оварда шудааст. Таљзияи маъданњои алюминийдори Чашма-Санг ва Зидди бо кислотањои маъданї ва хлори газмонанд тасвир ефтааст.

Шароити муносиби гузаронидани равандҳои таљзия ёфта шудаанд. Накшањои асосии технологии коркарди гилњои

аргиллитї ва каолинї бо усулњои кислотавї ва хлорї пешниҳод карда шудааст.

Китоб барои кормандони илмї ва муҳандисон-техникњои институтњои илмї-тадќиќотї ва лоиҳакашї, ки бо масъалаҳои технологияи људо намудани гилхок сару кор доранд, пешбинӣ шудааст

Китоби барои аспирантон ва донишҷӯёни ихисоси химияи технологї муфид аст.

Complex processing of argillite and kaolinite clays of Tajikistan. – U.M. Mirsaidov, D.H. Mirzoev, H.E. Boboev. – Dushanbe: Donish, 2016. 92 p.

Physical and chemical manufacturing fundamentals for low-grade aluminum-containing ores – argillites and kaolin clays of Chashma-Sang and Ziddi deposits in Tajikistan are systematized in the book. Aluminum-containing ores decomposition of Chashma-Sang and Ziddi deposits by mineral acids and gaseous chlorine are described.

Optimal conditions for carrying out processes and decomposition are revealed. Basic manufacturing diagrams for argillites and kaolin clays reprocessing by acid and chlorine methods are proposed.

The book is intended for scientific, engineering and technical staff from R&D and design institutes, dealing with argil extraction technology problems. It may also be useful for students in chemical and technological universities and post-graduate students.

© Мирсаидов У.М., Мирзоев Д.Х., Бобоев Х.Э. – 2016.
ISBN-978-99975-44-49-0

Ответственный редактор: Х.Сафиев
Рецензент: М.С.Пулатов
Компьютерная верстка: Е.Ю.Малышева

***Книга печатается по решению Редакционно-издательского совета Академии наук Республики Таджикистан №01 от 09.02.2016 г.***

## СОДЕРЖАНИЕ


| | Стр. |
|---|---|
| **ВВЕДЕНИЕ**…… | **6** |
| **ГЛАВА 1. ПЕРЕРАБОТКА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД – АРГИЛЛИТОВ И КАОЛИНОВЫХ ГЛИН КИСЛОТНЫМИ МЕТОДАМИ**…… | **9** |
| 1.1. Методы переработки низкокачественных алюмосиликатных руд……. | **9** |
| 1.2. Краткая характеристика каолиновых глин и аргиллитов……. | **11** |
| 1.3. Рентгенофазовый анализ (РФА) аргиллитов (Зидды) и каолиновых глин (Чашма-Санг)……... | **18** |
| 1.4. Сернокислотное разложение аргиллитов и каолиновых глин…….. | **20** |
| 1.5. Солянокислотное разложение аргиллитов…… | **25** |
| 1.6. Кинетика солянокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг…….. | **30** |
| 1.7. Кислотное разложение каолиновых глин месторождения Зидды……. | **34** |
| *1.7.1. Солянокислотное разложение каолиновых глин и сиаллитов*..... | **34** |
| *1.7.2. Солянокислотное разложение предварительно обожженных каолиновых глин и сиаллитов*……. | **37** |
| *1.7.3. Сернокислотное разложение сиаллитов*…….. | **38** |
| *1.7.4. Изучение кинетики солянокислотного разложения сиаллитов*…… | **39** |
| *1.7.5. Термообработка и солянокислотное разложение каолинсодержащего сырья*…….. | **40** |
| 1.8. Азотнокислотное разложение каолиновых глин месторождения Чашма-Санг и аргиллитов месторождения Зидды и Чашма-Санг…… | **43** |
| *1.8.1. Разложение каолиновых глин месторождения Чашма-Санг азотной кислотой*…… | **43** |
| *1.8.2. Азотнокислотное разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана*…….. | **45** |
| *1.8.3. Кинетика азотнокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг*……. | **49** |
| 1.9. Азотнокислотное разложение аргиллитов | |

месторождения Зидды Республики Таджикистан…… **52**
1.10. Изучение коагулирующей способности алюможелезосодержащих растворов, полученных при кислотном разложении сиаллитов……. **56**
**ГЛАВА 2. ХЛОРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД**…….. **57**
2.1. Хлорирование аргиллитов месторождения Зидды…… **61**
2.2. Хлорирование аргиллитов месторождения Чашма-Санг……. **61**
**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**…….. **68**
**ЛИТЕРАТУРА**……. **83**

# ВВЕДЕНИЕ

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

Как известно, глинозём в основном получают по методу Байера.

Способ Байера – это гидрохимический способ получения глинозёма из бокситов. Этот способ был открыт в России Карлом Ивановичем Байером в 1895-1898 гг. Большой вклад в разработку способа, особенно для выщелачивания бокситов диаспор-бемитового типа, внесли учёные Д.П.Манойлов, Ф.Н.Строков, Ф.Ф.Вольф, И.С.Липеев, С.И.Кузнецов и др. В настоящее время более 95% глинозёма получают способом Байера.

Суть способа Байера состоит в выщелачивании предварительно измельчённого боксита щелочно-алюминатным раствором и дальнейшем выделении из раствора гидроксида алюминия. Алюминийсодержащие минералы взаимодействуют с раствором каустической щелочи (NaOH), в результате чего алюминий переходит в раствор в виде алюмината натрия.

В основе способа лежат реакции:

$$Al_2O_3 \cdot nH_2O_{тв} + 2NaOH_{р\text{-}р} + (3\text{-}n)H_2O_{р\text{-}р} \rightarrow 2Na[Al(OH)_4]_{р\text{-}р}, \quad (1)$$

$$Na[Al(OH)_4]_{р\text{-}р} \leftrightarrow Al(OH)_{3тв} + NaOH_{р\text{-}р}. \quad (2)$$

По реакции (1) происходит растворение минералов боксита (гиббсита, бёмита, диаспора) в щелочном растворе. Реакция (2) соответствует процессу разложения насыщенного алюминатного раствора.

В зависимости от состава боксита и местных условий могут быть различные варианты этой схемы.

Сырьевая база алюминиевой, химической и фарфорово-фаянсовой промышленности значительно расширилась бы благодаря другим видам глинозёмсодержащего сырья. К таким видам сырья относятся нефелины, глины, каолины, алуниты, аргиллиты, бентониты, низкокачественные бокситы, запасы которых имеются в достаточно больших количествах и месторождения их повсеместно распространены в Таджикистане.

Эти виды сырья, несмотря на пониженное содержание глинозёма, содержат в своем составе помимо алюминия другие полезные компоненты. Поэтому промышленная переработка этих руд является вполне целесообразной, если переработку вести комплексным методом.

Получение глинозема и различных солей из указанных руд требует принципиально новых технологических разработок, где одним из важных этапов процесса переработки является разложение сырья с извлечением полезных его составляющих.

В настоящее время известны способы переработки высококремнистых алюминиевых руд: щелочные, кислотные, хлорные, термические и комбинированные.

Промышленно освоен способ комплексной переработки нефелинов на глинозём, соду, поташ и цемент методом спекания [1-6], сущность которого заключается в том, что оксид алюминия превращается в алюминаты натрия или кальция, а диоксид кремния – в двухкальциевый силикат при высокотемпературном спекании (1200-1350°С) с содой и известняком. Из алюминатного раствора выделяют известными методами гидроксид алюминия, который перерабатывается на глинозём.

Способ спекания наряду с его известными преимуществами имеет существенные недостатки: увеличенные материальные потоки, большие капитальные затраты и расход топлива.

Гидрохимический способ переработки низкокачественных алюминиевых руд заключается в автоклавной обработке при температуре выше 260°С высококремнистой алюминиевой руды в присутствии извести концентрированным раствором щелочи ($Na_2O$>350 г/дм$^3$) при высоком молярном отношении $Na_2O$:$Al_2O_3$ ($\alpha_к$>9). В результате такой обработки кремнезём связывается в натриево-кальциевый силикат $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ и, таким образом, осуществляется селективное разделение кремнезёма и глинозёма. К преимуществам этого способа следует отнести замену высокотемпературного спекания (1200-1300°С) автоклавным выщелачиванием (260-280°С), а также уменьшение расхода извести в два раза. Основными недостатками являются очень большой оборот (около 20 молей $Na_2O$ на один моль извлеченного $Al_2O_3$, тогда как в способе Байера - 3-3,5 моль концентрированной щелочи, а также высокий расход тепла на упаривание растворов) [1, 5, 6].

В кислотных способах переработки низкокачественных алюминиевых руд обычно используют серную, соляную и азотную кислоты, которые позволяют относительно просто осуществлять селективное разделение глинозёма и кремнезёма уже на стадии кислотной обработки руды, что является своего рода химическим обогащением бедной алюминиевой руды [2, 6, 8].

Разработка эффективных способов переработки высококремнистых алюминиевых руд, вскрытие сырья, с извлечением составляющих его минералов, в приемлемой для дальнейшей обработки форме и установление химических реакций, протекающих на всех стадиях обработки, является актуальной задачей.

В настоящей книге приводятся результаты исследования процессов разложения алюминийсодержащих руд: аргиллитов и каолиновых глин месторождений Зидды и Чашма-Санг Республики Таджикистан минеральными кислотами и хлорными методами.

# ГЛАВА 1. ПЕРЕРАБОТКА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД – АРГИЛЛИТОВ И КАОЛИНОВЫХ ГЛИН КИСЛОТНЫМИ МЕТОДАМИ

## 1.1. Методы переработки низкокачественных алюмосиликатных руд

Известно много способов переработки высоко-силикатных алюминиевых руд, которые разделяются на щелочные, кислотные, термические, автоклавные и комбинированные [1-15].

К низкокачественным алюминиевым рудам Таджикистана относятся: нефелиновые сиениты месторождения Турпи, алунитовые руды месторождения Токмак, каолиновые глины месторождения Зидды, аргиллиты Чашма-Санга, которые могут перерабатываться на глинозём, удобрения, коагулянты, соду, поташ, строительные материалы, полевошпатовые материалы для фарфорового производства, железооксидные пигменты, жидкое стекло, различные наполнители и др. Поэтому промышленное освоение этих руд при выборе рациональной технологии является актуальной задачей.

До настоящего времени в этом направлении Институтом химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан проведены исследования и разработаны эффективные способы переработки этих руд, которые решили большинство сложностей научного и технологического характера, связанных с переработкой высоко-силикатных алюминиевых руд. Большинство этих технологий основываются на кислотных способах переработки алюминиевых руд [2, 6, 11, 14].

Так, например, в монографии [2] систематизированы химические основы хлорного и кислотного методов переработки низкокачественных алюмосодержащих руд. Освещены работы по переработке новых кислотных способов комплексной переработки алюмосиликатных руд.

В [6] обобщены результаты исследований процессов разложения алюмосодержащих руд: нефелиновых сиенитов Турпи и алунитов Токмака серной, соляной и азотной кислотами.

Выявлены рациональные условия разложения сырья, обеспечивающие максимальное извлечение его компонентов в

раствор в зависимости от различных физико-химических факторов; освещено поведение минералов состава руд при их двухстадийном кислотном разложении. Приводятся результаты исследования авторов по установлению кинетических закономерностей двухстадийных процессов кислотного разложения нефелиновых сиенитов.

В работе [10] описаны кислотное и хлорное разложение алюмосиликатных руд – цеолитов, аргиллитов, бентонитов и каолиновых глин. Найдены оптимальные условия проведения процесса разложения. Предложены принципиальные технологические схемы переработки алюминийсодержащих руд.

Хлорные методы разложения алюмосиликатных руд обобщены в работах [2, 17, 23-33]. Найдены оптимальные параметры хлорного разложения нефелиновых сиенитов, сиаллитов, каолиновых глин и др. Предложены принципиальные технологические схемы переработки алюминийсодержащих руд хлорным методом, описаны некоторые особенности низкотемпературного хлорирования.

Наряду с кислотными методами изучены щелочные способы переработки алюмосиликатных руд. По щелочному способу руду смешивают с предварительно измельченным известняком и спекают при 1100-1300°С. При этом глинозём, содержащийся в руде, переходит в хорошо растворимые в водных и щелочных растворах алюминаты натрия и калия, а кремнезём – в нерастворимый силикат [4, 5].

В области технологии производства глинозёма необходимо отметить фундаментальные труды Л.П.Ни. В его работах [18-22] представлены исследования по физической химии гидрощелочной переработки алюмосиликатного сырья, природе алюминатных растворов, структуре гидроалюминатов натрия. Л.П.Ни выдвинута теория метастабильного состояния алюминатно-кремнеземистых растворов, с позиции которой успешно объясняется и прогнозируется их поведение в процессах глиноземного 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 [22] 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.

В работах [42-49] изучено кислотное разложение цеолитов и бентонитовых глин Таджикистана. Изучены условия взаимодействия цеолитов Таджикистана с минеральными кислотами. Найдены оптимальные параметры кислотного разложения цеолитов [42, 44]. Показано увеличение степени извлечения $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$ в оптимальных условиях обжига при солянокислотной обработке цеолитов. Исследована кинетика солянокислотного разложения цеолитов в интервале температур 20-100°С, вычислены значения кажущейся энергии активации процесса, составляющие 42,37 кДж/моль [44].

В [43, 48, 49] изучены условия взаимодействия бентонитовых глин с минеральными кислотами. Найдены оптимальные условия кислотного разложения бентонитовых глин с получением смешанного алюможелезистого коагулянта.

Исследована кинетика получения алюможелезистого коагулянта из бентонитовых глин для $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$. Вычисленные значения энергии активации указывают, что процесс протекает в кинетической и диффузионной областях [47].

## 1.2. Краткая характеристика каолиновых глин и аргиллитов

**Каолин –** тонкодисперсная пластичная порода, продукт выветривания полевых шпатов, слюд, гранитов и других пород; состоит в основном из минерала каолинита – $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ и различных примесей (кварца, полевого шпата, слюды и др.). Каолин – мелкие гидрофильные частицы пластинчатого строения, залегают в виде пластов, линз и прочее.

Минералогический состав каолинов изучен рентгенофазовым, ИК-спектроскопическим и ДТА методами.

Рентгенофазовые исследования каолиновых глин месторождения Зидды проба 49, Миенаду проба 25, сиаллитов месторождения Зидды проба 25 и сиаллитов месторождения Зидды пробы 31 и 74 до и после обжига проводились при температуре 600-900°С. Во всех пробах наблюдается аморфизация структур минералов каолинита, иллита, входящих в состав каолиновых глин,

и сиаллитов с сохранением характерных рефлексов кварца. На рисунках 1 и 2 приведены рентгенограммы пробы 49 до и после прокаливания при 900°С.

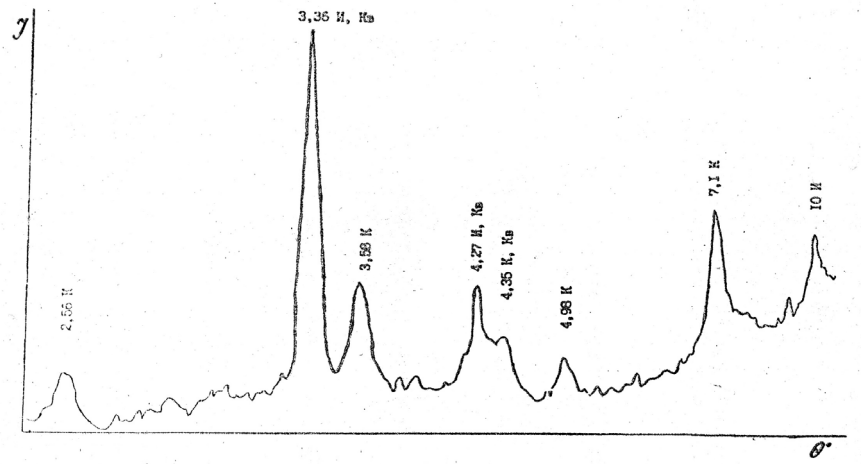


***Рисунок 1.*** *Рентгенограмма исходного каолина пробы 49 (к – каолинит; и – иллит; кв – кварц).*

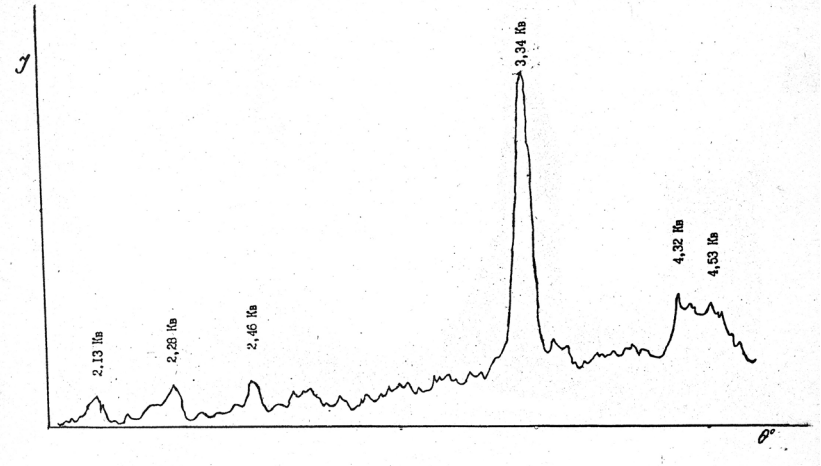


***Рисунок 2.*** *Рентгенограмма каолина пробы 49, прокаленного при температуре 900°С (кв – кварц).*

ИК-спектр поглощения каолиновой глины (рисунок 3) четкий, дискретный, изрезанный множеством узких линий в области призм KBr и NaCl. Таким спектром в силикатных системах

обладают, как правило, соединения, в которых анионный радикал имеет структуру кремнекислородных тетраэдров, соединенных через кислородные вершины и цепочки. Группа $OH^-$ сохраняет достаточную индивидуальность для уверенного распознавания ее в ИК-спектре. Полоса поглощения в области от 3300-3800 $см^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями этой группы. С природой катионов, входящих в структуру, и симметрией создаваемого ими поля связано также наличие полос поглощения 810-790 $см^{-1}$. Мерой нессиметричности силового поля, в котором находится анион, может служить полоса поглощения Si-O-Al 532 $см^{-1}$. Так как связи Si-O наиболее прочные в структуре с относительно высокой ковалетностью, их можно распознать в инфракрасном спектре комплексных структур. Полосы в области 1100, 430-470 $см^{-1}$, как и полоса 658 $см^{-1}$, являются полосами поглощения Si-O-группы. ИК-спектры поглощения исследуемой пробы аналогичны спектрам огнеупорных глин и каолинов.

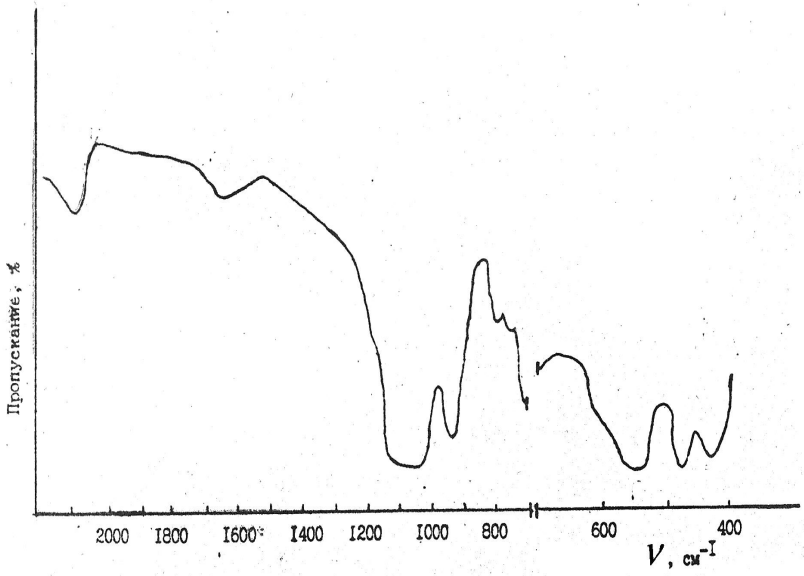


***Рисунок 3.*** *ИК-спектр исходного каолина пробы 49 месторождения Зидды.*

Термографический анализ исследуемых каолиновых глин месторождения Зидды, проба 74, и их шламов после кислотного разложения дает сходные термограммы. Во всех пробах отмечен

неглубокий эндоэффект при 120°С с потерей адсорбированной воды до 20 мг. В пробе 49 эндоэффект в интервале 440-680°С с максимумом при 585°С сопровождается потерей массы до 35 мг гидроксильной воды и при 950°С отмечен очень незначительный экзоэффект, относящийся, видимо, к взаимодействию компонентов с образованием муллита- $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, трудно растворимого в кислотах [11].

Кислоты, за исключением HF, при обычной температуре незначительно действуют на каолинит. С $H_2SO_4$ он разрушается с образованием $Al_2(SO_4)_3$ и кремниевой кислоты. При сплавлении со щелочью или содой каолинит разрушается полностью; в интервале температур 430-550°С из каолинита удаляется большая часть химически связанной воды, остатки ее удаляются при 900-1000°С [1-4].

**Аргиллиты** – это алюмокремнистые породы. По минералогическому и химическому составу аргиллиты очень сходны с глинами, но отличаются от них большей твёрдостью и неспособностью размокать в воде. Сложены в основном глинистыми минералами гидрослюдистого монтмориллонитового и хлоритового типов с примесью частиц кварца, слюды, полевых шпатов. Подобно глинам, аргиллиты образуют либо массивные пласты, либо микрослоистые (плитчатые) разновидности. Аргиллиты – типичные осадочные породы, характерные для областей, подвергшихся действию высоких температур и давлений, чаще всего это складчатые области глубоко погруженных осадочных толщ.

В составе аргиллитов содержание $Al_2O_3$ колеблется от 20% до 30%, оксид железа составляет от 5% до 9%.

Название «аргиллит» порода получила от греческих слов - глина и камень. Аргиллит является разновидностью камнеподобной сланцеватой глины. Порода бывает синевато-серой, черной, аспидной, светлой, беловатой окраски. Блеск - шелковистый, смолянистый. Плотность - 1,3-2,6 г/см$^3$.

В таблицах 1 и 2 приведены химический и минералогический состав аргиллитов и каолиновых глин [36].

На рисунке 4 представлена термограмма исходного аргиллита месторождения Зидды, где имеются эндоэффект и экзоэффект. В интервале температур 450-550°С наблюдается эндоэффект, который указывает на разложение аргиллита и перестройку структуры аргиллита. В интервале температур 900-

1000°С наблюдается экзоэффект, свидетельствующий о возможности взаимодействия иллита с минералом аргиллита.

На рисунке 5 представлена термограмма аргиллита месторождения Чашма-Санг, где обнаружены глубокие эндоэффекты при 600°С и экзоэффект при 950°С.

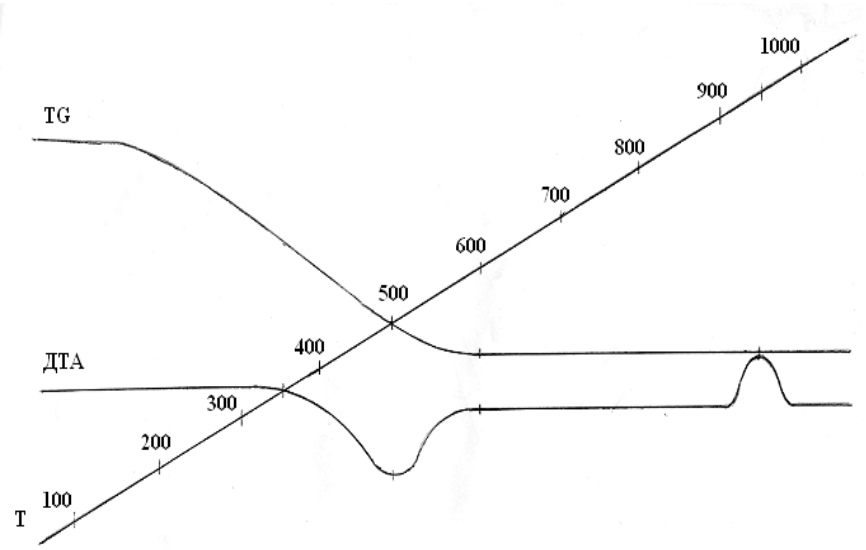


***Рисунок 4.*** *Термограмма исходного аргиллита месторождения Зидды.*

Таблица 1

Химический состав аргиллитов месторождений Зидды и Чашма-Санг, каолиновых и зеленых глин Чашма-Санга

| Месторождения | Название породы | Содержание компонентов, масс.% | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $SiO_2$ | $Na_2O$ | $K_2O$ | CaO | MgO | Ti | Pb | Ba | Cu | Cr | Ni | V | Zn | п.п.п |
| Зидды | Аргиллит | 19,75 | 4,99 | 60 | 0,1 | 1,2 | 1 | 1 | 0,6 | - | 0,3 | 0,01 | 0,03 | 0,001 | 0,01 | 0,3 | 10 |
| Чашма-Санг | Аргиллит | 31,6 | 8,74 | 42,86 | 0,1 | 2,95 | 1 | 1 | 0,6 | 0,001 | 0,3 | 0,01 | 0,03 | 0,003 | 0,01 | 0,6 | 10,5 |
| Чашма-Санг | Каолиновая глина | 24,8 | 10,98 | 49,9 | 0,3 | 2,65 | 1 | 1,1 | 1,8 | - | - | 0,01 | - | - | 0,01 | 0,01 | 6,3 |
| Чашма-Санг | Зеленая глина | 20,38 | 11,97 | 51,3 | 1 | 2,45 | 0,5 | 1 | 1,8 | - | 0,3 | 0,03 | 0,003 | - | 0,01 | 0,03 | 8,4 |

Таблица 2

Минералогический состав аргиллитов месторождений Зидды и Чашма-Санг, каолиновых и зеленых глин Чашма-Санга

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Зидды | Аргиллит | Каолинит | Гематит | - | Кварц | Монтмориллонит | Иллит | - | - |
| Чашма-Санг | Аргиллит | Каолинит | Гематит | - | Кварц | Монтмориллонит | - | - | - |
| Чашма-Санг | Каолиновая глина | Каолинит | Гематит | Гётит | Кварц | Монтмориллонит | Иллит | Гидраргиллит | Гидрослюда |
| Чашма-Санг | Зеленая глина | Каолинит | Гематит | Гётит | Кварц | Монтмориллонит | Иллит | Гидраргиллит | Гидрослюда |
| | | $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ | $Fe_2O_3$ | FeO(OH) | $SiO_2$ | $M(OH)Si_8Al_4O_{20} \cdot nH_2O$ (M=Na, K, Ca) | $KAl_2(OH)_2[AlSi_3O_{10}] \cdot nH_2O$ | $Al(OH)_3$ | $(Na)Al_2(AlSi_3) \cdot O_{10}[(OH)_2 \cdot H_2O]$ |

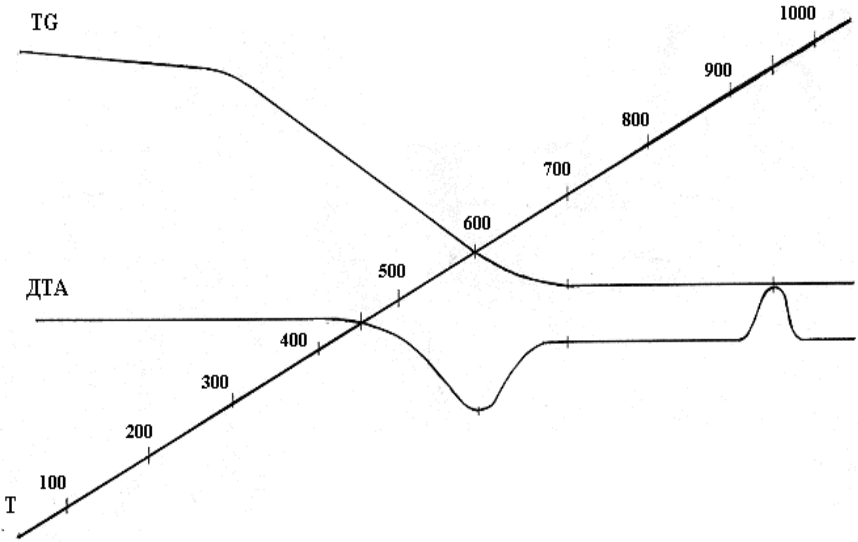


***Рисунок 5.*** *Термограмма исходного аргиллита месторождения Чашма-Санг.*

**Сиаллиты.** Эти породы генетически связаны с верхнетриасовой континентальной бокситоносной формацией платформенного типа. Известны в центральном Таджикистане и на северном Памире. В центральном Таджикистане они имеют внезональный характер распространения. Однако наибольшее количество этих образований известно на южном склоне Гиссарского хребта (басс. рек Зидды, Ханака, Каратаг, Оби-Заранг и др.). Минеральный состав, текстурно-структурные признаки и окраска пород по простиранию неустойчивы. Химический состав также не выдержан; при этом широко варьируют содержания глинозема (16-35%), кремнезема (37-66%), количество железа достигает 16%, что указывает на литологическую неоднородность слагающих кору выветривания пород. Значение кремниевого модуля колеблется от 0,53 до 0,76. По химическому составу породы классифицируются как маложелезистые сиаллиты. Химический состав исследуемой породы характеризуется следующим (в %): $Al_2O_3$ – 30,5; $Fe_2O_3$ – 14,1; $SiO_2$ – 40; $TiO_2$ – 0,95; CaO – 0,56; $K_2O$-0,4; $Na_2O$ – 0,1; $H_2O$ – 1,0; п.п.п. – 12,0. Прогнозные ресурсы по объекту составляют 12,63 млн. тонн. Минеральный состав их

каолинит-кремнистый с микросгустками, чешуйками гематита, лимонита, гиббсита и бемита.

### 1.3. Рентгенофазовый анализ (РФА) аргиллитов (Зидды) и каолиновых глин (Чашма-Санг)

При исследовании аргиллитов методом РФА установили, что основными рудообразующими минералами являются: иллит, кварц, монтмориллонит, каолинит, гётит и др.

Результаты РФА исходной аргиллитовой породы с предварительным обжигом приведены на рисунке 6 [60].

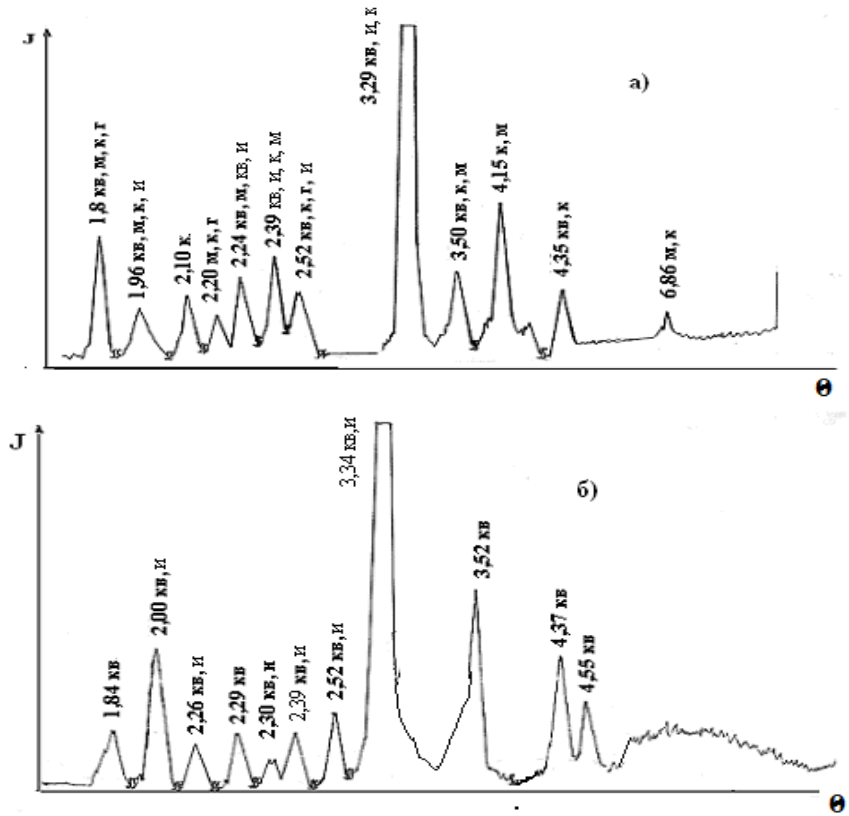


***Рисунок 6.*** *Рентгенограмма исходного аргиллита месторождения Зидды (а) и после прокаливания при температуре 500 °С (б): кв – кварц; к – каолинит; и – иллит; м – монтмориллонит; г – гематит.*

Рентгенограмма исходной каолиновой глины месторождения Чашма-Санг представлена на рисунке 7а. Рентгенограмма прокалённой глины при температуре 500°С приведена на рисунке 7б [60].

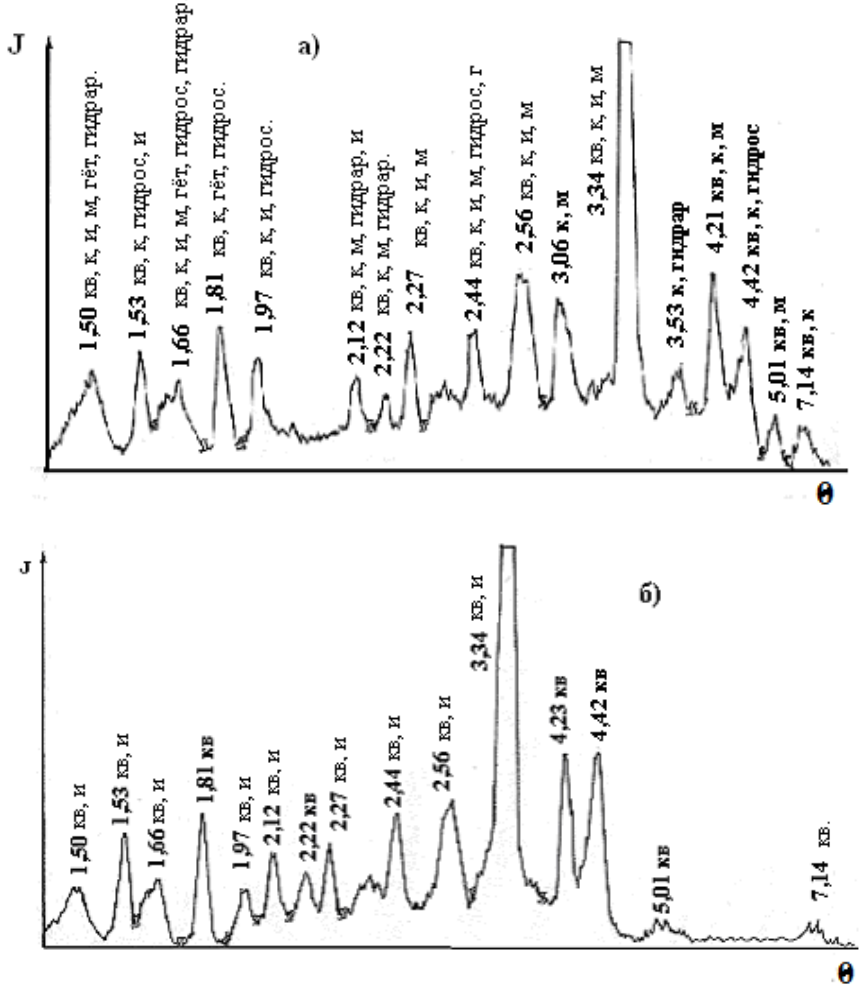


***Рисунок 7.*** *Рентгенограмма исходной каолиновой глины (а) и после прокаливания при температуре 500 °С (б) каолиновой глины месторождения Чашма-Санг: кв – кварц; к – каолинит; и – иллит; м – монтмориллонит; гёт – гётит; г – гематит; гидрос. – гидрослюда; гидрар. – гидраргиллит.*

## 1.4. Сернокислотное разложение аргиллитов и каолиновых глин

В работах [34-40] исследовано разложение аргиллитов и каолиновых глин серной кислотой. Проводились исследования зависимости степени извлечения оксидов алюминия и железа из состава обожженных пород от температуры, продолжительности процесса и концентрации серной кислоты (рисунки 8-9).

Из рисунков 8а, 9а видно, что с повышением температуры от 20 до 98°С извлечение $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$ из состава аргиллита месторождения Зидды возрастает и достигает максимума: для $Al_2O_3$ - 56% (кривая 1) при 98°С, а для $Fe_2O_3$ - 92% (кривая 2); а аргиллита Чашма-Санг (рисунок 9а): для $Al_2O_3$ – 95% (кривая 2) при 98°С и для $Fe_2O_3$ - 63% (кривая 1).

Реакция пород с серной кислотой экзотермическая, поэтому смесь кислоты с породой в интервале 20-40°С охлаждали, а при 60-98°С - нагревали.

Зависимость степени извлечения $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$ от продолжительности процесса сернокислотной обработки пород изучали в интервале от 15 до 60 мин (рисунки 8б, 9б).

С увеличением длительности процесса до 60 мин при оптимальной температуре 98°С извлечение $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$ возрастает для аргиллита Зидды (рисунок 9б) от 46 до 56% (кривая 1) и от 90 до 92% соответственно (кривая 2); аргиллита Чашма-Санг (рисунок 9б) - от 88 до 95% (кривая 2) и от 58 до 63%, соответственно (кривая 1).

Дальнейшее увеличение продолжительности процесса не дает заметного увеличения степени извлечения компонентов. Для максимального извлечения $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$ достаточна часовая обработка исходного сырья.

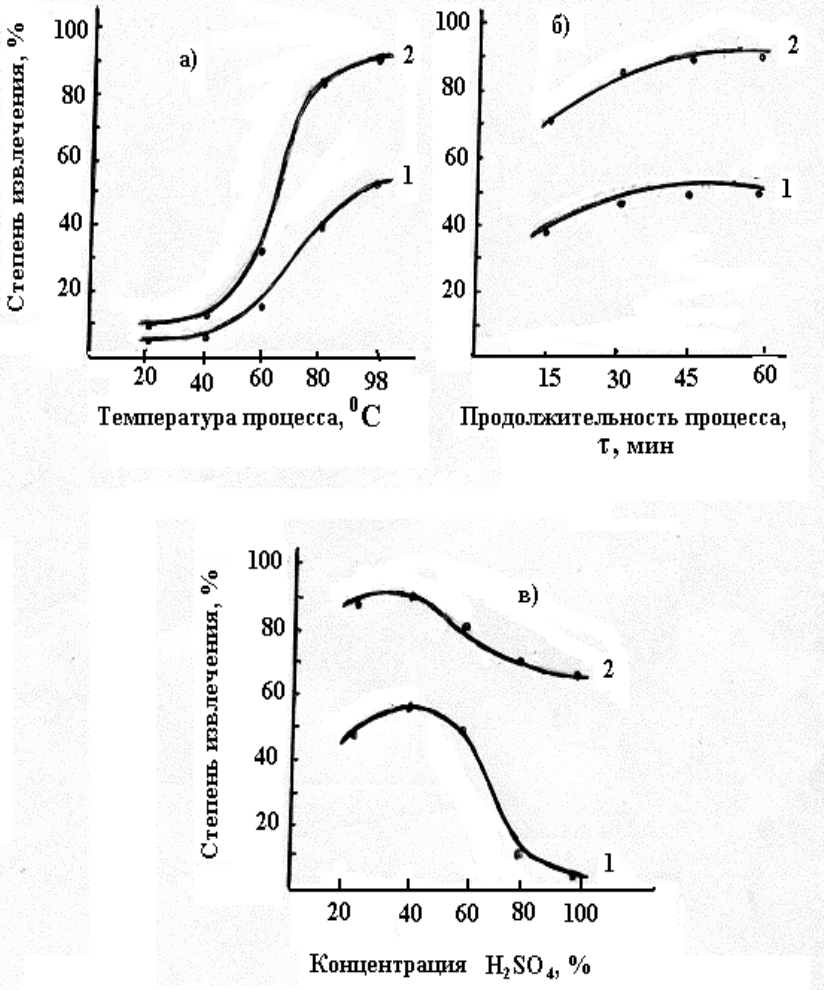


***Рисунок 8.*** *Зависимость степени извлечения $Al_2O_3$ (1) и $Fe_2O_3$ (2) в раствор от: температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации кислоты (в) при сернокислотном разложении аргиллитов месторождения Зидды.*

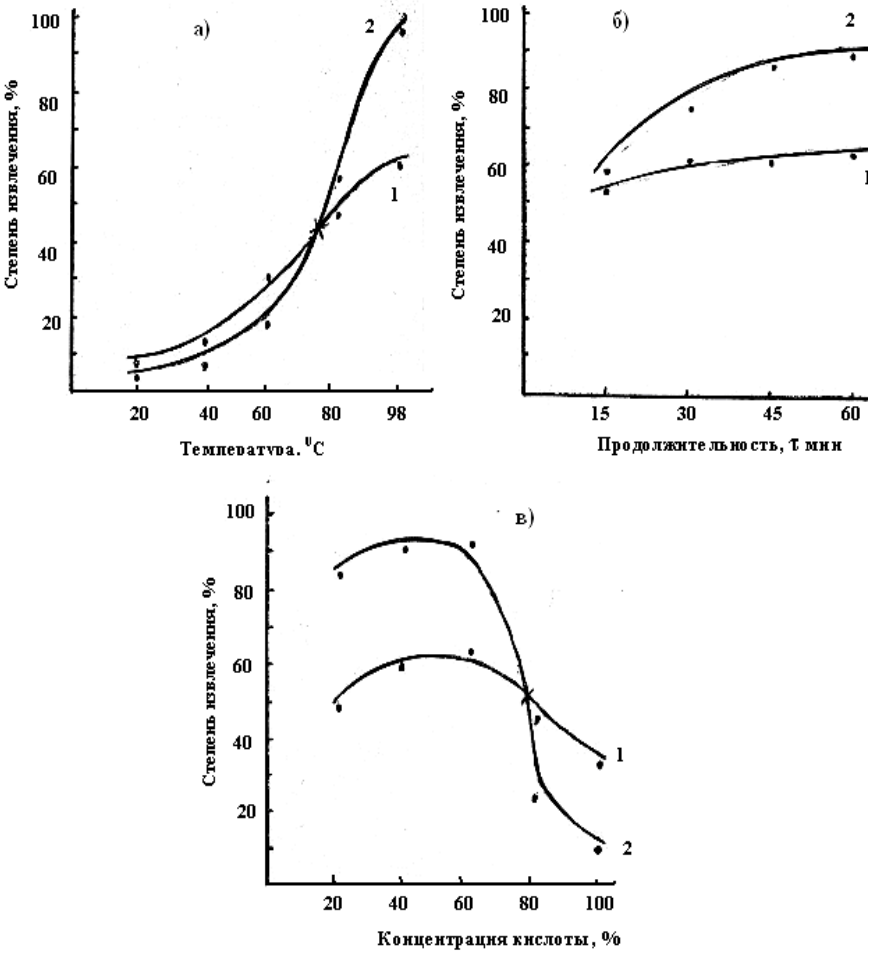


***Рисунок 9.*** *Зависимость степени извлечения $Fe_2O_3$ (1) и $Al_2O_3$ (2) в раствор от: температуры (а); продолжительности процесса (б) и концентрации кислоты (в) при сернокислотном разложении аргиллитов месторождения Чашма-Санг.*

Также изучалось влияние концентрации серной кислоты на разложение руды. Концентрация кислоты изменялась от 20 до 96,5%, а неизменными факторами в данном процессе являлись: температура – 98°С; продолжительность процесса – 60 мин.

В таблице 3 приведён химический состав аргиллитов месторождения Чашма-Санг.

Таблица 3

Химический состав аргиллитов месторождения Чашма-Санг

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

С ростом концентрации кислоты от 20 до 40% степень извлечения возрастает, достигая максимального значения для аргиллита Зидды (рисунок 8в): $Al_2O_3$ - 46-56% (кривая 1) и $Fe_2O_3$ - 90-92% (кривая 2); а для аргиллита Чашма-Санг (рисунок 9в) рост концентрации кислоты от 20 до 60% увеличивает степень извлечения $Al_2O_3$ до 88-95% (кривая 2) и $Fe_2O_3$ - до 58-63% (кривая 1).

При дальнейшем увеличении концентрации серной кислоты выше 40-60% степень извлечения компонентов из руды монотонно падает.

Этот процесс объясняется уменьшением соотношения между жидкой и твердой фазами, что приводит к увеличению вязкости пульпы, уменьшению скорости диффузионного переноса ионов водорода из кислоты к неразложившимся частицам породы.

Влияние размера частиц на извлечение полезных компонентов, входящих в состав пород, изучалось после фракционного разделения пород. При этом показано, что оптимальным размером частиц обрабатываемого сырья для максимального извлечения компонентов является «0,1 мм».

Были также изучены химический и минералогический составы каолиновой и зеленой глины месторождения Чашма-Санг, проведена переработка этих глин сернокислотным способом. Результаты показали, что после обжига при 500°С в течение 1 часа и сернокислотном разложении каолиновой глины при температуре 98°С в течение 1 часа и концентрации серной кислоты 40% степень извлечения $Al_2O_3$ составляет 28%, $Fe_2O_3$ – 35%; и зеленой глины: $Al_2O_3$ – 35% и $Fe_2O_3$ – 60%.

Таким образом, в результате выполненных исследований можно рекомендовать следующие условия разложения аргиллитов месторождений Зидды и Чашма-Санга: температура обжига – 500-600°С; температура кислотного разложения – 90-98°С;

продолжительность сернокислотной обработки – 60 мин; концентрация $H_2SO_4$ – 40-60% и размер частиц – 0,1 мм и менее [34, 35].

Д.Х.Мирзоевым и др. [38, 40] изучена кинетика разложения аргиллитов месторождения Зидды. Кажущаяся энергия активации процесса для $Fe_2O_3$ составляет 45,65 кДж/моль, для $Al_2O_3$ – 39,57 кДж/моль. Численное значение энергии активации свидетельствует о протекании процесса в смешанной области.

Изучена кинетика сернокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг. Кажущаяся энергия активации процесса для $Fe_2O_3$ составляет 33,65 кДж/моль, для $Al_2O_3$ – 48,98 кДж/моль, которая свидетельствует, что процесс протекает в смешанной области, близкой к кинетической.

Определена эффективность использования смешанного алюможелезистого коагулянта для очистки воды.

Разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки аргиллитов месторождений Зидды, Чашма-Санг и каолиновых глин Чашма-Санга сернокислотным способом, включающая стадии: измельчение сырья; отсеивание частиц 0,5÷0,1 мм; обжиг при температуре 500-600°С; разложение серной кислотой; разделение пульпы и получение полезных компонентов [39].

По результатам проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема переработки аргиллитов и каолиновых глин (рисунок 10) [41].

***Рисунок 10.*** *Принципиальная технологическая схема комплексной переработки аргиллитов месторождения Чашма-Санг сернокислотным способом.*

### 1.5. Солянокислотное разложение аргиллитов

Объектом исследования явилась проба аргиллита месторождения Чашма-Санг, химический анализ которой приведен в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, содержание $Al_2O_3$ достигает 31.6%, что может представлять интерес в отношении глиноземного сырья. В состав пробы входят каолинит, кварц, монтмориллонит, гематит (рисунок 11а).

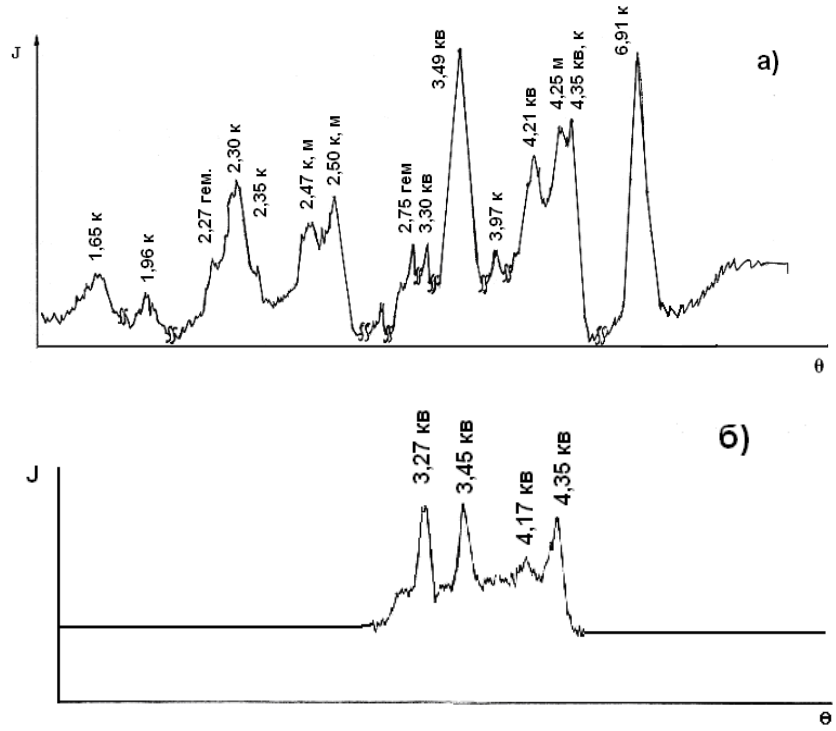


***Рисунок 11**. Рентгенограмма исходного аргиллита (а) и осадка, образовавшегося после его прокаливания при температуре 600°С и разложения 20% HCl (б) месторождения Чашма-Санг: Кв – кварц, К – каолинит, М – монтмориллонит, Г – гематит.*

При разложении пробы аргиллитов соляной кислотой без предварительного обжига в изученном интервале изменения параметров извлечения оксида алюминия составляют 15-20%.

С целью повышения извлечения оксида алюминия аргиллит подвергли разложению с предварительным обжигом при температуре от 400 до 1000°С. В пределах температур обжига от 400 до 600°С наблюдается увеличение степени разложения аргиллитов, однако дальнейшее увеличение температуры сопровождается её снижением [41, 59].

На рисунке 11б приведены рентгенограммы прокаленного при температуре 600°С аргиллита и остатка после кислотного разложения 18-20% соляной кислотой при 95-98°С продолжительностью процесса 90 минут. При этом каолинит,

монтмориллонит, гематит переходят в раствор с образованием хлоридов алюминия и железа, в остатке остается только кварц.

Дифференциально-термический анализ образца аргиллита показывает, что происходит значительная потеря массы в интервале температур 200-700°С, наблюдается глубокий эндоэффект при 600°С, а экзоэффект при 950°С связан с образованием муллита. Оптимальной температурой обжига является 600°С [41, 60].

Изучена зависимость извлечения оксидов алюминия и железа из обожженной пробы с размером частиц «-0.1 мм» от условий разложения (рисунок 12).

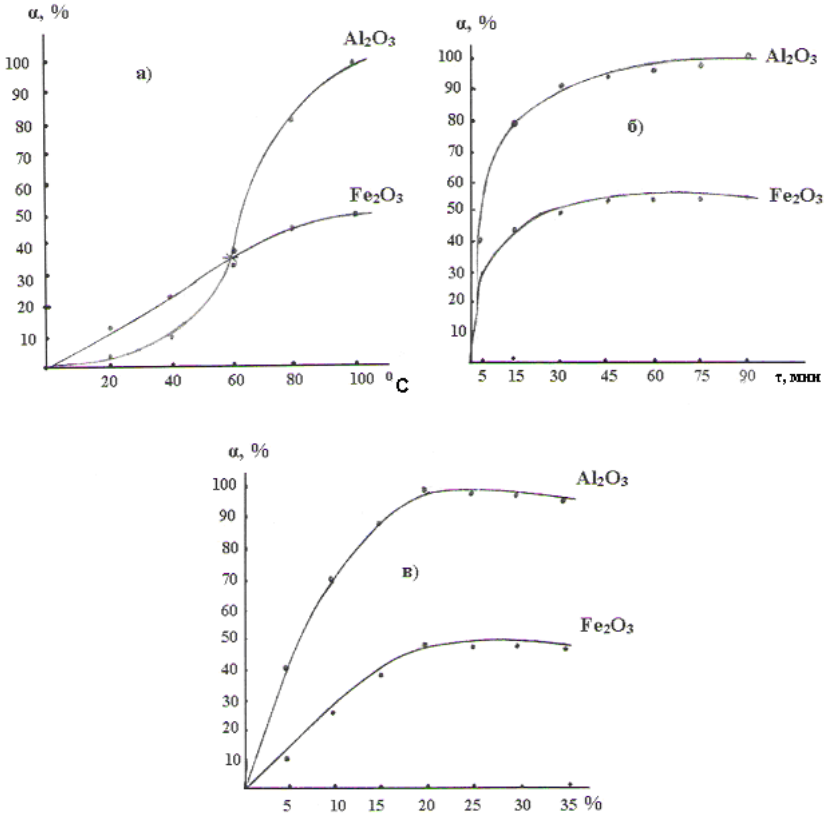


***Рисунок 12.*** *Зависимость извлечения $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$ в раствор от: а) температуры среды; б) продолжительности процесса и в) концентрации кислоты при солянокислотном разложении аргиллитов месторождения Чашма-Санг.*

Из рисунка 12 видно, что при 98°С максимальное извлечение $Al_2O_3$ составляет 96%, а $Fe_2O_3$ - 51%.

Зависимость степени извлечения оксидов алюминия и железа от продолжительности процесса солянокислотной обработки аргиллитов изучали в интервале времени от 15 до 90 минут. С увеличением длительности процесса переработки до 90 мин при оптимальной температуре извлечение $Al_2O_3$ возрастает от 40 до 96 %, а $Fe_2O_3$ - от 29 до 51% (рисунок 12б). Дальнейшее увеличение продолжительности процесса не дает заметного увеличения степени извлечения компонентов. Для максимального извлечения компонентов достаточна 90-минутная обработка исходного сырья.

В серии опытов изучалось влияние концентрации соляной кислоты на разложение руды. Концентрация кислоты изменялась от 5 до 35% (рисунок 12в). Неизменными факторами в данном процессе являлись: температура – 98°С; продолжительность процесса – 90 мин. С ростом концентрации кислоты от 15 до 20% степень извлечения компонентов возрастает, достигая максимального значения 96% для $Al_2O_3$ и 51% - для $Fe_2O_3$.

При дальнейшем увеличении концентрации кислоты степень извлечения компонентов из руды не изменяется, а в некоторых случаях, наоборот, снижается. Этот процесс объясняется уменьшением соотношения между жидкой и твердой фазами, что приводит к увеличению вязкости пульпы и уменьшению скорости диффузионного переноса ионов водорода кислоты к неразложившимся частицам аргиллита.

Влияние размера частиц на извлечение полезных компонентов, входящих в состав аргиллита, изучалось после фракционного разделения аргиллита. Отмечается, что оптимальным размером частиц сырья является размер «-0.1 мм».

Таким образом, в результате выполненных исследований можно рекомендовать следующие условия процесса разложения аргиллитовой породы: температура обжига – 500-600°С в течение 60 мин; температура кислотного разложения – 95-98°С; продолжительность разложения – 90 мин; концентрация соляной кислоты – 18-20% и размер частиц «-0.1» мм [41, 59, 60].

В таблице 4 приведен материальный баланс по одному из опытов, проведенных в оптимальном режиме.

Таблица 4

Материальный баланс продуктов солянокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг

| Исходные компоненты | Выход, % | Продукты разложения | Выход, % |
|---|---|---|---|
| $Al_2O_3$ | 16.84 | $2AlCl_3$ | 43.69 |
| $Fe_2O_3$ | 4.66 | $2FeCl_3$ | 4.82 |
| $K_2O$ | 1.57 | 2KCl | 2.49 |
| $Na_2O$ | 0.053 | 2NaCl | 0.10 |
| MgO | 0.53 | $MgCl_2$ | 1.26 |
| CaO | 0.53 | $CaCl_2$ | 1.06 |
| $TiO_2$ | 0.67 | $TiCl_4$ | 1.58 |
| $SiO_2$ | 22.84 | $SiO_2$, в том числе непрореагировавшие элементы | 25.37 |
| Кристаллизационная вода | 5.60 | $H_2O$ | 16.01 |
| HCl | 46.7 | HCl избыток | 3.61 |
| **Итого:** | **100** | **Итого:** | **100** |

По результатам проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки аргиллитов месторождения Чашма-Санг (рисунок 13).

Способ переработки включает в себя следующие основные стадии:

- измельчение сырья до размера «-0.1 мм»;
- дегидратирующий обжиг при температуре 500-600°С в течение 60 мин;
- подача измельченного сырья и соляной кислоты в реактор;
- кислотное разложение сырья при температуре 20-100°С в течение 90 мин;
- разделение пульпы фильтрованием.

При кислотном разложении аргиллитов извлекаются в раствор хлориды алюминия, железа, натрия и калия. В осадок выпадает $SiO_2$, который может использоваться для производства стройматериалов. Раствор, содержащий хлориды алюминия, железа и незначительное количество хлоридов натрия и калия можно использовать в качестве коагулянта, или направить на получение глинозёма по способу Байера [41, 59].

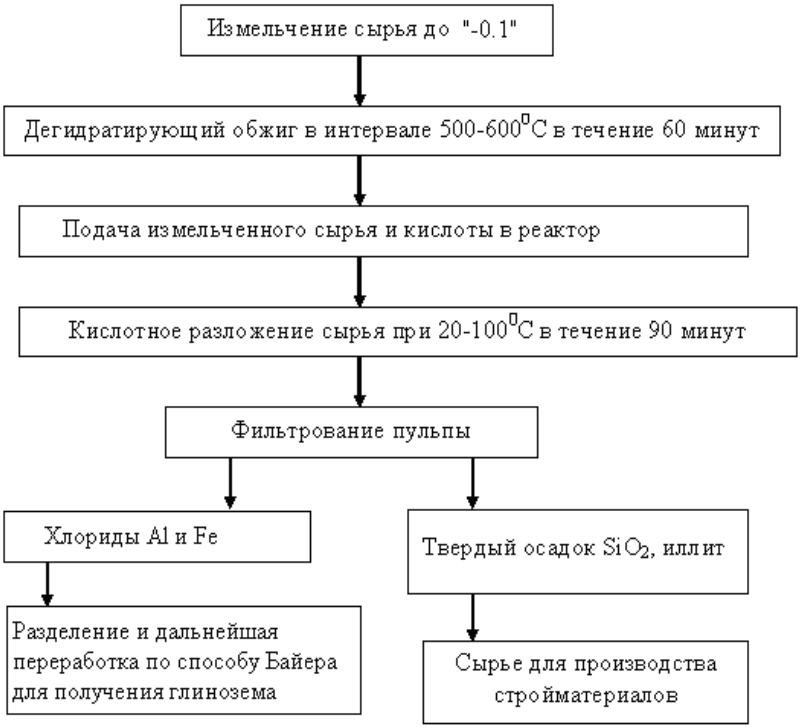


***Рисунок 13.*** *Принципиальная технологическая схема комплексной переработки аргиллитов месторождения Чашма-Санг солянокислотным способом.*

## 1.6. Кинетика солянокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг

В работе [62] изучена кинетика солянокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг.

С повышением температуры процесса солянокислотного разложения и времени скорость извлечения $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$ резко возрастает. Так, при длительности процесса разложения 90 мин в интервале температур 70-98°С степень разложения $Al_2O_3$ увеличивается от 16 до 96% (рисунок 14а), а степень извлечения $Fe_2O_3$ увеличивается от 10 до 51% (рисунок 16а).

Кинетические кривые процесса разложения при 40 и 60°С имеют прямолинейный характер, а выше 60°С – наклонный характер.

В области температур выше 60°С, происходит почти полное разложение глиноземсодержащих минералов и частичное разложение железосодержащих минералов [41].

Кинетические кривые хорошо описываются уравнением первого порядка:

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

где: $\alpha$ - степень разложения;

$\tau$ - время, мин;

K - константа скорости разложения, мин $^{-1}$.

$$\lg(1-\alpha) = \frac{K_\tau}{2{,}303}. \qquad (2)$$

На графике зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (рисунок 14б и 16б) полученные кривые имеют отрицательный наклон, равный К/2,303.

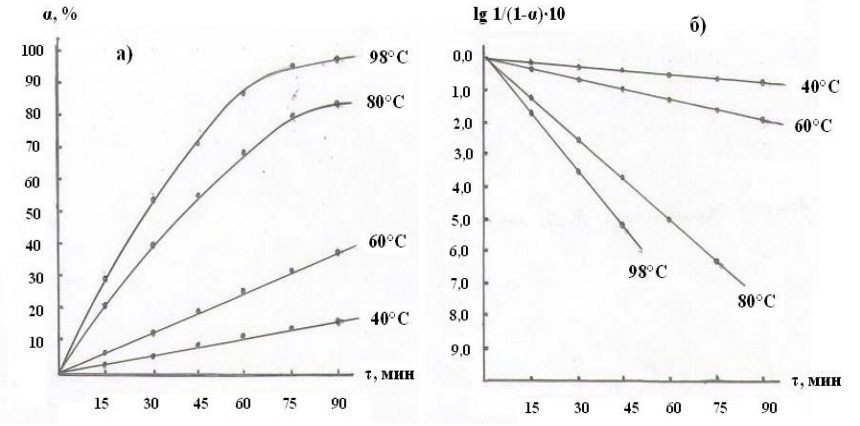


***Рисунок 14.*** *Зависимость степени извлечения $Al_2O_3$ от продолжительности процесса (а) и зависимость* $\lg 1/(1-\alpha)$ *от времени (б) при солянокислотном разложении аргиллитов месторождения Чашма-Санг.*

Кажущаяся энергия активации (Е) и предэкспоненциальный множитель $K_o$ определяли графическим методом с использованием уравнения Аррениуса:

$$K = K_0 \frac{E}{RT}, \quad (3)$$

$$K = K_0 - \frac{E}{2{,}303 \cdot RT}, \quad (4)$$

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

T - абсолютная температура, К.

На рисунках 15 и 17 представлены зависимости логарифма константы скорости разложения $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$ от величины обратной абсолютной температуры. Как видно из рисунков, точки удовлетворительно укладываются на прямую Аррениуса. По наклону прямой была вычислена кажущаяся энергия активации, которая составила: для $Al_2O_3$ - 41,32 кДж/моль, а для $Fe_2O_3$ - 21,33 кДж/моль.

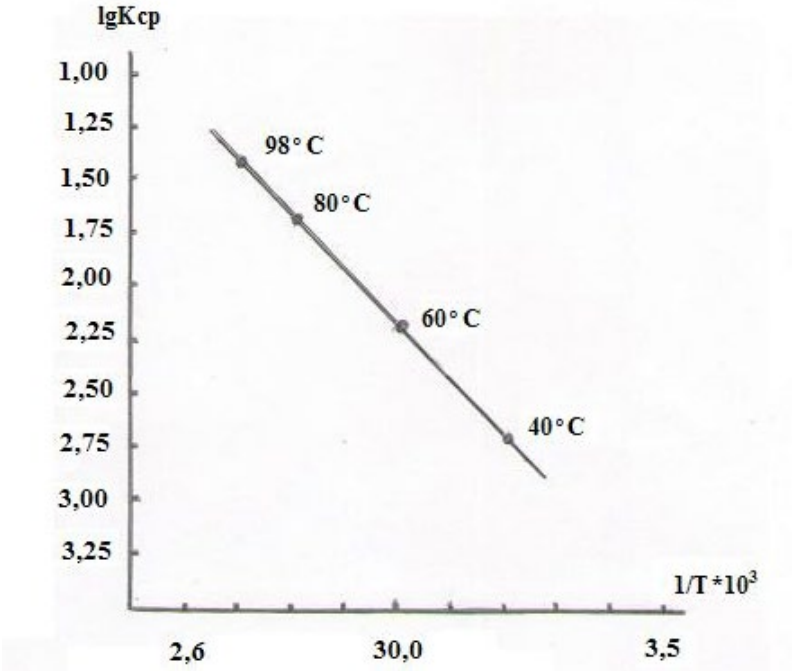


***Рисунок 15.*** *Зависимость Lg K от обратной абсолютной температуры при солянокислотном разложении аргиллитов месторождения Чашма-Санг и степени извлечения $Al_2O_3$.*

Численное значение энергии активации $Al_2O_3$ и зависимость скорости разложения свидетельствуют о протекании в смешанной области, близкой к кинетической, а для $Fe_2O_3$ – в диффузионной области.

Это объясняется тем, что железосодержащие минералы при обжиге переходят в труднорастворимые модификации. Оксид алюминия, находящийся в составе минерала каолинит, при обжиге (600ºС) переходит в легкорастворимую форму - метакаолинит.

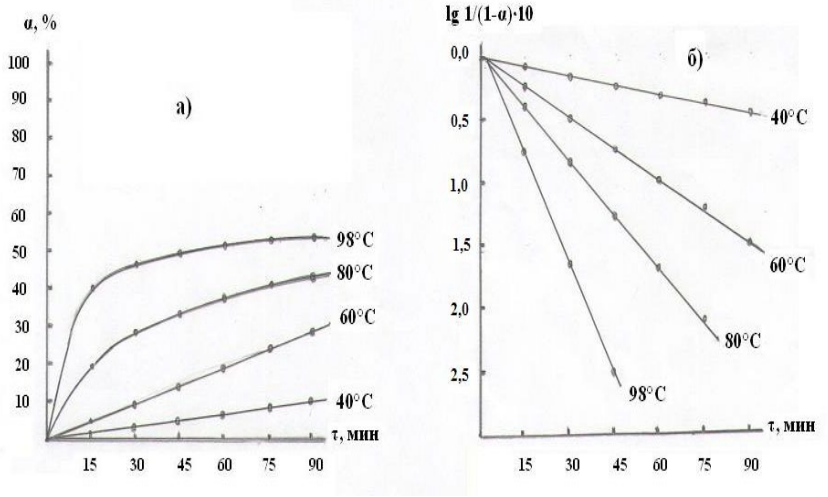


**Рисунок 16.** Зависимость степени извлечения $Fe_2O_3$ от продолжительности процесса (а) и зависимость $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (б) при солянокислотном разложении аргиллитов месторождения Чашма-Санг.

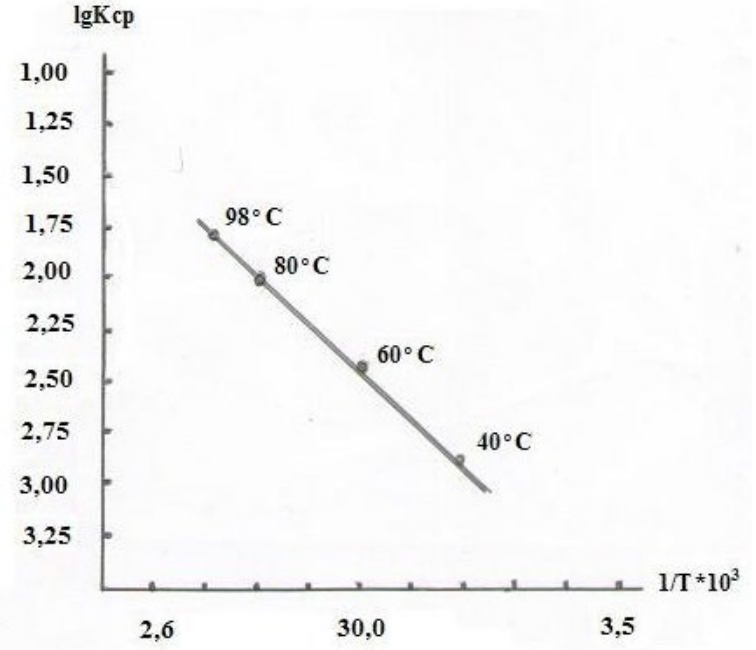


***Рисунок 17.*** *Зависимость LgK от обратной абсолютной температуры при солянокислотном разложении аргиллитов месторождения Чашма-Санг и степени извлечения* $Fe_2O_3$.

## 1.7. Кислотное разложение каолиновых глин месторождения Зидды

### *1.7.1. Солянокислотное разложение каолиновых глин и сиаллитов*

В работах [65-71] изучено влияние различных факторов (температуры и продолжительности процесса, концентрации и дозировки кислоты) в широких интервалах изменения параметров на вскрываемость сырья, химический состав которого приводится в таблице 5.

Таблица 5

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

| Наименование месторождения проявления | Номер пробы | Содержание элементов, масс. % | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $SiO_2$ | $TiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | CaO | $K_2O$ | $Na_2O$ | $H_2O$ | п.п.п.* |
| Миенаду | 25 | 56,9 | 0,95 | 20,1 | 6,0 | 1,72 | 0,6 | 1,7 | 0,8 | 1,2 | 9,6 |
| Зидды | 49 | 63,2 | 0,98 | 23,2 | 0,7 | 0,54 | 0,7 | 2,8 | 0,4 | 0,3 | 7,7 |
| Акбатаг | 31 | 48,8 | 1,23 | 26,8 | 9,5 | 0,4 | 0,4 | 2,0 | 0,24 | 1,4 | 9,9 |
| Восточно-Зиддинское | 74 | 39,8 | 1,17 | 30,5 | 13,9 | 0,29 | 0,6 | 0,4 | 0,2 | 1,0 | 12,9 |

* Потери при прокаливании.

Результаты кислотного разложения необожженных каолиновых глин приведены в таблицах 6-7. Как видно из таблиц 6-7, в интервале 20-80°С зависимость степени извлечения $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$ 20% соляной кислотой при 2-часовой обработке руды (месторождения Миенаду, Зидды) выглядит следующим образом: степень извлечения глинозема для обоих образцов находится в интервале 10-14%, а извлечение $Fe_2O_3$ изменяется для пробы месторождения Миенаду от 69,3 до 85,4%, для пробы месторождения Зидды - от 18,7 до 25,1%. Для пробы 74 сиаллитов Восточно-Зиддинского проявления извлечение $Fe_2O_3$ в раствор с повышением концентрации HCl от 5 до 20% изменяется от 57,2 и достигает 98,9% [11, 66, 70].

Таблица 6

Солянокислотное разложение каолиновых глин месторождения Зидды (проба 49)

| № опыта | Условия опытов | | | | Степень извлечения, мас% | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $V_{HCl}$, мл | $C_{HCl}$, % | Т, °С | Время, мин | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ |
| 1 | 55,23 | 5 | 98 | 120 | 4,035 | 13,2 |
| 2 | 26,98 | 10 | 98 | 120 | 7,36 | 17,2 |
| 3 | 17,56 | 15 | 98 | 120 | 9,36 | 21,1 |
| 4 | 12,86 | 20 | 98 | 120 | 9,81 | 22,5 |
| 5 | 10,05 | 25 | 98 | 120 | 10,74 | 22,5 |
| 6 | 8,2 | 30 | 98 | 120 | 9,36 | 23,1 |
| 7 | 6,7 | 36 | 98 | 120 | 7,36 | 21,1 |
| 8 | 12,86 | 20 | 20 | 120 | 6,57 | 18,66 |
| 9 | 12,86 | 20 | 40 | 120 | 7,78 | 19,56 |
| 10 | 12,86 | 20 | 60 | 120 | 8,90 | 21,33 |
| 11 | 12,86 | 20 | 80 | 120 | 10,56 | 22,04 |
| 12 | 12,86 | 20 | 98 | 30 | 8,20 | 25,1 |
| 13 | 12,86 | 20 | 98 | 60 | 10,30 | 24,4 |
| 14 | 12,86 | 20 | 98 | 90 | 10,67 | 25,1 |

Таким образом, проведенные опыты показывают, что в каждом конкретном случае необходим специфический подход к той или иной руде и определение оптимального сочетания различных факторов процесса.

Извлечение $Fe_2O_3$ и $Al_2O_3$ в раствор с повышением температуры разложения до 98°С изменяется. При температуре выше 60°С наблюдается резкое увеличение извлечения оксидов алюминия и железа. Практически полное завершение разложения $Fe_2O_3$ происходит за 30 мин при $C_{HCl}$=20 мас%. Некоторое снижение извлечения оксида алюминия при увеличении продолжительности процесса сверх 2 часов можно объяснить гидролизом хлорида алюминия.

Изменение концентрации HCl в пределах 20-36% мало влияет на выделение глинозема в раствор.

В результате выполненных исследований разложения каолинового сырья соляной кислотой (обезжелезование) можно рекомендовать следующие условия процесса: продолжительность

30 мин, температура разложения 60-98°С, концентрация соляной кислоты 20 мас% [66, 68].

Таблица 7

Солянокислотное разложение сиаллитов месторождения Миенаду (проба 25)

| № опыта | Условия опытов | | | | Степень извлечения, мас% | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $V_{HCl}$, мл | $C_{HCl}$, % | Т, °С | Время, мин | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ |
| 1 | 54,8 | 5 | 98 | 120 | 14,01 | 64,2 |
| 2 | 28,5 | 10 | 98 | 120 | 13,10 | 70,66 |
| 3 | 18,5 | 15 | 98 | 120 | 14,30 | 82,59 |
| 4 | 14,5 | 20 | 98 | 120 | 14,01 | 81,22 |
| 5 | 10,0 | 25 | 98 | 120 | 13,89 | 82,59 |
| 6 | 8,7 | 30 | 98 | 120 | 14,01 | 82,59 |
| 7 | 7,0 | 36 | 98 | 120 | 14,01 | 77,09 |
| 8 | 14,9 | 20 | 20 | 120 | 14,0 | 69,32 |
| 9 | 14,9 | 20 | 40 | 120 | 13,3 | 72,42 |
| 10 | 14,9 | 20 | 60 | 120 | 14,2 | 80,50 |
| 11 | 14,9 | 20 | 80 | 120 | 14,28 | 82,50 |
| 12 | 14,9 | 20 | 98 | 30 | 13,61 | 82,48 |
| 13 | 14,9 | 20 | 98 | 60 | 14,28 | 82,78 |
| 14 | 14,9 | 20 | 98 | 90 | 14,05 | 85,40 |

### *1.7.2. Солянокислотное разложение предварительно обожженных каолиновых глин и сиаллитов*

Каолиновое сырье трудно вскрывается минеральными кислотами в обычных условиях. Для облегчения проводят дегидратирующий обжиг.

Предварительный обжиг каолиновых глин и сиаллитов до 500-600°С мало влияет на извлечение $Fe_2O_3$, но приводит к повышению извлечения $Al_2O_3$ до 80-83%. При 800-900°С наблюдается незначительное извлечение $Al_2O_3$ в раствор. Это объясняется образованием небольшого количества $\gamma$-$Al_2O_3$ и при 800°С - муллита, трудно растворимых в кислоте [67, 68].

### *1.7.3. Сернокислотное разложение сиаллитов*

Каолинсодержащее сырье – сиаллиты – содержат большое количество железа, которое препятствует их использованию в естественном виде в производстве фарфорофаянсовых изделий.

Сернокислотная переработка сиаллитов проводилась с целью получения глинозема, коагулянтов и сырья для фарфорофаянсовой промышленности [50, 71].

На рисунке 18 приведена зависимость степени извлечения $Fe_2O_3$ и $Al_2O_3$ от температуры, концентрации серной кислоты, продолжительности процесса и размера частиц. Найдены оптимальные условия проведения процесса для максимального извлечения полезных компонентов.

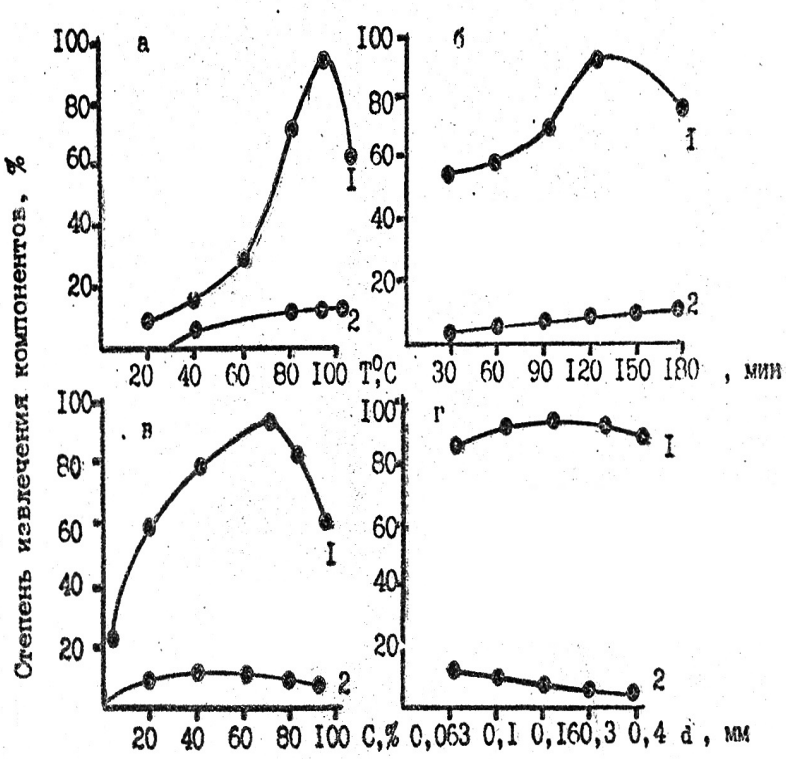


***Рисунок 18.*** *Зависимость степени извлечения компонентов сырья от температуры (а), продолжительности процесса (б), концентрации $H_2SO_4$ (в) и размера частиц (г). 1 - $Fe_2O_3$; 2 - $Al_2O_3$.*

### *1.7.4. Изучение кинетики солянокислотного разложения сиаллитов*

Обзор литературы по кинетике кислотного разложения минералов алюмосиликатных руд указывает на отсутствие таких данных для сиаллитов.

Основные факторы, влияющие на скорость процесса: температура разложения 20-98°С, размер частиц сырья 0,63-0,063 мм, стехиометрическое количество 20% HCl. Из вида кинетических кривых (рисунок 19) следует, что извлечение $Fe_2O_3$, входящего в состав сиаллита, при 20-40°С и начальных точках 60-98°С имеет прямолинейный характер. После 20 мин (60-98°С) извлечение $Fe_2O_3$ увеличивается плавно. Эти кинетические кривые описываются уравнением первого порядка:

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

.

Величина кажущейся энергии активации Е, найденная по уравнению Аррениуса, составляет -29,02 кДж/моль.

Исследования влияния размера частиц на степень извлечения $Fe_2O_3$ показали, что равномерное увеличение извлечения объясняется ростом удельной поверхности контакта реагирующих частиц с соляной кислотой.

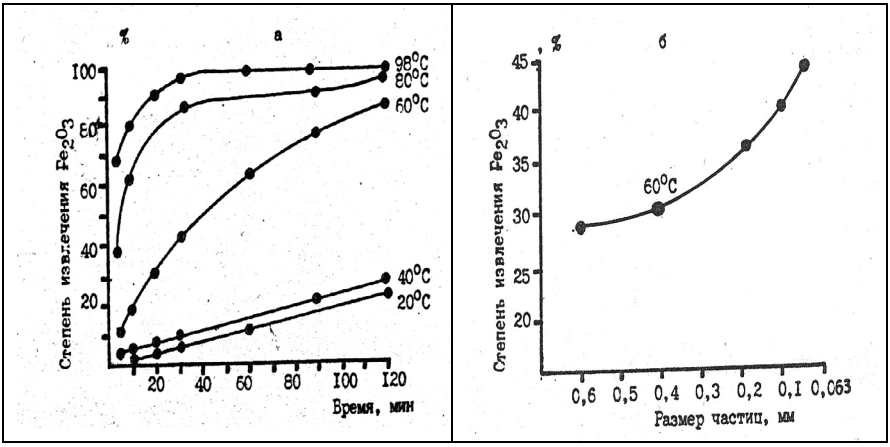


***Рисунок 19.*** *Зависимость степени извлечения оксидов железа от времени (а) и размера частиц (б) при солянокислотном разложении сиаллита.*

Зависимость скорости процесса от размера частиц указывает, что разложение протекает во внутридиффузионной области (рисунок 19б). Таким образом, процесс кислотного разложения сиаллитов в исследованных интервалах изменения параметров протекает в смешанной области, близкой к переходной. Об этом свидетельствует численное значение энергии активации (-29,02 кДж/моль) и функциональная зависимость между скоростью реакции и размером частиц сиаллитов [72].

### *1.7.5. Термообработка и солянокислотное разложение каолинсодержащего сырья*

Важной операцией для кислотных способов переработки каолинсодержащих материалов является дегидратация последних с образованием слабокристаллизованного метакаолинита, структура которого по мере возрастания температуры упорядочивается и выше $900^0$C постепенно переходит в структуру муллита [68].

Метод термообработки с последующей кислотной обработкой опробован для шламов каолинсодержащего сырья – сиаллитов Зиддинского месторождения. Химический состав сиаллита и его шламов, полученных после его солянокислотного обезжелезования, приведен в таблице 8.

С целью максимального извлечения глинозема, чистого по железу, из состава шлама, было исследование влияния различных факторов, как на термообработку облагороженного материала, так и на солянокислотную обработку полученного огарка (таблица 9).

Как видно из таблицы 9, максимальное извлечение $Al_2O_3$ достигается при 600°C. Извлечение в раствор остаточного содержания $Fe_2O_3$ в огарке составляет 50-70%.

В результате проведенных исследований определены рациональные условия кислотного разложения огарка [68].

Таблица 8

Химический состав сиаллита и продуктов его переработки

| Материал | Содержание % | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SiO_2$ | $TiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | $K_2O$ | $Na_2O$ | п.п.п. |
| Исходный сиаллит | 39,82 | 1,17 | 30,45 | 14,00 | 2,38 | 0,4 | 0,2 | 12,05 |
| Шлам, полученный при облагораживании сиаллита | 52,2 | 1,10 | 30,43 | 0,80 | 1,80 | 0,2 | 0,2 | 13,69 |
| Огарок облагороженного сиаллита, полученный при температуре 580°С в течение 60 мин | 57,4 | 1,21 | 33,50 | 0,88 | 1,98 | 0,22 | 0,22 | 3,59 |
| То же 600°С | 57,8 | 1,22 | 33,74 | 0,89 | 2,10 | 0,22 | 0,22 | 2,79 |
| То же 630°С | 58,0 | 1,22 | 33,83 | 0,89 | 2,12 | 0,23 | 0,23 | 2,49 |
| То же 650°С | 58,2 | 1,23 | 34,00 | 0,90 | 2,16 | 0,24 | 0,24 | 2,19 |
| То же 700°С | 58,4 | 1,23 | 34,05 | 0,91 | 2,24 | 0,25 | 0,25 | 1,79 |
| То же 800°С | 58,8 | 1,24 | 34,30 | 0,93 | 2,35 | 0,27 | 0,27 | 1,0 |
| То же 900°С | 59,3 | 1,25 | 34,56 | 0,96 | 2,50 | 0,30 | 0,30 | 0,09 |

Таблица 9

Извлечение компонентов путем термообработки и солянокислотного разложения облагороженных каолинсодержащих глин Зиддинского месторождения

| № опыта | Условия обжига | | Условия кислотного разложения | | | Степень извлечения, мас% | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Т, °С | Продолжительность, мин | Концентрация HCl, % | Т, °С | Продолжительность, мин | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** | **7** | **8** |
| 1 | 580 | 60 | 20 | 98 | 120 | 90,0 | 59,9 |
| 2 | 600 | 60 | 20 | 98 | 120 | 99,9 | 69,9 |
| 3 | 630 | 60 | 20 | 98 | 120 | 98,6 | 55,2 |
| 4 | 650 | 60 | 20 | 98 | 120 | 97,5 | 54,5 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 700 | 60 | 20 | 98 | 120 | 96,6 | 53,2 |
| 6 | 800 | 60 | 20 | 98 | 120 | 78,8 | 51,3 |
| 7 | 900 | 60 | 20 | 98 | 120 | 77,2 | 50,2 |
| 8 | 600 | 30 | 20 | 98 | 120 | 90,5 | 59,8 |
| 9 | 600 | 120 | 20 | 98 | 120 | 87,9 | 56,5 |
| 10 | 600 | 60 | 5 | 98 | 120 | 88,6 | 47,9 |
| 11 | 600 | 60 | 10 | 98 | 120 | 90,3 | 58,5 |
| 12 | 600 | 60 | 15 | 98 | 120 | 92,4 | 63,8 |
| 13 | 600 | 60 | 20 | 30 | 120 | 4,0 | 5,5 |
| 14 | 600 | 60 | 20 | 50 | 120 | 19,0 | 10,6 |
| 15 | 600 | 60 | 20 | 75 | 120 | 79,7 | 46,6 |
| 16 | 600 | 60 | 20 | 98 | 30 | 81,1 | 53,2 |
| 17 | 600 | 60 | 20 | 98 | 60 | 85,4 | 63,9 |

Каолиновое сырье и продукты его кислотной обработки являются возможным компонентом фарфоровой массы [70].

К объектам, способным обеспечить нужды фарфорового предприятия, относятся Зиддинское комплексное каолин-угольное месторождение, а также Восточно-Зиддинское и Акбатагское проявления сиаллитов.

Каолиновый материал для фарфоровых изделий получен обработкой рудного каолинового сырья абгазной соляной кислотой, являющейся отходом производства ПО «Таджикхимпром». После облагораживания пробы 74 содержание суммы оксидов железа не превышало 0,8%. На рентгенограмме сиаллита, обработанного в оптимальных условиях для испытаний на фарфоровые изделия, сохраняются рефлексы железосодержащего минерала – гетита [70].

Керамико-технологические испытания каолинового сырья и опытных масс, приготовленные с использованием местных сырьевых материалов, по свойствам (усадка, механическая прочность, адсорбция, влажность, коэффициент загустеваемости, водопоглощение) близки к производственной массе фарфорового завода.

## 1.8. Азотнокислотное разложение каолиновых глин месторождения Чашма-Санг и аргиллитов месторождения Зидды и Чашма-Санг

### *1.8.1. Разложение каолиновых глин месторождения Чашма-Санг азотной кислотой*

Как было отмечено выше в работах [24-38, 41, 62], изучено соляно- и сернокислотное разложение каолиновых глин месторождения Чашма-Санг и аргиллитов месторождений Зидды и Чашма-Санг. В настоящем подразделе изучено азотнокислотное разложение каолиновых глин месторождения Чашма-Санг.

Химический и минералогический составы каолиновых глин месторождения Чашма-Санг приведены в таблицах 1 и 2. Как видно из таблиц 1 и 2, каолиновые глины в своём составе содержат $Al_2O_3$ – 24,8%, $Fe_2O_3$ – 10,98%. Кроме того, указанная глина содержит $K_2O$ – 2,65%, из которого при азотнокислотной обработке можно выделить ценный продукт – калиевую селитру.

В таблице 10 приведены результаты спектрального анализа исходной каолиновой глины, полученные методом атомно-эмиссионного спектрального анализа на приборе ДФС-8.

Таблица 10

Результаты спектрального анализа исходной каолиновой глины

| | Компоненты | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ti | Pb | Ba | Cu | Cr | Ni | V | Zn |
| Содержание, мас% | 1.8 | - | - | 0.01 | - | - | 0.01 | 0.01 |

Из таблицы 10 видно, что в составе каолиновой глины, кроме Al, Fe и Si, имеются также и другие элементы в очень незначительных количествах, которые трудно определить химическими методами.

В работах [51-64] изучено влияние температуры, продолжительности процесса и концентрации кислоты на степень извлечения полезных компонентов для каолиновых глин месторождения Чашма-Санг и аргиллитов месторождений Зидды и Чашма-Санг азотной кислотой.

На рисунке 20 приведена зависимость степени извлечения оксидов $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$ из состава обожженной породы от: а)

температуры, б) продолжительности процесса и в) концентрации азотной кислоты для каолиновых глин месторождения Чашма-Санг.

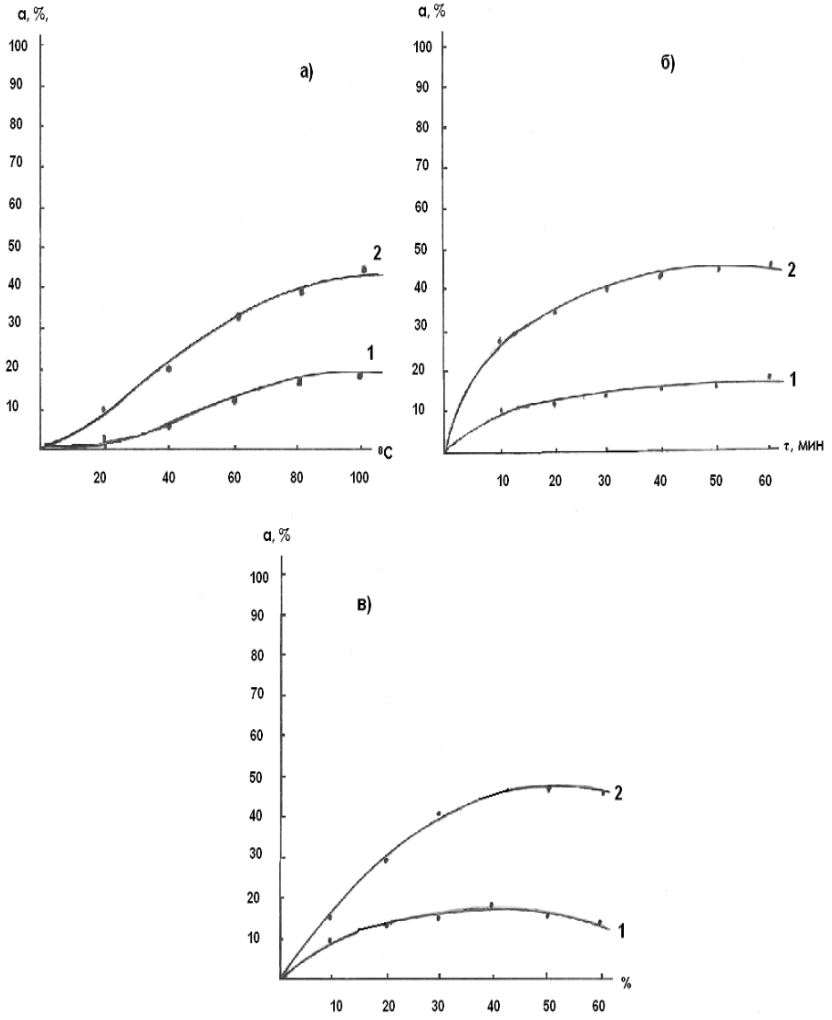


***Рисунок 20**. Зависимость степени извлечения $Al_2O_3$ (1) и $Fe_2O_3$ (2) в раствор от: температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации $HNO_3$ (в) при азотнокислотном разложении каолиновых глин месторождения Чашма-Санг.*

Влияние температуры (рисунок 20а) на вскрываемость компонентов изучено в интервале температур от 20 до 98˚С, где неизменными факторами являлись: длительность обработки - 60 мин; концентрация кислоты - 40-45%, дозировка $HNO_3$ - 100% от стехиометрического количества.

Из рисунка 20а видно, что с ростом температуры степень извлечения компонентов существенно увеличивается.

Зависимость степени извлечения оксидов $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$ от продолжительности процесса азотнокислотной обработки каолиновой глины изучали в интервале времени от 10 до 60 мин. С увеличением длительности процесса обработки до 60 мин при температуре 98˚С извлечение $Al_2O_3$ возрастает от 10 до 17%, а $Fe_2O_3$ - от 26 до 45% (рисунок 20б). Дальнейшее увеличение продолжительности процесса не дает заметного увеличения степени извлечения компонентов. Для максимального извлечения компонентов достаточна часовая обработка исходного сырья.

Влияние концентрации азотной кислоты на разложение руды изучалось в интервале концентраций от 10 до 60% (рисунок 20в). Неизменными факторами в данном процессе являлись: температура 98˚С и продолжительность 60 мин. С ростом концентрации кислоты от 30 до 45% степень извлечения компонентов возрастает, достигая максимального значения для $Al_2O_3$ -16% и для $Fe_2O_3$ - 45%. При дальнейшем увеличении концентрации кислоты степень извлечения компонентов из руды не изменяется, а затем снижается.

Таким образом, в результате выполненных исследований можно рекомендовать следующие условия процесса разложения каолиновой глины: температура кислотного разложения 60 мин; концентрация азотной кислоты 40-45% и размер частиц «-0.1 мм» [63].

### *1.8.2. Азотнокислотное разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана*

В работах [56-61] исследовано разложение аргиллитов и каолиновых глин азотной кислотой. Проводились исследования зависимости степени извлечения оксидов алюминия и железа из состава обожженных пород от температуры, продолжительности процесса и концентрации азотной кислоты.

Для определения минералогического состава аргиллитов месторождения Чашма-Санг были сняты рентгенограммы исходного аргиллита.

На рисунке 21 приведена штрих-диаграмма исходного аргиллита. Как видно из штрих-диаграммы, в составе аргиллитов имеются следующие минералы: каолинит, гематит, кварц, монтмориллонит, гидраргиллит, гидрослюда.

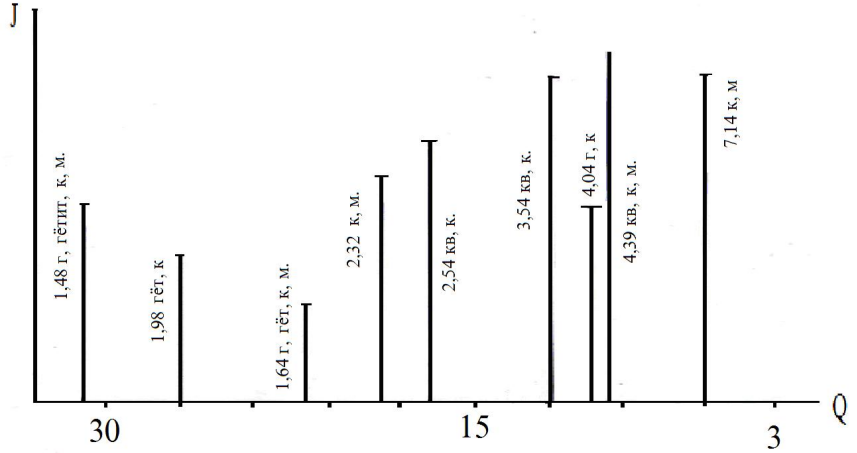


***Рисунок 21.*** *Штрих-диаграмма исходного аргиллита месторождения Чашма-Санг Таджикистана (г - гематит, к - каолинит, кв - кварц, м – монтмориллонит).*

После обжига при температуре 500°С и кислотной обработки также снята рентгенограмма аргиллитов, на которой характерным минералом является кварц. Остальные минералы разлагаются при азотнокислотной обработке и переходят в раствор.

Химический состав аргиллитов месторождения Чашма-Санг состоит из (мас%): $Al_2O_3$ – 31.6; $Fe_2O_3$ – 8.74; $SiO_2$ – 42.86; $Na_2O$ – 0.1; $K_2O$ – 2.95; CaO – 1.0; MgO – 1.0; п.п.п. – 10.0.

Результаты спектрального анализа исходных аргиллитов месторождения Чашма-Санг (мас%) приведены в таблице 11.

Таблица 11

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

| Mg | Ti | K | Na | Pb | Ba | Cu | Cr | Ni | V | Zn | Co | Ca |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,0 | 0,6 | 2,95 | 0,1 | 0,001 | 0,03 | 0,01 | 0,03 | 0,03 | 0,01 | 0,6 | 0,002 | 1,0 |

Результаты спектрального анализа осадка после обжига при 500°С и азотнокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг (мас%) приведены в таблице 12.

Таблица 12

Результаты спектрального анализа осадка после кислотного разложения (мас%)

| Mg | Ti | K | Na | Pb | Ba | Cu | Cr | Ni | V | Zn | Co | Ca |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,05 | 0,01 | 1,5 | 0,05 | 0,005 | 0.07 | 0.009 | 0.012 | 0.009 | 0.005 | 0.003 | 0.0005 | 0.012 |

Для определения степени извлечения компонентов породы при азотнокислотном разложении пробы аргиллита месторождения Чашма-Санг предварительно измельчали в лабораторно-шаровой мельнице до размера частиц «-0.1 мм». Далее пробу подвергали обжигу при температуре 500°С в течение 60 мин.

Обожженную породу аргиллита подвергали азотнокислотной обработке. На рисунке 22 представлена зависимость извлечения оксидов алюминия и железа при азотнокислотном разложении аргиллитов от температуры, продолжительности процесса и концентрации кислоты. Как видно из рисунка 22, максимальные значения степени извлечения компонентов достигнуты при температуре 98°С и составили: для $Al_2O_3$ – 97%, для $Fe_2O_3$ – 66.5% (рисунок 22а).

Зависимость степени извлечения оксидов алюминия и железа от продолжительности азотнокислотной обработки изучали в интервале 10-60 мин (рисунок 22б). Максимальное значение

степени извлечения достигнуто при 60 мин при обработке 45% $HNO_3$.

Влияние концентрации $HNO_3$ на разложение руды изучали в интервале концентрации 20-60.5%, неизменными факторами процесса являлись: температура – 98°С; продолжительность – 60 мин. Из рисунка 22в видно, что максимальные извлечения: $Al_2O_3$ - 97% и $Fe_2O_3$ – 66.5% достигаются при обработке руды 45% $HNO_3$.

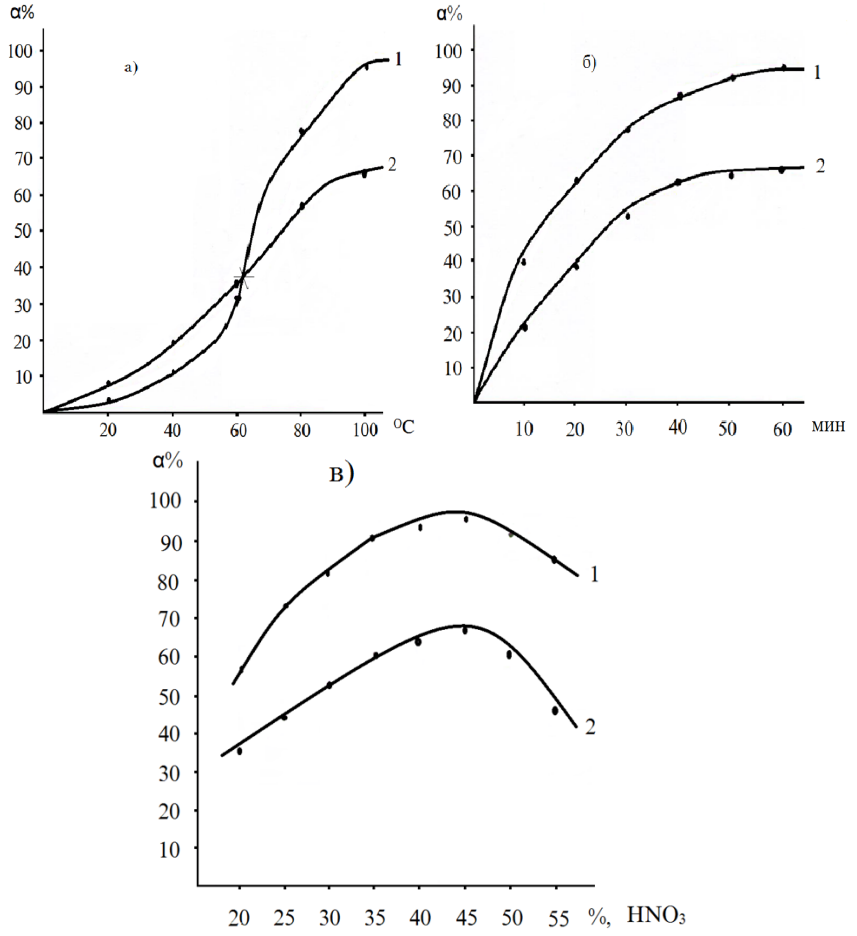


***Рисунок 22.*** *Зависимость степени извлечения $Al_2O_3$ (1) и $Fe_2O_3$ (2) от: температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации $HNO_3$ (в) при азотнокислотном разложении аргиллитов месторождения Чашма-Санг.*

В результате проведенных опытов рекомендуются следующие оптимальные условия разложения аргиллитов Чашма-Санг азотной кислотой: температура обжига – 500-550°С; температура кислотного разложения – 98°С; продолжительность разложения – 60 мин; концентрация азотной кислоты – 45% и размер измельченных частиц породы «-0.1 мм» [56, 60, 64].

### *1.8.3. Кинетика азотнокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг*

В работе [57] изучена кинетика азотнокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг для выявления скорости извлечения $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$.

Характер кинетических кривых (рисунок 23а) разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг азотной кислотой при извлечении в раствор оксида алюминия указывает на то, что разложение аргиллита происходит очень быстро и в течение 1 часа достигается 89.8-97% извлечение при температуре 98°С, при 80°С извлечение составляет 77.9%.

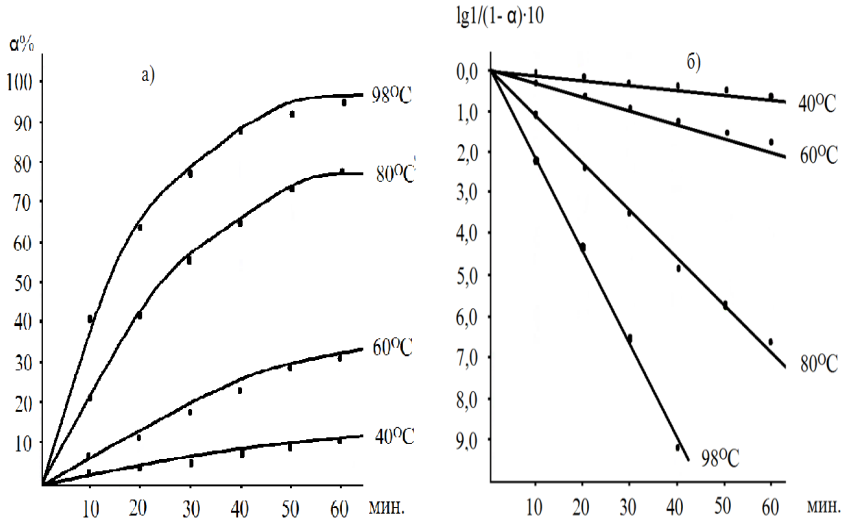


***Рисунок 23.*** *Зависимость степени извлечения $Al_2O_3$ от продолжительности процесса (а) и зависимость* $\lg 1/(1-\alpha)$ *от времени (б) при азотнокислотном разложении аргиллитов месторождения Чашма-Санг.*

Константы скорости разложения аргиллитов рассчитывали, используя кинетическое уравнение первого порядка.

Образцы выдерживали при заданной температуре в течение определенного времени, далее охлаждали в эксикаторе, тщательно фильтровали и аликвоту подвергали анализу. С повышением температуры и времени степень извлечения $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$ возрастает. Так, при длительности процесса разложения 60 мин в интервале температур 40-98°С степень разложения $Al_2O_3$ увеличивается от 11 до 97% (рисунок 23а), а степень извлечения $Fe_2O_3$ увеличивается от 19 до 66% (рисунок 25а).

Кинетические кривые процесса разложения при 40 и 60°С имеют прямолинейный характер, а выше 60°С – наклонный характер.

В области температур выше 60°С происходит почти полное разложение глиноземсодержащих минералов и частичное разложение железосодержащих минералов.

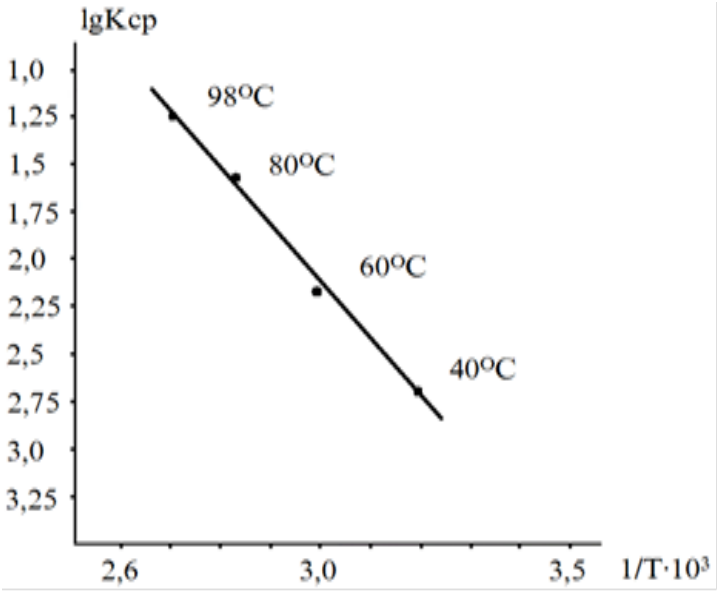


***Рисунок 24.*** *Зависимость lgK от обратной абсолютной температуры при азотнокислотном разложении аргиллитов месторождения Чашма-Санг и извлечении $Al_2O_3$.*

На рисунках 24 и 26 представлены зависимости логарифма константы скорости разложения $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$ от величины обратной абсолютной температуры. Как видно из рисунков 24 и 26, точки удовлетворительно укладываются на прямую Аррениуса. По наклону прямой была вычислена кажущаяся энергия активации, которая составила: для $Al_2O_3$ – 45.42 кДж/моль, а для $Fe_2O_3$ – 50.54 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в кинетической области. Это объясняется тем, что железосодержащие минералы при обжиге переходят в труднорастворимые модификации. Оксид алюминия, находящийся в составе минерала каолинит, при обжиге (600°С) переходит в легкорастворимую форму - метакаолинит.

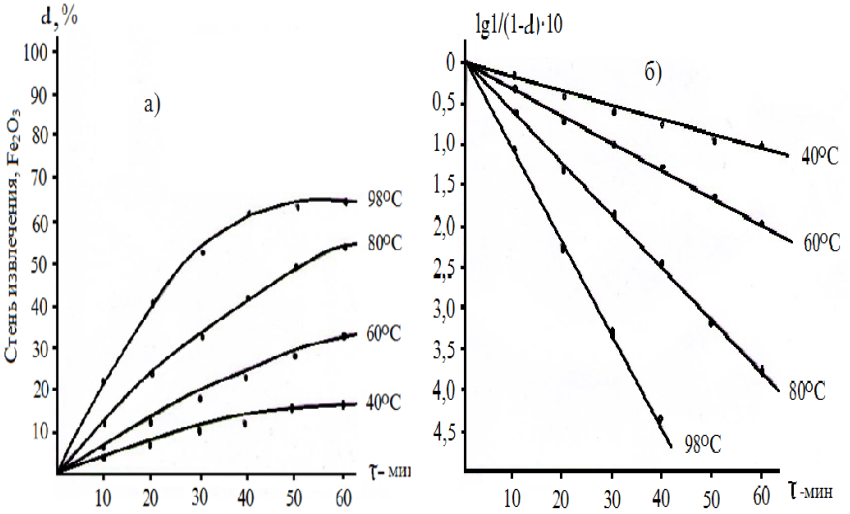


***Рисунок 25.*** *Зависимость степени извлечения $Fe_2O_3$ от продолжительности процесса (а) и зависимость* $\lg 1/(1-\alpha)$ *от времени (б) при азотнокислотном разложении аргиллитов месторождения Чашма-Санг.*

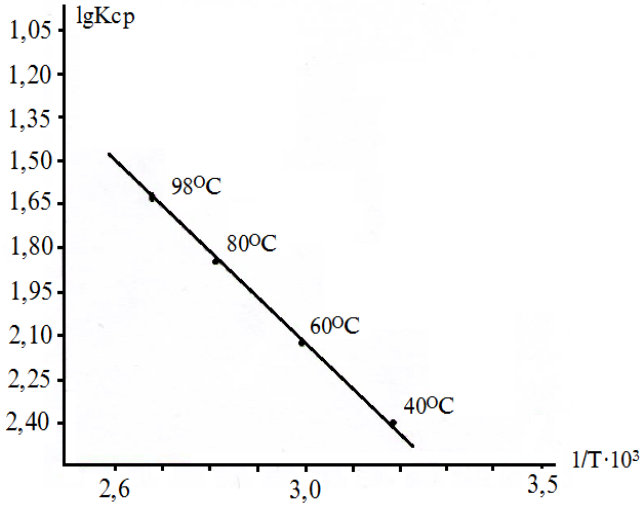


***Рисунок 26.*** *Зависимость lgK от обратной абсолютной температуры при азотнокислотном разложении аргиллитов месторождения Чашма-Санг и извлечении $Fe_2O_3$.*

## 1.9. Азотнокислотное разложение аргиллитов месторождения Зидды Республики Таджикистан

В работах [58, 64] было изучено азотнокислотное разложение аргиллитов.

Обожжённый аргиллит подвергался азотнокислотной обработке (концентрация $HNO_3$ 40 мас%) в течение 60 мин при 95-98°С [58, 64].

На рисунке 27 приведена зависимость степени извлечения $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$: от температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации азотной кислоты (в).

Из рисунка 27а видно, что с повышением температуры от 20 до 98°С извлечение $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$ возрастало и достигало 52% для $Al_2O_3$ (кривая 1) и 86% для $Fe_2O_3$ (кривая 2).

Зависимость степени извлечения $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$ от продолжительности процесса азотнокислотной обработки аргиллитов изучали в интервале от 10 до 60 мин (рисунок 27б).

С увеличением длительности процесса переработки до 60 мин при оптимальной температуре 95-98°С извлечение $Al_2O_3$ возрастало до 48% (кривая 1), а $Fe_2O_3$ – до 88% (кривая 2). Дальнейшее увеличение продолжительности процесса не давало

заметного увеличения степени извлечения компонентов. Для максимального извлечения $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$ достаточна часовая обработка.

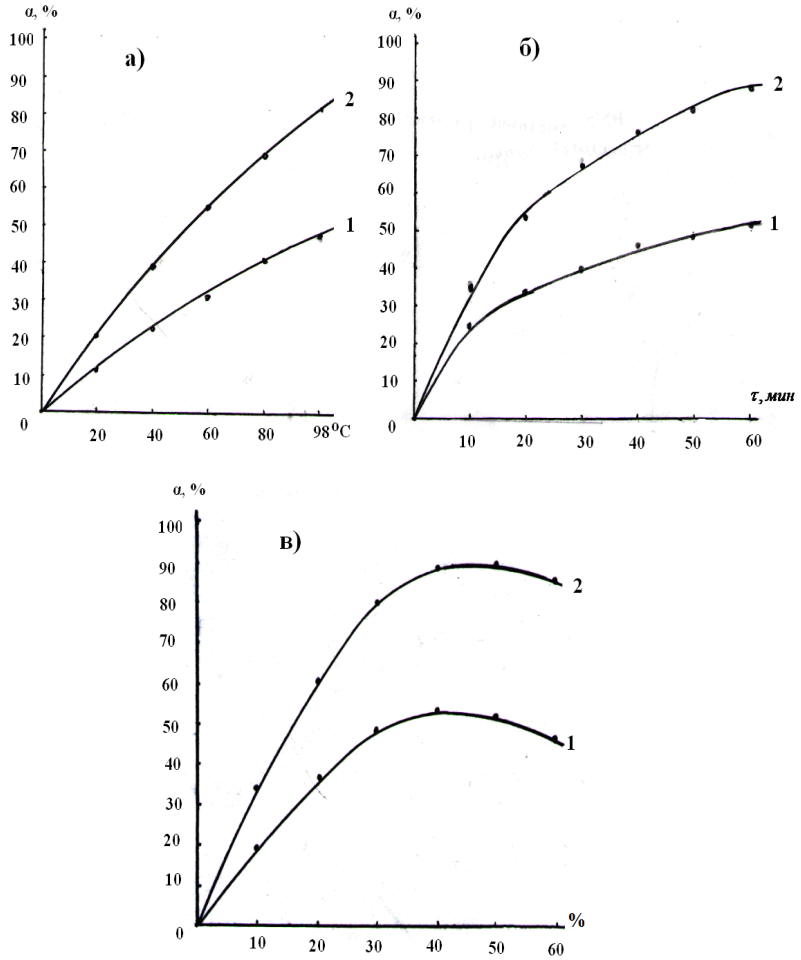


***Рисунок 27.*** *Зависимость степени извлечения $Al_2O_3$ (1) и $Fe_2O_3$ (2) в раствор из состава обожжённой породы: от температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации азотной кислоты (в).*

В следующей серии опытов изучалось влияние концентрации азотной кислоты на разложение руды. Концентрация кислоты

изменялась от 10 до 58% (рисунок 27в), а неизменными факторами в данном процессе являлись температура и продолжительность процесса. С ростом концентрации кислоты от 10 до 40% степень извлечения компонентов возрастала, достигая максимального значения 51% для $Al_2O_3$ (кривая 1) и 87% для $Fe_2O_3$ (кривая 2).

При дальнейшем увеличении концентрации кислоты выше 40% степень извлечения компонентов из руды монотонно падает, при 58% концентрации кислоты степень извлечения $Al_2O_3$ составляла 43% (кривая 1) и $Fe_2O_3$ – 78% (кривая 2).

Этот процесс объясняется уменьшением соотношения между жидкой и твердой фазами, что приводит к увеличению вязкости пульпы, уменьшению скорости диффузионного переноса.

Таким образом, можно рекомендовать следующие условия разложения аргиллитов месторождения Зидды Республики Таджикистан: температура обжига 500-600°С; температура кислотного разложения 95-98°С; продолжительность обработки 60 мин, концентрация кислоты 40% и размер частиц «-0.1 мм» [58, 64].

На основании проведённых исследований предложена принципиальная технологическая схема получения нитратов алюминия, железа и других компонентов (рисунок 28).

Способ переработки включает в себя следующие основные стадии:

- измельчение сырья до размера частиц «-0.1 мм»;
- дегидратирующий обжиг при температуре 500-600°С в течение 60 мин;
- кислотное разложение сырья при температуре 95-100°С в течение 60 мин;
- фильтрование.

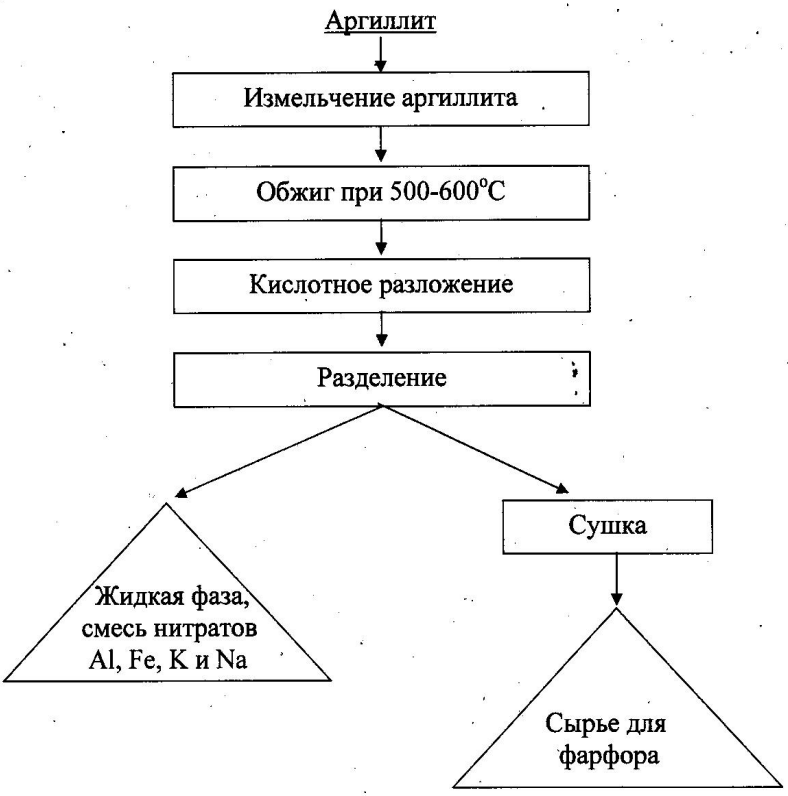


***Рисунок 28.*** *Принципиальная технологическая схема переработки аргиллита месторождения Зидды азотнокислотным способом.*

При кислотном разложении аргиллитов в раствор извлекаются нитраты алюминия, железа, натрия и калия. В осадок выпадает $SiO_2$, который может использоваться для производства фарфоровых изделий.

После разделения раствора, содержащего нитраты алюминия, железа, натрия и калия, нитраты калия и натрия можно использовать в качестве минеральных удобрений. Из нитратов алюминия и железа, после разделения щелочным способом, можно по технологии Байера получить глинозём [63].

## 1.10. Изучение коагулирующей способности алюможелезосодержащих растворов, полученных при кислотном разложении сиаллитов

Для получения коагулянтов использовались сиаллиты Восточно-Зиддинского и Акбатагского проявлений.

Коагулирующую способность алюможелезосодержащих коагулянтов изучали методом пробного коагулирования при осветлении воды реки Варзоб.

Получаемые коагулянты обладают хорошей коагулирующей способностью при значении pH 7,0-11,0. Особенно при pH исходной воды 7,8-10,0 образуются проточные хлопья с хорошими адсорбционными свойствами, быстро оседающие с образованием плотного осадка.

При мутности воды 3367 мг/л доза коагулянта, равная 40 мг/л (по $Al_2O_3 + Fe_2O_3$)обеспечивает эффект очистки 97,5% [72].

Замена иона $SO_4^{-2}$ на $Cl^-$ в питьевой воде целесообразна с гигиенической точки зрения. Повышение концентрации хлоридов и гидрокарбонатов в воде способствует упрочнению структуры хлопьев, тогда как сульфаты, наоборот, понижают их прочность.

Зимой, при низких температурах 5-12°С и низком уровне pH использование смешанного коагулянта почти полностью устраняет необходимость добавления щелочи.

На основе проведенных исследований предлагается принципиальная технологическая схема комплексной переработки сиаллитов кислотным методом с целью получения глинозема, коагулянтов и фарфоровой массы [72].

# ГЛАВА 2.
# ХЛОРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД

В ряде работ [2, 17, 23-25] изучены процессы хлорирования алюминийсодержащих руд. Для нефелиновых сиенитов Таджикистана в работах [25-33] изучена кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов Турпи. Установлено, что во всем изученном температурном интервале 550-850°С процесс удовлетворительно описывается обобщенным кинетическом уравнением Ерофеева-Колмогорова и подчиняется уравнению Аррениуса.

Показано влияние размера частиц нефелинового сиенита и угля на показатели процесса хлорирования. С уменьшением размера частиц от 2,5 до 0,1 мм происходит равномерное возрастание степени хлорирования, а затем от 0,1 мм и меньше наблюдается резкое его возрастание, связанное с увеличением удельной поверхности контакта реагирующих частиц с хлором.

Установлено, что процесс хлорирования оксидов, входящих в нефелиновые сиениты Турпи, протекает во внутридифузионной области, а при измельчении материала менее 0,1 мм процесс начинает смещаться в кинетическую область. 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 [23-25] хлорным методом изучили процесс разложения каолиновых глин и сиаллитов. Авторами найдены оптимальные условия хлорирования каолиновых глин и сиаллитов в присутствии восстановителя: температура 800°С, продолжительность процесса 120 мин, количество восстановителя в шихте 50% и размер частиц 0,1 мм (рисунок 29).

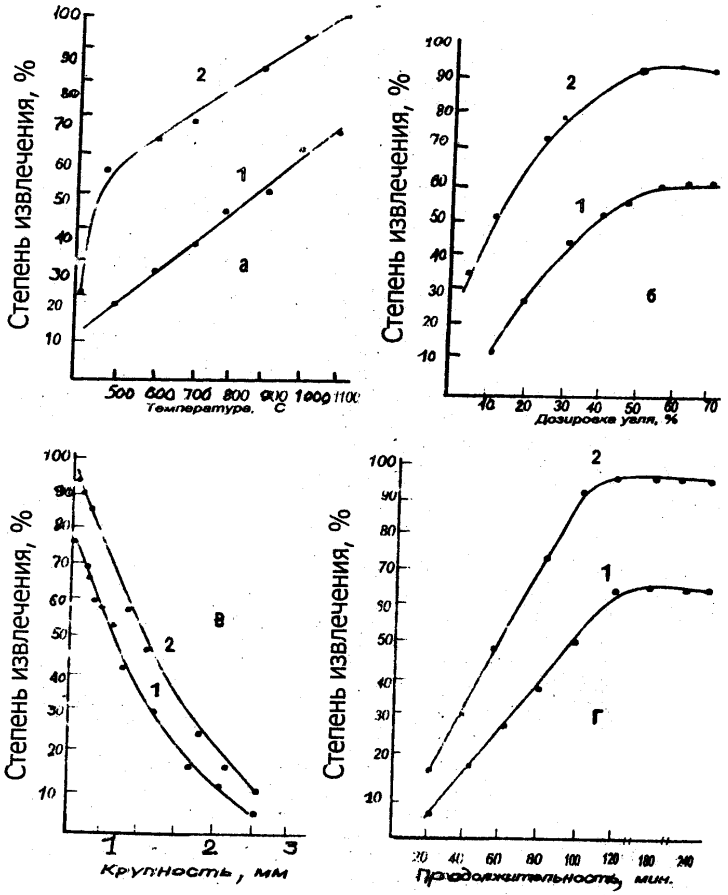


***Рисунок 29.*** *Зависимость степени извлечения от температуры (а), продолжительности (г), дозировки угля (б) и крупности частиц (в) при хлорировании сиаллитов. 1 – $Al_2O_3$; 2 – $Fe_2O_3$.*

Исследована кинетика обезжелезования сиаллитов без восстановителя. Значение энергии активации (Е=39,44 кДж/моль) и зависимость скорости хлорирования от размера частиц сиаллита свидетельствует о протекании процессов в диффузионной области [25].

Установлено, что двухстадийное хлорирование сиаллитов без восстановителя на первой стадии, и с восстановлением на второй

стадии способствует максимальному извлечению глинозёма из состава шихты [23].

Изучение влияния температуры, длительности хлорирования и размера частиц сиаллита на процесс обезжелезования проводили с навеской массы 5 г, при размере частиц шихты 0,1 мм. Варьирование параметрами процесса позволило определить условия максимального хлорирования оксидов, при которых вначале возгоняются практически только железосодержащие материалы (рисунок 30) [23].

Сущность двухстадийного хлорирования заключается в следующем: на первой стадии сиаллит хлорируется без участия восстановителя, а на второй стадии непрореагированный остаток смешивается в определенном соотношении с восстановителем – углем и гранулируется. Далее подвергается хлорированию газообразным хлором.

На первой стадии (без восстановителя) хлорируются только железосодержащие минералы, а алюмосодержащий – каолинит не хлорируется, поэтому первую стадию можно назвать обезжелезованием сырья.

Далее с целью хлорирования глинозема из состава шихты, проводилась вторая стадия хлорирования в присутствии восстановителя – угля. Обезжелезненная руда смешивалась с углем в соотношении (1:1). Исследовали степень хлорируемости глинозема в зависимости от температуры, продолжительности процесса. Температуру хлорирования сиаллитов изменяли в интервале от 400 до 800°С, продолжительность процесса 120 мин.

Как видно из рисунка 30а, с увеличением температуры увеличивается хлорируемость глинозема из состава шихты и при 800°С достигает 97,8%. С увеличением продолжительности процесса от 20 до 120 мин при 800°С степень хлорирования глинозема увеличивается и достигает 97,6% (рисунок 30б).

Результаты проведенных исследований показывают, что при температуре 600-700°С глиноземсодержащий минерал каолинит переходит в легковскрываемую форму – метакаолинит. В связи с этим во второй стадии хлорирования сырья достигается высокое извлечение глинозема, кроме того на степень извлечения глинозема оксид железа, имеющийся в составе сиаллита (14%) оказывает подавляющее действие [23-25].

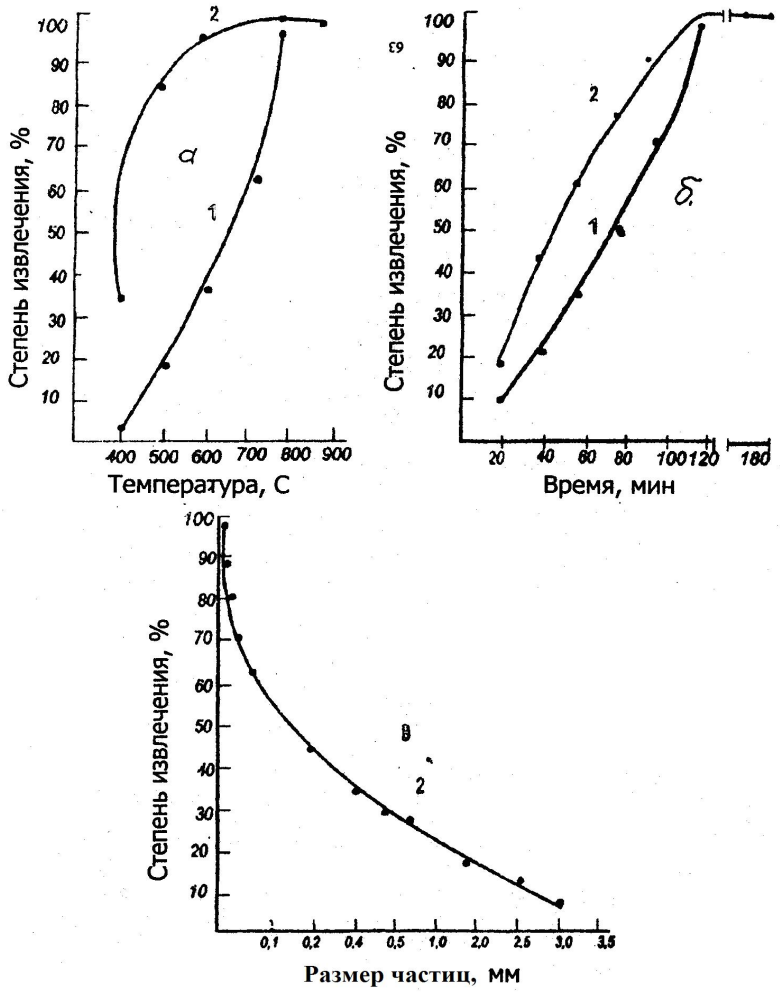


***Рисунок 30.*** *Зависимость степени извлечения оксидов железа (1 стадия) и алюминия (2 стадия) от температуры (а), продолжительности процесса (б) и размера частиц сиаллита (г) при хлорировании сиаллитов. 1 – $Al_2O_3$; 2 – $Fe_2O_3$.*

Исследована кинетика хлорирования обезжелезненных сиаллитов. Вычисленное значение кажущейся энергии активации (Е=69,79 кДж/моль) свидетельствует о протекании процесса в кинетической области [24, 25].

## 2.1. Хлорирование аргиллитов месторождения Зидды

В работах [51-54] исследованы процессы разложения аргиллитов Таджикистана хлорным методом. Изучены физико-химические свойства исходных и конечных продуктов хлорирования. Изучена кинетика процессов разложения оксидов алюминия и железа из аргиллитов.

Результаты хлорирования аргиллитов приведены на рисунке 29. Как видно из рисунка 31, в результате выполненных исследований можно рекомендовать следующие условия разложения аргиллита месторождения Зидды: температура обжига - 600°С; температура хлорирования – 700-800°С; продолжительность хлорирования аргиллита – 120 мин; содержание восстановителя в шихте – 40-50% и размер частиц менее 0,1 мм [51, 52].

## 2.2. Хлорирование аргиллитов месторождения Чашма-Санг

В работах [52-55] изучено хлорирование аргиллитов месторождения Чашма-Санг.

Влияние температуры на степень хлорирования оксидов, входящих в состав аргиллитов месторождения Чашма-Санг, изучали в пределах 400-1000°С, содержание восстановителя в шихте составляло 50%, размер частиц аргиллитов и угля был одинаков – 0,1 мм. Результаты опытов приведены на рисунке 32а. Максимальная степень извлечения оксидов алюминия и железа достигает при температуре 1000°С: $Al_2O_3$ – 78,4% и $Fe_2O_3$ – 97,2%. Значительное влияние температуры на процесс хлорирования оксидов наблюдается в интервале 500-700°С.

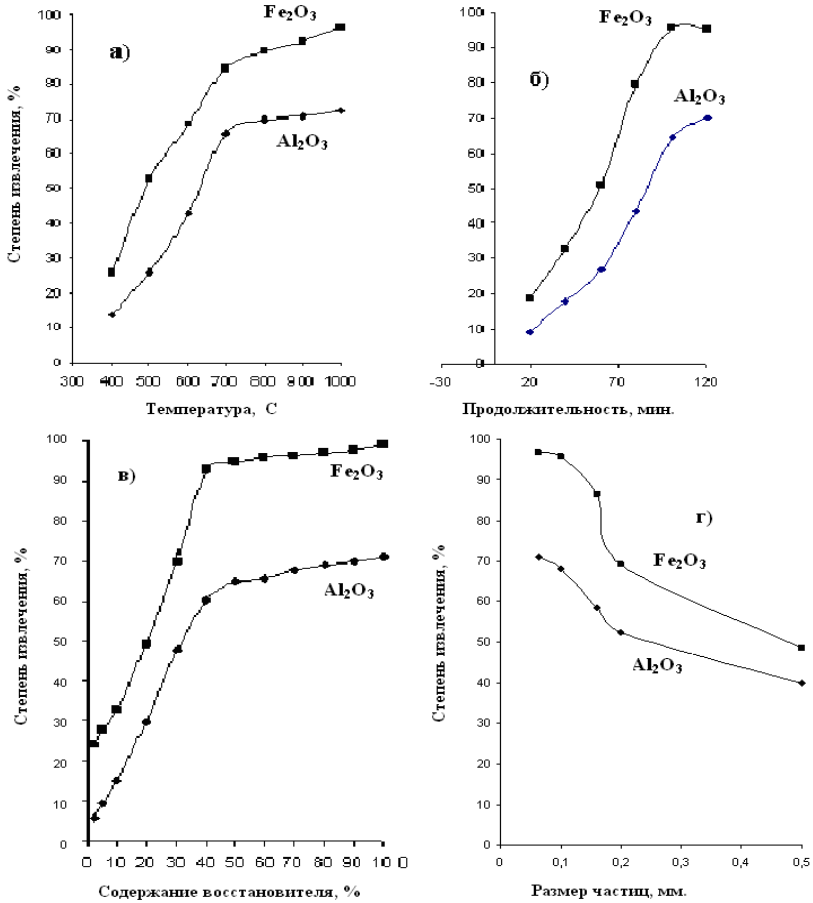


***Рисунок 31.*** *Зависимость степени извлечения оксидов $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$ месторождения Зидды от: температуры (а), продолжительности процесса хлорирования (б), содержания восстановителя (в) и размера частиц аргиллита (г) при хлорировании аргиллитов.*

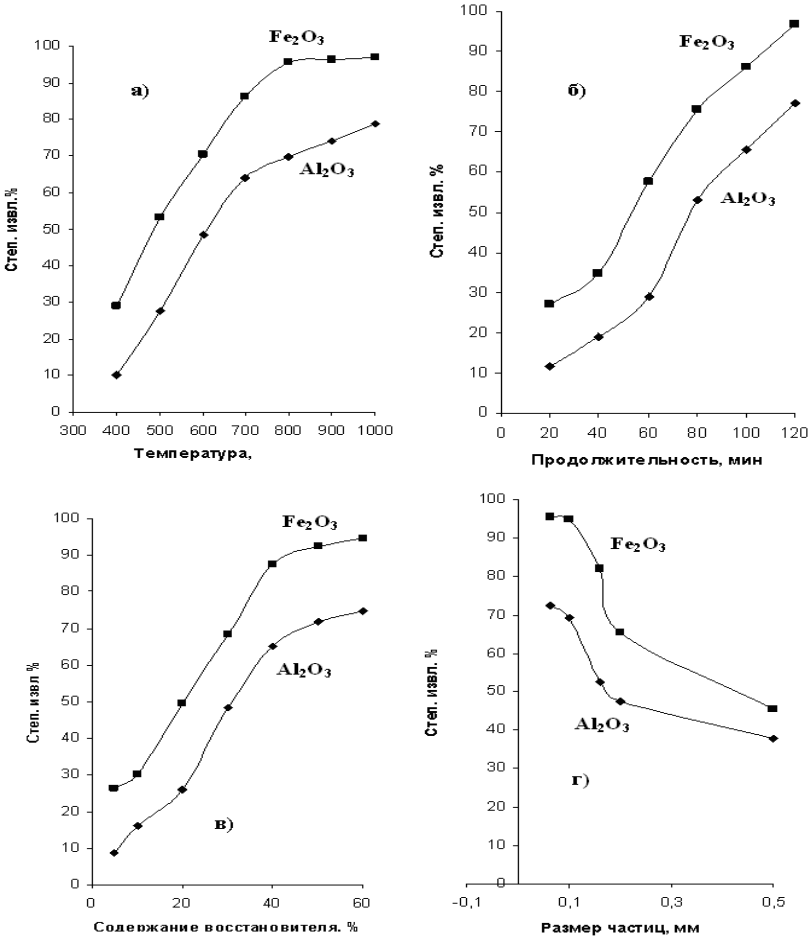


***Рисунок 32.*** *Зависимость степени извлечения оксидов $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$ месторождения Чашма-Санг от: температуры (а), продолжительности процесса хлорирования (б), содержания восстановителя (в) и размера частиц аргиллита (г) при хлорировании аргиллитов.*

Зависимость степени хлорирования оксидов алюминия и железа в зависимости от продолжительности хлорирования изучали в интервале от 20 до 120 мин (рисунок 32б). Постоянными факторами этого процесса были: температура – 800°С, размер частиц – 0,1 мм и содержание восстановителя – 50%. В изученных

интервалах продолжительности процесса степень извлечения оксидов увеличивается: оксид алюминия – от 11,6 до 76,8% и оксид железа – от 27,1 до 96,8%.

Влияние количества угля в шихте на хлорирование оксидов алюминия и железа из состава аргиллитов изучали при постоянной температуре. Содержание восстановителя в шихте изменялось от 5 до 60% (рисунок 32в).

Максимальная степень извлечения достигается при содержании угля в шихте 50-60% и составляет: $Al_2O_3$ - 74,6% и $Fe_2O_3$ – 94,7%. В процессе хлорирования использовали уголь Зиддинского месторождения, который проявил хорошую восстановительную способность [52].

Влияние размера частиц на степень хлорирования оксидов алюминия и железа изучали при температуре 800°С и продолжительности процесса 120 мин. Содержание восстановителя в шихте составляло 40-50%.

Как показывают результаты опытов, с уменьшением размера частиц от 0,5 до 0,063 мм степень извлечения оксидов постепенно увеличивается, достигая максимального значения для $Al_2O_3$ - 72,8% и $Fe_2O_3$ – 95,5%, соответственно (рисунок 32г).

Количество подаваемого хлора изменялось от 2 до 16 мл/мин. Результаты хлорирования приведены на рисунке 33. 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% [51, 52].

Исходя, из вышеизложенных результатов можно рекомендовать следующие условия для хлорирования аргиллитов месторождения Чашма-Санг: температура 700-750°С, продолжительность хлорирования оксидов – 100-120 мин; содержание восстановителя в шихте – 30-40% и размер частиц – 0,063 мм [51, 52].

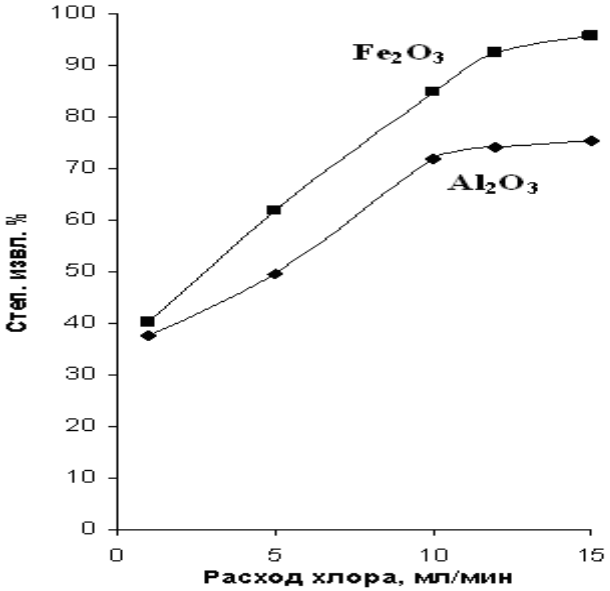


***Рисунок 33.*** *Зависимость степени извлечения оксида алюминия и железа от расхода хлора месторождения Чашма-Санг.*

Изучена кинетика хлорирования аргиллитов месторождений Зидды и Чашма-Санг. Вычисленная кажущаяся энергия активации процессов хлорирования оксида алюминия аргиллитов Зидды составляет 19,43 кДж/моль и оксидов алюминия аргиллитов Чашма-Санг – 48,37 кДж/моль [65].

Установлена зависимость удельной поверхности соприкосновения частиц аргиллита с газообразным хлором, а так же определен оптимальный расход хлора в процессе хлорирования [65, 66].

В условиях нашей республики применение хлорной технологии переработки аргиллитов может дать значительный экономический эффект. Наличие большого количества хлора, попутно получаемого с каустической содой при электролизе хлорида натрия на АООТ «Таджикхимпром» делает перспективным налаживание технологического процесса переработки аргиллитов хлорным способом.

На основе проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема двухстадийной

переработки аргиллитов месторождений Зидды и Чашма-Санг хлорным способом [51, 54].

Сущностью двухстадийной переработки является получение хлоридов железа и алюминия по отдельности при каждой стадии переработки. На рисунке 34 представлена принципиальная технологическая схема переработки руд хлорным способом. Предлагаются две стадии хлорирования: первая – без восстановителя, вторая – с восстановителем. В качестве восстановителя использовался уголь Зиддинского месторождения.

В первой стадии (без восстановителя) упрощается процесс хлорирования исходного сырья за счет исключения стадии предварительного смешивания сырья с твердым восстановителем и гранулирование полученной шихты. Во второй стадии предварительно готовится шихта, состоящая из обезжелезненного твёрдого остатка от первой стадии и угля, которая затем гранулируется и при оптимальных условиях хлорируется.

Отходящие газы после реакции хлорирования улавливаются двухступенчатым поглощением сначала 10% раствором щелочи, затем 12-15% раствором иодида калия. Количество хлора в поглотителях определяли объемным иодометрическим методом.

Полученные хлориды железа на первой стадии хлорирования и хлорид алюминия – на второй стадии представляют большой практический интерес. По своему коагулирующему действию полученный продукт почти не уступает сернокислому алюминию, широко применяемому в практике водоочистки.

Оксид кремния, оставшийся после второй стадии, можно использовать в качестве сырья для получения жидкого стекла и других строительных материалов [51, 55].

.

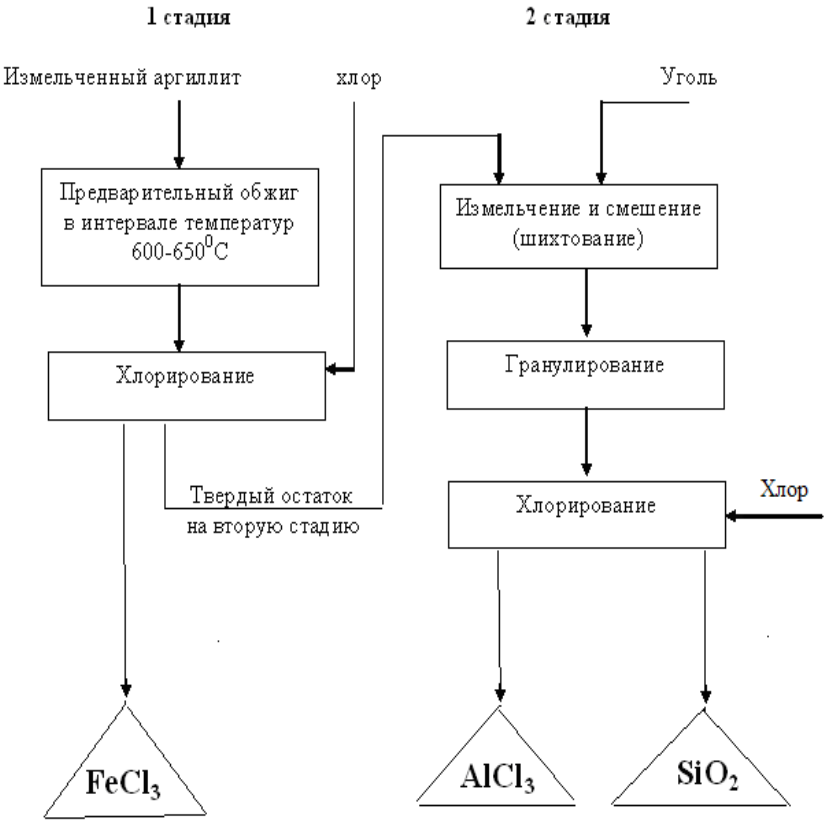


***Рисунок 34.*** *Принципиальная технологическая схема переработки аргиллитов хлорным способом.*

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В предыдущих работах [2, 14] была рассмотрена комплексная переработка низкокачественных алюмосиликатных руд – нефелиновых сиенитов, каолинов, сиаллитов, бентонитовых глин, алунитов и др. минеральными кислотами, а также спекательно-кислотными способами. В работах [2, 17] описано хлорное разложение нефелиновых сиенитов, каолинов и составляющих их минералов.

В настоящей книге рассмотрен вопрос переработки аргиллитов и каолиновых глин месторождения Чашма-Санг и Зидды Республики Таджикистан кислотными и хлорными методами, изучены процессы разложения указанных руд в широком интервале параметров технологического процесса: температура, концентрация кислоты, продолжительность процесса, размер частиц и условия обжига руды.

Проведенные исследования по разработке физико-химических основ и технологии кислотного и хлорного разложения аргиллитов и каолиновых глин позволили найти оптимальные условия выделения полезных компонентов ($Al_2O_3$, $Fe_2O_3$) и выбрать наиболее подходящую кислоту для разложения руды.

Изучено влияние температуры, длительности процесса, концентрации и дозировки кислоты на процесс разложения, что играет важную роль в нахождении оптимальных технологических параметров.

Во многих процессах разложения алюмосиликатных руд скорость выщелачивания описывается уравнением первого порядка. Определена энергия активации с использованием уравнения Аррениуса. Показано, что разложение протекает в кинетической или диффузионной областях.

В таблице 13 приведены результаты разложения аргиллитов и каолиновых глин кислотами при оптимальных параметрах. Как видно из таблицы 13, максимальное извлечение $Al_2O_3$ (97%) наблюдается при извлечении азотной кислотой при следующих оптимальных условиях: температура процесса - 98°С, продолжительность процесса – 60 мин, концентрация кислоты – 45%. Аргиллитовая руда была предварительно термически обработана при 600°С.

Таблица 13

Разложение аргиллитов и каолиновых глин минеральными кислотами при оптимальных параметрах

| Кислоты | Алюмосиликатная руда (степень извлечения) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Аргиллиты Чашма-Санга, % | | Аргиллиты Зидды, % | | Каолиновые глины Чашма-Санга, % | | Зеленые каолиновые глины Чашма-Санга, % | |
| | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ |
| **HCl,** оптимальные параметры разложения: t=80-90°C, τ=60 мин, $C_{HCl}$=20% | 96 | 51 | 51 | 87 | 22 | 40 | 30 | 45 |
| **$H_2SO_4$,** оптимальные параметры разложения: t=98°C, τ=60 мин, $C_{H2SO4}$ = 40-60% | 95 | 63 | 56 | 92 | 28 | 35 | 30 | 58 |
| **$HNO_3$,** оптимальные параметры разложения: t=98°C, τ=60 мин, $C_{HNO3}$ =45% | 97 | 66,5 | 52 | 88 | 17 | 45 | 32 | 59 |

Таким образом, определены оптимальные условия разложения аргиллитов и каолиновых руд кислотами. Найдены оптимальные параметры процесса для HCl: концентрация кислоты – 20%, продолжительность процесса (τ) – 60 мин при температуре 95°С. При этих оптимальных параметрах извлечение полезных компонентов из аргиллитовых руд составило (в %): Fe – 51% и Al – 96%.

Определены также условия разложения аргиллитов месторождений Зидды и Чашма-Санг серной кислотой при следующих оптимальных условиях: t - 98°С, τ – 60 мин, $C_{H_2SO_4}$ - 40-60% (см. табл.13).

Кинетика азотно- и сернокислотного разложения свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области.

Для каолиновых глин Чашма-Санга при сернокислотном разложении найдены следующие оптимальные параметры: t – 90-98°С, τ – 60 мин, $C_{H_2SO_4}$ - 40-60%. Извлечение оксида алюминия составляет 28-30%.

В таблице 13 и на рисунках 35-43 систематизированы полученные экспериментальные данные по разложению алюмосиликатных руд минеральными кислотами – HCl, $H_2SO_4$ и $HNO_3$.

Как видно из таблицы 13, наиболее подходящими кислотами для разложения аргиллитов месторождения Зидды является $H_2SO_4$. При оптимальных параметрах разложения: температуре 98°С, продолжительности процесса 60 мин извлечение $Al_2O_3$ составляет 56%, $Fe_2O_3$ - 92%.

Обобщая данные по разложению алюмосиликатных руд, необходимо отметить, что для переработки наиболее подходящим сырьём являются аргиллиты месторождения Чашма-Санг. Для всех минеральных кислот степень извлечения $Al_2O_3$ составляет более 95%.

На рисунках 35-37 приведены результаты извлечения полезных компонентов при азотнокислотном разложении от температуры, продолжительности процесса и концентрации кислоты.

На рисунках 38-43 обобщены результаты исследования степени извлечения $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$ от основных параметров процесса разложения минеральными кислотами - HCl и $H_2SO_4$.

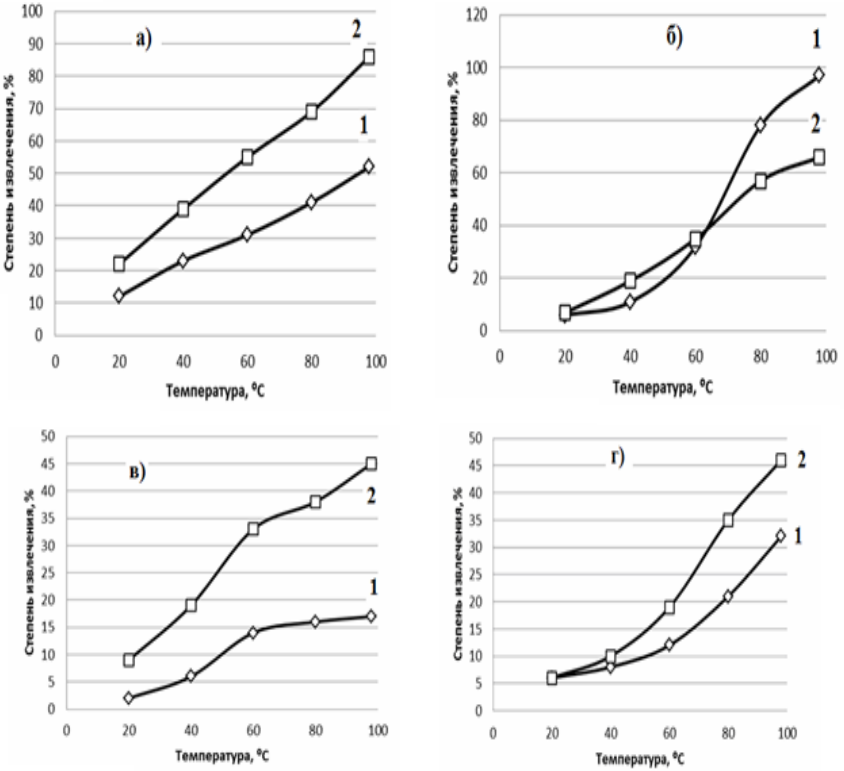


***Рисунок 35.*** *Зависимость степени извлечения при азотнокислотном разложении от температуры: а – аргиллиты месторождения Зидды, б – аргиллиты месторождения Чашма-Санг, в – каолиновые глины месторождения Чашма-Санг, г - зеленые глины месторождения Чашма-Санг (1 – $Al_2O_3$, 2 – $Fe_2O_3$).*

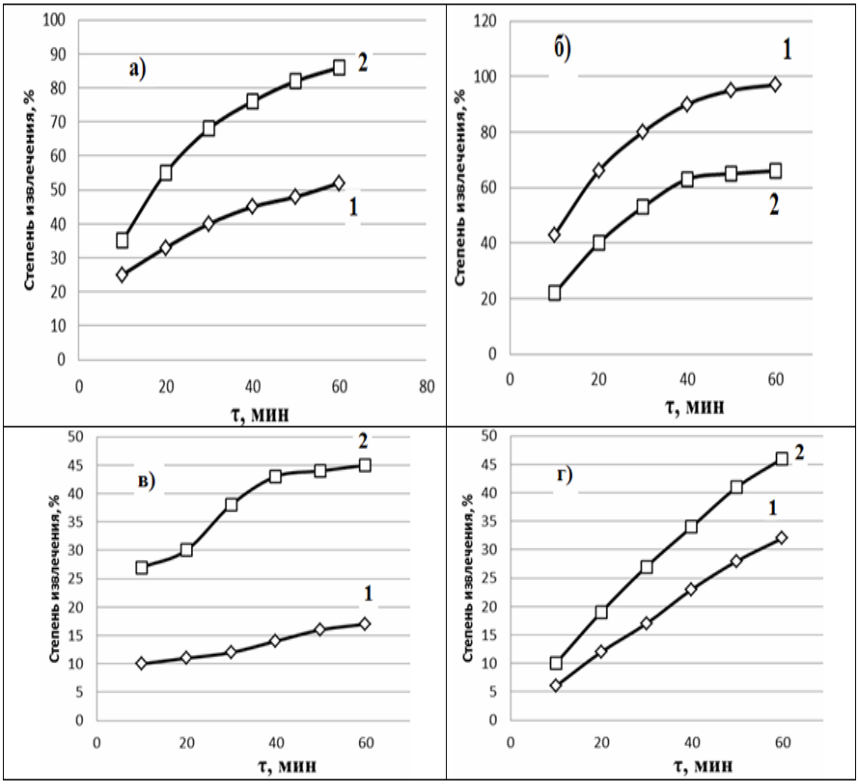


***Рисунок 36.*** *Зависимость степени извлечения при азотнокислотном разложении от продолжительности извлечения: а – аргиллиты месторождения Зидды, б – аргиллиты месторождения Чашма-Санг, в – каолиновые глины месторождения Чашма-Санг, г - зеленые глины месторождения Чашма-Санг (1 – $Al_2O_3$, 2 – $Fe_2O_3$).*

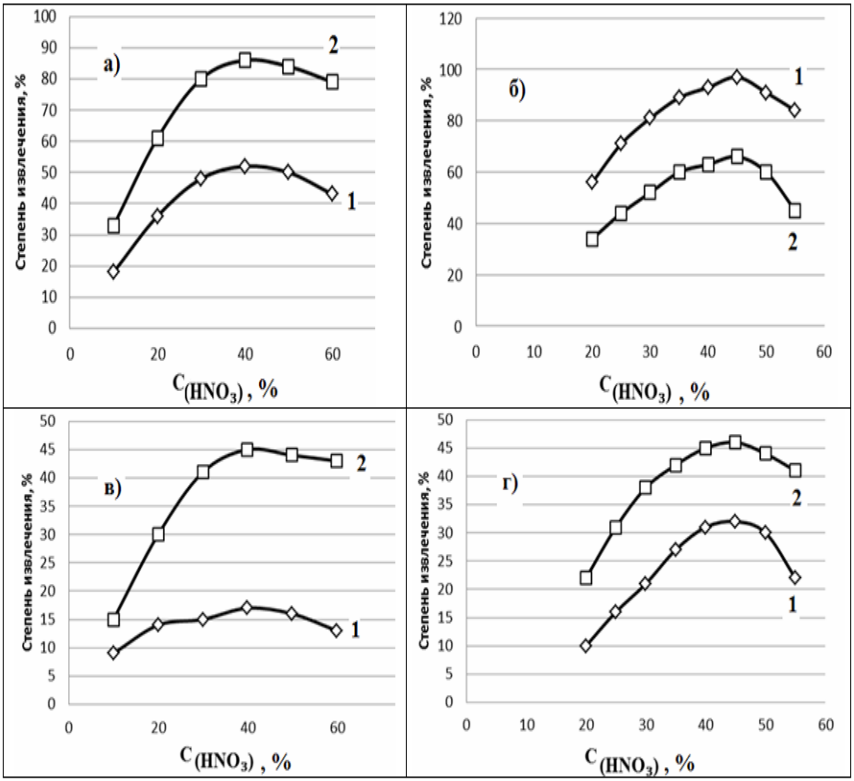


***Рисунок 37.*** *Зависимость степени извлечения при азотнокислотном разложении от концентрации кислоты: а – аргиллиты месторождения Зидды, б – аргиллиты месторождения Чашма-Санг, в – каолиновые глины месторождения Чашма-Санг, г - зеленые глины месторождения Чашма-Санг)*
*(1 – $Al_2O_3$, 2 – $Fe_2O_3$).*

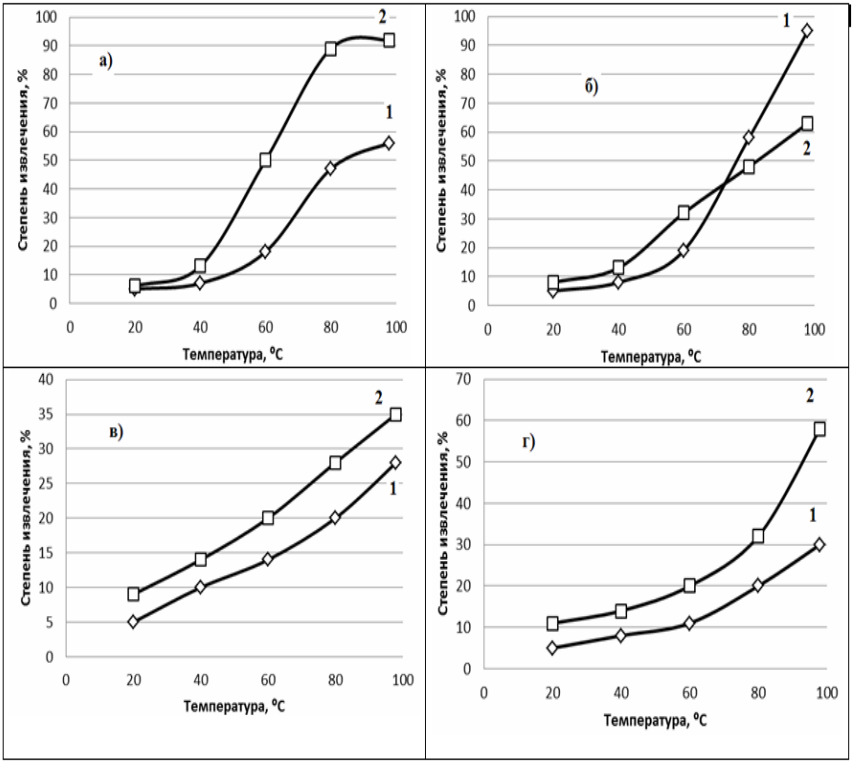


***Рисунок 38.*** *Зависимость степени извлечения при сернокислотном разложении от температуры: а – аргиллиты месторождения Зидды, б – аргиллиты месторождения Чашма-Санг, в – каолиновые глины месторождения Чашма-Санг, г - зеленые глины месторождения Чашма-Санг (1 – $Al_2O_3$, 2 – $Fe_2O_3$).*

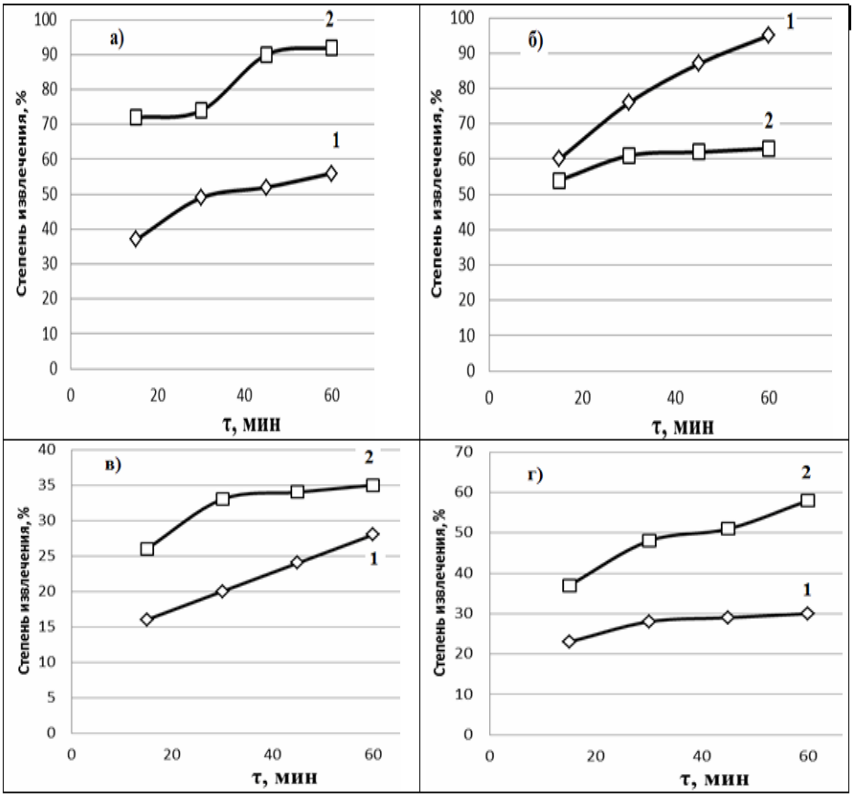


***Рисунок 39.*** *Зависимость степени извлечения при сернокислотном разложении от продолжительности процесса: а – аргиллиты месторождения Зидды, б – аргиллиты месторождения Чашма-Санг, в – каолиновые глины месторождения Чашма-Санг, г - зеленые глины месторождения Чашма-Санг (1 – $Al_2O_3$, 2 – $Fe_2O_3$).*

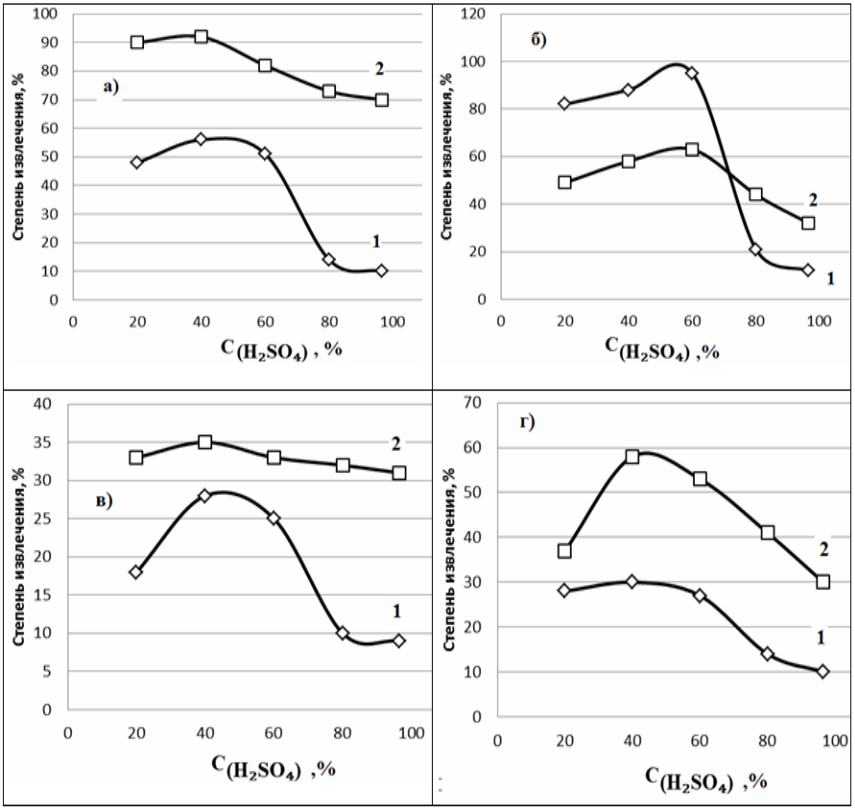


***Рисунок 40.*** *Зависимость степени извлечения при сернокислотном разложении от концентрации кислоты: а – аргиллиты месторождения Зидды, б – аргиллиты месторождения Чашма-Санг, в – каолиновые глины месторождения Чашма-Санг, г - зеленые глины месторождения Чашма-Санг*
*(1 – $Al_2O_3$, 2 – $Fe_2O_3$).*

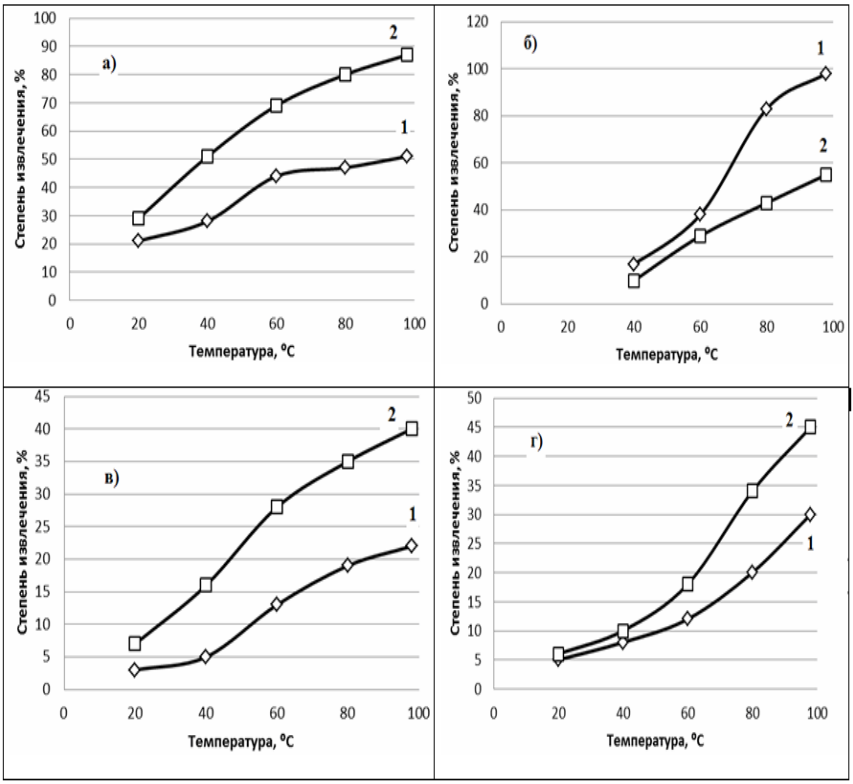


***Рисунок 41.*** *Зависимость степени извлечения при солянокислотном разложении от температуры: а – аргиллиты месторождения Зидды, б – аргиллиты месторождения Чашма-Санг, в – каолиновые глины месторождения Чашма-Санг, г - зеленые глины месторождения Чашма-Санг (1 – $Al_2O_3$, 2 – $Fe_2O_3$).*

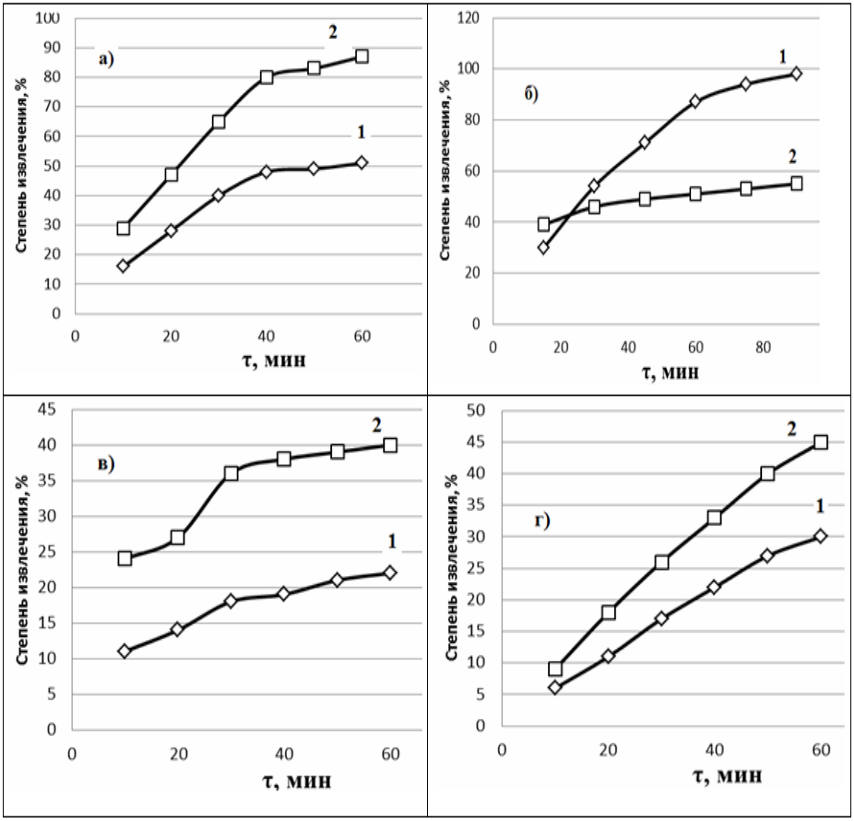


***Рисунок 42.*** *Зависимость степени извлечения при солянокислотном разложении от продолжительности процесса: а – аргиллиты месторождения Зидды, б – аргиллиты месторождения Чашма-Санг, в – каолиновые глины месторождения Чашма-Санг, г - зеленые глины месторождения Чашма-Санг (1 – $Al_2O_3$, 2 – $Fe_2O_3$).*

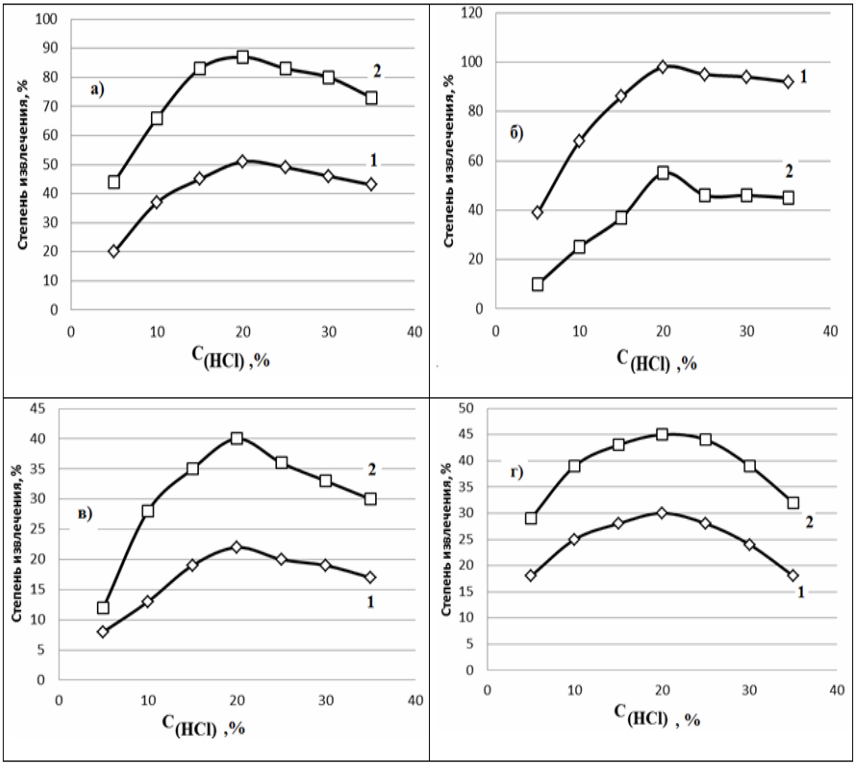


***Рисунок 43.*** *Зависимость степени извлечения при солянокислотном разложении от концентрации кислоты: а – аргиллиты месторождения Зидды, б – аргиллиты месторождения Чашма-Санг, в – каолиновые глины месторождения Чашма-Санг, г - зеленые глины месторождения Чашма-Санг (1 – $Al_2O_3$, 2 – $Fe_2O_3$).*

Как известно, необходимость выделения глинозема из состава низкокачественных алюмосодержащих руд обусловлена потребностями алюминиевой промышленности Таджикистана.

В Институте химии им. В.И. Никитина АН РТ разработан ряд принципиальных технических схем переработки алюмосиликатных руд кислотными и хлорными методами.

В настоящем заключении рассматривается также разложение аргиллитов и каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана минеральными кислотами.

В таблицах 1 и 2 приведен химический и минералогический состав аргиллитов и каолиновых глин месторождения Чашма-Санг.

Зеленый цвет глин объясняется тем, что в составе минералов содержатся α-FeO(OH) и γ-FeO(OH), железоокисные зеленые пигменты.

Как видно из таблиц, рудообразующими минералами данных руд являются: каолинит, гематит, кварц, иллит, гидрослюда и др.

Для солянокислотного разложения степень извлечения глинозема при температуре 95-98ºС составляет 96% (таблица 14).

Таким образом, температурный режим в процессе разложения алюмосиликатных руд занимает особое место. При разложении аргиллитов месторождения Чашма-Санг можно рекомендовать следующий температурный режим: обжиг при 600ºС, температура разложения 95-100ºС, продолжительность процесса 60 мин.

Таблица 14

Разложение аргиллитов и каолиновых глин минеральными кислотами

| Кислоты | Алюмосиликатная руда (%) | | |
|---|---|---|---|
| | Аргиллиты Чашма-Санг | Каолиновые глины Чашма-Санг | Зеленые каолиновые глины Чашма-Санг |
| | $Al_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $Al_2O_3$ |
| $H_2SO_4$ | 95 | 28 | 30 |
| $HNO_3$ | 97 | 17 | 32 |
| HCl | 96 | 22 | 30 |

Авторами [35, 41, 56] найдены оптимальные условия протекания процесса разложения минеральными кислотами (HCl,

$H_2SO_4$, $HNO_3$) аргиллитов и каолиновых глин и предложена принципиальная технологическая схема переработки сырья [1-2].

Оптимальные параметры солянокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг при обжиге породы при 600°С следующие: температура разложения – 90-100°С, продолжительность процесса – 90 мин, концентрация HCl – 20%. При этих условиях выход полезных компонентов составляет (мас%): $Fe_2O_3$ – 51; $Al_2O_3$ – 96 [41].

Изучено азотнокислотное разложение обожженного аргиллита и найдены следующие условия проведения процесса: температура – 90-100°С, продолжительность процесса – 60 мин, концентрация азотной кислоты – 45%. При этих условиях выход составляет (мас%): $Fe_2O_3$ – 66,5; $Al_2O_3$ – 97 [56].

Для сернокислотного разложения найдены следующие параметры: температура обжига – 600°С, температура разложения после обжига – 95-100°С, концентрация $H_2SO_4$ – 40-60%, продолжительность процесса – 60 мин. При этих параметрах извлечение достигает (в %): $Fe_2O_3$ – 63; $Al_2O_3$ – 95.

На рисунке 44 представлена диаграмма процесса извлечения полезных компонентов кислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг при оптимальных параметрах [34-36].

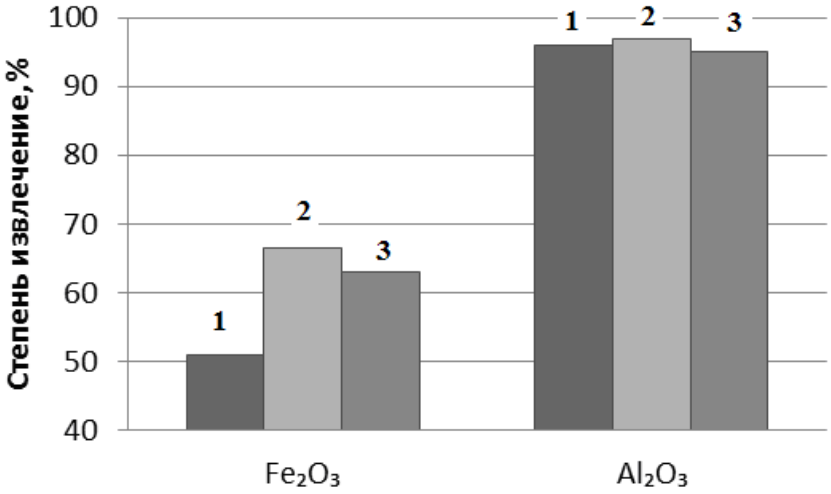


***Рисунок 44.*** *Извлечение полезных компонентов из аргиллитов месторождения Чашма-Санг соляной, азотной и серной кислотами (1 – HCl, 2 – $HNO_3$, 3 – $H_2SO_4$).*

Как видно из рисунка 44, для всех минеральных кислот степень извлечения для $Al_2O_3$ составляет 95÷97%, так как содержание оксидов алюминия в сырье на 3,5 раза больше, чем $Fe_2O_3$.

Исходя из оптимальных параметров процесса разложения аргиллитов минеральными кислотами, предложена принципиальная схема разложения сырья (рисунок 45).

Таким образом, в настоящей монографии систематизированы физико-химические и технологические основы переработки аргиллитов и каолиновых глин, а также сиаллитов и каолинсодержащего сырья с большим содержанием железа месторождений Чашма-Санг и Зидды Таджикистана. Исследовано разложение указанных алюмосиликатных руд минеральными кислотами и хлором. Найдены оптимальные условия проведения процесса разложения. Предложены принципиальные технологические схемы переработки аргиллитов и каолиновых глин кислотными и хлорным методами.

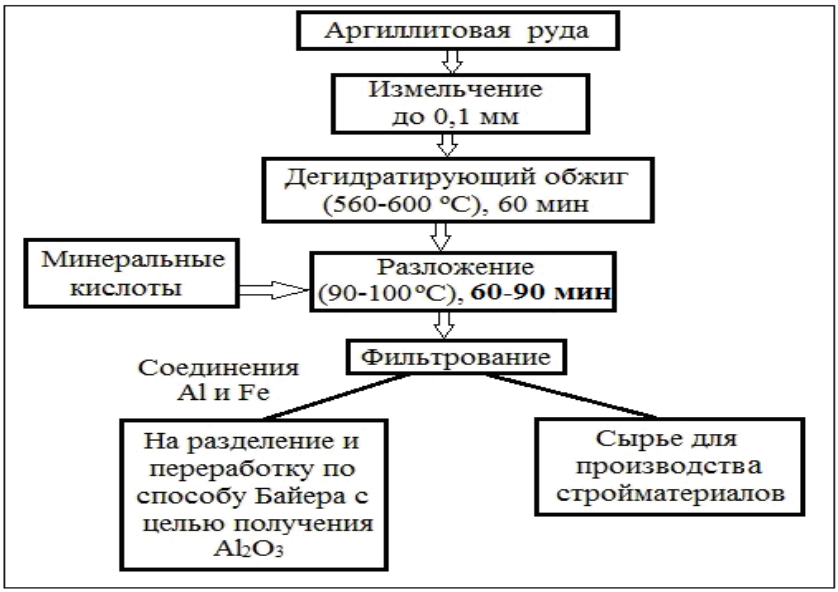


***Рисунок 45.*** *Принципиальная технологическая схема переработки аргиллитов месторождения Чашма-Санг минеральными кислотами.*

## ЛИТЕРАТУРА


1. Лайнер Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами. – М.: Наука, 1982. – 208 с.
2. Мирсаидов У.М., Сафиев Х. Комплексная переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья. – Душанбе: Дониш, 1998. – 238 с.
3. Китлер И.Н., Лайнер Ю.А. Нефелины - комплексное сырье алюминиевой промышленности. – М.: Наука, 1962. – 237 с.
4. Пономарев В.Д., Сажин В.С., Ни Л.П. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов. – М.: Металлургия, 1964. – 112 с.
5. Манвелян М.Г. Химия и технология глинозема: труды Всесоюзного совещания. – Ереван: ИТИ СНХ АрмССР. – 1964. -С.31-43.
6. Назаров Ш.Б., Сафиев Х.С., Мирсаидов У.М. Селективные методы разложения высококремнистых алюминиевых руд минеральными кислотами. – Душанбе: Дониш, 2008. – 237 с.
7. Мирсаидов У.М., Сафиев Х.С. Коагулянты для очистки воды из сырьевых материалов Таджикистана. – Душанбе: Дониш, 2003. – 40 с.
8. Мирсаидов У.М., Исматдинов М.Э., Сафиев Х.С. Проблемы экологии и комплексная переработка минерального сырья и отходов производства. – Душанбе: Дониш, 1999. – 52 с.
9. Сажин В.С. Новые гидрохимические способы комплексной переработки алюмосиликатных и высококремнистых бокситов. – М.: Металлургия, 1988. – 213 с.
10. Равич Б.М., Окладников В.П., Лыгач В.Н. и др. Комплексное использование сырья и отходов. – М.: Химия, 1988. – 288 с.
11. Сафиев Х., Бобоев Х.Э., Завьялова М., Гайдаенко Н.В. Комплексное разложение местных каолиновых глин // Республиканская конференция, посвященная памяти ак. И.У.Нуманова. -1996. – С.13.
12. Ни Л.П., Райзман В.Л. Комбинированные способы переработки низкокачественного алюминиевого сырья. – Алма-Ата: Наука, 1988. – 256 с.

13. Запольский А.К. Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья. – Киев: Наукова думка, 1981. – 208 с.
14. Мирсаидов У.М., Маматов Э.Д. Комплексная переработка боро- и алюмосиликатных руд Таджикистана. – Душанбе: Дониш, 2013. – 116 с.
15. Мирсаидов У.М., Маматов Э.Д., Сафиев Х.С. Особенности процесса хлорного разложения боро- и алюмосиликатных руд. – Душанбе: Дониш, 2013. – 74 с.
16. Конов Л.П. Нефелиновое сырье Средней Азии. Нефелиновое сырье. – М.: Наука, 1978. -С.110-115.
17. Мирсаидов У.М., Маматов Э.Д., Сафиев Х.С. Особенности хлорного разложения боро- и алюмосиликатных руд. – Душанбе: Дониш, 2013. – 73 с.
18. Ни Л.П., Пономарева Е.И. Перспективы щелочной гидрометаллургии цветных металлов // Труды Института металлургии и обогащения АН КазССР, 1973. -Т.49. -С.3-6.
19. Ни Л.П. Щелочные гидрохимические способы переработки высококремнистых бокситов. – Алма-Ата: Наука, 1967.
20. Ни Л.П. Извлечение глинозема, железа, окиси натрия из красного шлама // Известия АН КазССР. Серия металлургии, обогащения и огнеупоров. – 1960. -№1. -С.7.
21. Ни Л.П. Исследование роли высокомодульных алюминатных растворов в процессах переработки высококремнистых бокситов: автореф. дис. … д-ра хим. наук. – Алма-Ата, 1967.
22. Ни Л.П. Физическая химия и технология производства глинозема из высококремнистых бокситов и алюмосиликатов (избранные труды). – Алматы: Гылым, 2002. – 405 с.
23. Маматов Э.Д., Бобоев Х.Э.. Сафиев Х., Мирсаидов У.М. Двухстадийное хлорирование сиаллитов Зидды // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2000. -Т.43. -№1-2. -С.23-26.
24. Маматов Э.Д., Бобоев Х.Э., Мирсаидов У.М. Хлорирование сиаллитов месторождения Зидды // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2000. -Т.43. - №1-2. -С.27-34.
25. Маматов Э.Д. Переработка каолиновых глин и сиаллитов хлорным методом: автореф. дис. … канд. техн. наук. – Душанбе, 2002. – 19 с.
26. Амиров О.Х. Селективное извлечение компонентов нефелиновых сиенитов методом термохимической активации: автореф. дис. … канд. техн. наук. – Душанбе, 1999. – 26 с.

27. Мирзоев Б., Сафиев Х., Запольский А.К., Мирсаидов У.М. Хлорирование нефелиновых сиенитов Турпи Таджикской ССР // Комплексное использование минерального сырья. – Алма-Ата. – 1986. -№8. -С.40-42.
28. Мирзоев Б., Сафиев Х. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов Таджикистана // Материалы конференции молодых ученых АН Таджикской ССР. – Душанбе, 1987. -С.21.
29. Мирзоев Б., Сафиев Х.С., Азизов Б.С. Применение кинетического уравнения Дроздова-Ротиняна для процесса хлорирования алюминийсодержащего сырья // Тезисы XVII научно-отчетной конференции преподавателей. – Душанбе, 1989. -Ч.1. -С.77.
30. Сафиев Х., Мирзоев Б., Запольский А.К., Мирсаидов У.М. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикской ССР // Доклады АН ТаджССР. -1989. -Т.32. -№8. -С.536-540.
31. Сафиев Х., Мирзоев Б., Рахимов К. Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турпи // Известия АН Республики Таджикистан. Серия физ.-мат., хим. и геол. наук. -1995. -№3. -С.69-71.
32. Сафиев Х., Мирзоев Б., Мирсаидов У.М. Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турпи: // Тезисы докладов научной конференции, посвящ. памяти акад. Нуманова И.У. – Душанбе, 1994. -С.31.
33. Шарипов А., Сафиев Х., Ибрайм Сори Я., Сохибов И. Изучение процессов хлорирования нефелинов / // Доклады АН Республики Таджикистан. -1994. -Т.37. -№7-8. -С.20-23.
34. Мирзоев Д.Х., Бобоев Х.Э., Пулатов М.С., Мирсаидов У.М. Сернокислотное разложение каолиновых глин месторождения Чашма-Санг // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. -Т.48. -№7. -С.30-35.
35. Мирзоев Д.Х., Бобоев Х.Э., Пулатов М.С., Мирсаидов У.М. Сернокислотное разложение зеленых глин месторождения Чашма-Санг // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№7. -С.36-42.
36. Мирзоев Д.Х., Бобоев Х.Э., Мирсаидов У.М. Сернокислотное разложение аргиллитов Зиддинского месторождения // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№2. -С.81-85.

37. Мирзоев Д.Х., Бобоев Х.Э., Расулов Д.Д. Получение коагулянтов из каолиновых глин месторождения Чашма-Санг // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№9-10. -С.39-42.
38. Мирзоев Д.Х., Бобоев Х.Э., Пулатов М.С., Мирсаидов У.М. Кинетика сернокислотного разложения аргиллитов месторождения Зидды // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№9-10. -С.95-99.
39. Бобоев Х.Э., Мирзоев Д., Расулов Д.Д. [и др.]. Разработка технологических основ получения коагулянтов из алюминийсодержащих руд // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№9-10. -С.34-38.
40. Мирзоев Д.Х., Бобоев Х.Э., Пулатов М.С., Мирсаидов У.М. Кинетика сернокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№11-12. -С.60-63.
41. Мирзоев Д.Х., Бобоев Х.Э., Мирзоев М.Х., Мирсаидов У.М. Разработка технологии комплексного использования аргиллитов месторождения Чашма-Санг // Горный журнал. -2013. -№3. -С.82-84.
42. Баротов М.А., Маматов Э.Д., Рахимов Х.А. [и др.]. Солянокислотное разложение цеолитов / // Доклады АН Республики Таджикистан. -2003. -Т.46. -№1-2. -С.20-23.
43. Эмомов К.Ф., Рузиев Д.Р., Мирсаидов У.М. Кислотное разложение бентонитовых глин Шаршарского месторождения // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№8. -С.42-48.
44. Маматов Э.Д., Баротов М.А., Бобоев Х.Э., Мирсаидов У.М. Кинетика кислотного разложения цеолитов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№7. -С.97-102.
45. Маматов Э.Д., Баротов М.А., Рахимов Х.А. [и др.]. Сернокислотное разложение цеолитов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2003. -Т.46. -№1-2. -С.15-19.
46. Баротов М.А., Бобоев Х.Э., Мирсаидов У.М. Очистка воды с помощью цеолитов // Тезисы докладов Международной конференции «Современное состояние водных ресурсов Таджикистана – проблемы и перспективы рационального развития». – Душанбе, 2003. -С.83.
47. Эмомов К.Ф., Мирсаидов У.М., Рузиев Д.Р. Кинетика получения смешанного алюможелезистого коагулянта из

бентонитовых глин // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№8. -С.49-51.
48. Мирсаидов У.М., Рузиев Д.Р., Эмомов К.Ф. Исследование коагулирующей способности смешанного алюможелезистого коагулянта, полученного из бентонитовых глин // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№9-10. -С.48-51.
49. Мирсаидов У.М., Рузиев Д.Р., Эмомов К.Ф. Применение активированных бентонитовых глин для умягчения воды // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№9-10. -С.52-57.
50. Бобоев Х.Э., Рузиев Д.Р., Сафиев Х.С. [и др.]. Сернокислотное разложение каолинсодержащего сырья Таджикистана // Доклады АН Республики Таджикистан. -1995. -№3/4. -С.46-50.
51. Расулов Д.Д. Кислотное и хлорное разложение аргиллитов Таджикистана: автореф. дис. … канд. техн. наук. – Душанбе, 2009. – 27 с.
52. Расулов Д.Д., Маматов Э.Д., Курбонов А.С., Мирсаидов У.М. Хлорирование аргиллитов месторождения Чашма-Санг (Таджикистан) // Доклады АН Республики Таджикистан. -2008. –Т.51. -№10. -С.754.
53. Мирзоев Б., Маматов Э.Д., Расулов Д.Д., Мирсаидов У.М. Хлорные способы получения соединений алюминия и железа из низкокачественных алюминийсодержащих руд // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№9. -С.30.
54. Расулов Д.Д., Маматов Э.Д., Курбанов А.С., Мирсаидов У.М. Хлорирование аргиллитов месторождения Зидды // Доклады АН Республики Таджикистан. -2008. -Т.51. -№11. -С.829-833.
55. Мирзоев Б., Маматов Э.Д., Расулов Д.Д. [и др.]. Хлорные способы получения хлоридов алюминия и железа из низкокачественных алюминийсодержащих руд // Материалы республиканской научно-практической конференции «Инновация – эффективный фактор связи науки с производством». -Душанбе, 2007. -С.30-33.
56. Каюмов А.М., Мирзоев Д.Х., Турсунов У.А., Баротов А.М. Азотнокислотное разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук, 2015. -№2 (159). –С.17-20.

57. Каюмов А.М., Мирзоев Д.Х., Баротов А.М. Кинетика азотнокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук, 2015. - №2 (159). –С.47-51.
58. Мирзоев Д.Х., Каюмов А.М., Мисратов Ж.А., Мирсаидов У.М. Разработка принципиальной технологической схемы разложения аргиллитов месторождения Зидды азотнокислотным методом // Материалы XII Нумановских чтений. –Душанбе, 2015. –С.78.
59. Мирзоев Д.Х., Мисратов Ж.А., Каюмов А.М., Аъзамов Ш.О. Мирсаидов У.М. Оценка процесса разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана минеральными кислотами // Материалы XII Нумановских чтений. –Душанбе, 2015. –С.76.
60. Мирзоев Д.Х., Каюмов А.М., Мисратов Ж.А., Турсунов У.А., Бахридинова Т.У., Мирсаидов У.М. Разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана минеральными кислотами // Материалы XII Нумановских чтений. –Душанбе, 2015. –С.74.
61. Мирзоев Д.Х., Мисратов Ж.А., Аъзамов Ш.О., Каюмов А.М., Мирсаидов У.М. Влияние температурного режима на степень извлечения глинозема из аргиллитов и каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана: там же. –С.157.
62. Мирзоев Д.Х., Каюмов А.М., Мирзоев М.Х., Худойкулов М.М., Пулатов М.С., Мирсаидов У.М. Кинетика солянокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг // Доклады АН Республики Таджикистан, 2012. -Т.55. -№4. -С.317-321.
63. Мирзоев Д.Х., Пулатов М.С., Каюмов А.М., Худойкулов М.М. Разработка технологии переработки каолиновых глин месторождения Чашма-Санг азотной кислотой // Доклады АН Республики Таджикистан, 2012. -Т.55. -№1. -С.35-38.
64. Мирзоев Д.Х., Худойкулов М.М., Каюмов А.М., Мирсаидов У.М. Азотнокислотное разложение аргиллитов месторождения Зидды Республики Таджикистан // Доклады АН Республики Таджикистан, 2012. -Т.55. -№2. -С.141-144.
65. Сафиев Х., Бобоев Х.Э., Гайдаенко Н.В., Мирзоев Г. Физико-химическое изучение каолиновых глин Таджикистана // Республиканская конференция, посвященная памяти

академика И.У.Нуманова: тезисы докладов. – Душанбе, 1996. – С.30.
66. Сафиев Х., Бобоев Х.Э., Гайдаенко Н.В., Рахимов Х.А., Мирсаидов У. Кислотное разложение каолиновых глин Таджикистана // Доклады АН Республики Таджикистан, 1995. – Т.38. -№5-6. –С.57-61.
67. Сафиев Х., Бобоев Х.Э., Гайдаенко Н.В., Рахимов К.С., Мирсаидов У. Кислотное разложение предварительно обожженных каолиновых глин Таджикистана // Доклады АН Республики Таджикистан, 1995. – Т.38. -№5-6. –С.67-70.
68. Бобоев Х.Э., Сафиев Х., Рузиев Д.Р., Мирсаидов У. Термообработка и солянокислотное разложение каолинсодержащего сырья // Доклады АН Республики Таджикистан, 1995. – Т.38. -№5-6. –С.41-45.
69. Бобоев Х.Э., Сафиев Х., Гайдаенко Н.В., Абдусатторов Ш.Ш. Исследования местных сырьевых материалов в производстве фосфора // Доклады АН Республики Таджикистан, 1995. – Т.38. -№3-4. –С.36-41.
70. Сафиев Х., Рахимов К.А., Бобоев Х.Э., Мирсаидов У. Использование абгазной соляной кислоты ПО «Таджикхимпром» для получения коагулянтов // Республиканская конференция, посвященная 50-летию Института химии АН Республики Таджикистан: тезисы докладов. – Душанбе, 1996. – С.90.
71. Сафиев Х., Рахимов К.А., Бобоев Х.Э., Мирсаидов У. Сернокислотное разложение каолиновых глин Таджикистана // Республиканская конференция, посвященная 50-летию Института химии АН Республики Таджикистан: тезисы докладов. – Душанбе, 1996. – С.91.
72. Бобоев Х.Э. Кислотное разложение каолиновых глин и сиаллитов: дисс. … канд. хим. наук. – Душанбе, 1996. –С.19.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

## МИРСАИДОВ УЛЬМАС МИРСАИДОВИЧ

Академик Академии наук Республики Таджикистан, доктор химических наук, профессор, директор Агентства по ядерной и радиационной безопасности АН РТ.

Область научных интересов: химия энергоемких веществ, водородное материаловедение, технология переработки минерального сырья и промышленных отходов, радиационная безопасность. Автор более 550 научных публикаций, 25 монографий и 80 авторских свидетельств СССР и патентов. Результаты его исследований внедрены на предприятиях России и Таджикистана.

Лауреат Государственной премии Республики Таджикистан в области науки и техники, лауреат премии Ленинского комсомола, лауреат Международной премии ИСЕСКО (Организация науки, образования и искусств исламских государств).

Под руководством У.М.Мирсаидова защищены 11 докторских и более 40 кандидатских диссертаций. Он был избран членом Маджлиси Милли – Маджлиси Оли (Верхняя палата Парламента) Республики Таджикистан.

## МИРЗОЕВ ДАВЛАТМУРОД ХАЙРУЛЛОЕВИЧ

Кандидат технических наук, исполняющий обязанности ведущего научного сотрудника Института химии имени В.И.Никитина АН Республики Таджикистан.

Область научных интересов: химическая технология неорганических веществ.

В 2001 году окончил факультет химической технология и металлургии, Таджикского технического университета имени М.С.Осими.

Автор более 30 научных публикаций. Под руководством Д.Х.Мирзоева подготовлены 2 кандидатские диссертации.

## БОБОЕВ ХУДЖАНАЗАР ЭШИМОВИЧ

Кандидат химических наук, заместитель директора по научной работе государственного учреждения «Научно-исследовательский институт металлургии» ГУП «ТАлКо».

Область научных интересов - химическая технология неорганических материалов и отходов алюминиевой промышленности. Автор более 90 научных публикаций и 5 патентов на изобретения. Результаты некоторых изобретений внедрены на ГУП «ТАлКо».

Под руководством Бобоева Х.Э. защищены 4 кандидатских диссертации.

**Печатается по Постановлению редакционно-издательского совета Академии наук Республики Таджикистан**

**Улмас Мирсаидович Мирсаидов**
**Давлатмурод Хайридинович Мирзоев**
**Хучаназар Эшимович Бобоев**

**Комплексная переработка аргиллитов и каолиновых глин Таджикистана**

---

**Ответственный редактор:** **Х.Сафиев**
**Технический редактор:** **Е.Ю.Малышева**
**Художественный редактор:** **О.Азизов**
**Корректор:** **Н.У.Хакимова**

---

Сдано в набор 03.03.2016 г.
Подписано в печать 03.02.2016 г.
Формат 60х80. Объем 3,5 п.л.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Тираж 200 экз.
ООО «Техно-плюс»