

На правах рукописи

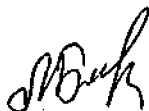
**БАРОТОВ МАРУФЖОН АСАДОВИЧ**

**КИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЦЕОЛИТОВ  
ТАДЖИКИСТАНА**

(02.00.04 – Физическая химия)

***А В Т О Р Е Ф Е Р А Т***

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук



Душанбе - 2006

Работа выполнена в лаборатории комплексной переработки минерального сырья и отходов Института химии им. В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан.

**Научный руководитель:** кандидат технических наук  
Маматов Эргаш Джумасвич

**Научный консультант:** академик АН Республики Таджикистан,  
доктор химических наук, профессор  
Мирсаидов Ульмас Мирсаидович

**Официальные оппоненты:** доктор технических наук, профессор  
Шарифов Абдумумин;  
доктор химических наук  
Усманов Рахматджон

**Ведущая организация:** Курган-Тюбинский государственный  
университет им.Н.Хусрава,  
кафедра неорганической химии

Защита состоится «28» декабря 2006 г. в 12<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2, E-mail: [gulchera@list.ru](mailto:gulchera@list.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан.

Автореферат разослан «28» ноября 2006 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук

Касымова Г.Ф.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Эффективная очистка природных и промышленных сточных вод от примесей с применением коагулянтов, выделенных из низкокачественных алюминиевых руд, в том числе цеолитов, является важной проблемой.

Разработка рациональных технологических решений и применение новых, более эффективных коагулянтов с целью разделения фаз дисперсных систем также является актуальной проблемой.

Цеолиты при комплексной переработке позволяют расширить сырьевую базу промышленности, сократить перевозку, улучшить качество сырья.

Переработка таких алюмосиликатов как цеолиты щелочным способом не рациональна, поскольку диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  в технологическом процессе вступает в реакцию со щелочью. Кроме того, в составе цеолитов имеется до 10% адсорбированной воды, которая приводит к понижению концентрации щелочи в растворе.

Для изучения таких алюмосиликатов как цеолиты более перспективной является кислотная технология, при которой в качестве химического агента используются серная, соляная, азотная и др. кислоты, с которыми диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  не вступает во взаимодействие. Таким образом, разработка кислотного способа переработки алюмосиликатного сырья – цеолитов является перспективной, т.к. обусловлена низкой стоимостью соляной и серной кислот, легкостью их регенерации.

Кислотное разложение цеолитов может создать новую сырьевую базу для получения коагулянтов, сорбентов и строительных материалов.

Цель данной работы - получение эффективных коагулянтов и сорбентов из цеолитов способом кислотного разложения.

Для достижения цели данной работы необходимо было решить следующие задачи:

- установить химический и минералогический состав цеолитов;
- установить влияние концентрации раствора, продолжительности процесса, температуры, дисперсности частиц на разложение оксидов, входящих в состав цеолита;
- установить порядок кинетического уравнения;
- определить константу скорости реакции и энергию активации серноокислотного и сернокислотного разложения цеолитов;
- установить коагулирующую способность сульфатов и хлоридов алюминия и железа, образующихся при серноокислотном и сернокислотном разложении цеолитов.

Научная новизна работы заключается в том, что:

- впервые изучена кинетика соляно- и сернокислотного разложения цеолитов месторождений Таджикистана;

- установлены оптимальные условия процессов разложения цеолитов.
- выявлен механизм взаимодействия цеолитов с минеральными кислотами.

**Практическая значимость работы** заключается в:

- разработке кислотного способа переработки цеолитов;
- использовании продуктов кислотного разложения в качестве коагулянта и изучении коагулирующей способности железо- и алюминийсодержащих растворов;
- разработке принципиальной технологической схемы переработки цеолитов кислотным методом.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- определение химического и минералогического состава цеолита;
- результаты соляно- и сернокислотного разложения цеолитов;
- изучение кинетики солянокислотного и сернокислотного разложения цеолитов;
- разработка принципиальной технологической схемы переработки цеолитов;
- результаты физико-химического исследования исходного сырья и отходов с использованием РФА и ИК-спектроскопии;

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались и обсуждались на: международной конференции, посвященной году пресной воды (Душанбе, 2003 г.); научно-практической конференции, посвященной «Году арийской цивилизации» (2006 г.).

**Публикации.** По результатам диссертационной работы опубликовано 3 статьи и 2 тезиса докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, посвященных обзору литературы, методикам анализа и эксперимента и кислотному разложению алюмосиликатных руд - цеолитов. Работа изложена на 93 страницах компьютерного набора, включает 8 таблиц, 19 рисунков и список цитируемой литературы, включающий 79 наименований.

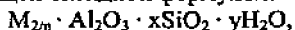
## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Первая глава диссертационной работы посвящена анализу литературных данных по кислотному разложению алюмосиликатных руд, приводятся сведения об алюмо- и железосодержащих коагулянтах, смешанных коагулянтах, а также сырьевых материалах для производства сорбентов и строительных материалов.

## ГЛАВА II. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, МЕТОДИКА АНАЛИЗА И ЭКСПЕРИМЕНТА. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЦЕОЛИТОВ

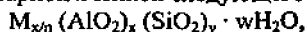
### Химический состав и определение цеолитов

Цеолиты являются каркасными кристаллическими гидроалюмосиликатами. Их химический состав можно охарактеризовать следующей оксидной формулой:



где: M – катион;  $x \geq 2$ ; p – валентность катиона; y – число молекул воды.

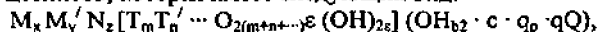
Структурная формула цеолитов ближе всего передается элементарной ячейкой следующего состава:



где: w – число молекул  $H_2O$ ;  $y/x = 1-5$ .

Цеолиты являются алюмосиликатами каркасной структуры, содержащие пустоты, занятые ионами и молекулами воды, имеющими значительную свободу движения, что приводит к ионному обмену и обратной дегидратации.

В настоящее время в связи с синтезом новых поколений синтетических цеолитов, предложена обобщенная формула химического состава цеолитов, которая имеет следующий вид:



В качестве тетраэдрических атомов могут выступать: Be, B, Al, Si, P, Ge.

В формуле Майера M и M' – ионообменные и неионообменные катионы; N – неметаллический катион (обычно удаляющийся при прокаливании); q – химически связанная вода или сильносвязанные лиганды с T-атомами; Q – молекула сорбата (но не воды).

### Кристаллическая структура цеолитов и их классификация

К настоящему времени твердо установлено, что цеолиты являются кристаллическими телами с каркасной трехмерной структурой.

Первичными строительными единицами (ПСЕ) цеолитов старого поколения являются кремнекислородные ( $SiO_4$ ) и алюмокислородные ( $AlO_4$ ) тетраэдры, которые соединены между собой посредством атомов кислорода (кислородными мостиками). В центрах тетраэдров помещаются малые атомы (т.н. T-атомы), которыми являются атомы кремния и алюминия. Атом алюминия несет один отрицательный заряд (он находится в  $sp^3$  тетраэдрической гибридизации), который обычно бывает скомпенсирован положительным зарядом катионов щелочных или щелочноземельных металлов.

## Цеолиты Таджикистана

Цеолитовая минерализация установлена в вулканогенно-обломочных образованиях иоллихарской серии (мощность до 1600 м) Дарваз-Заалайской зоны Северного Памира. В площадном отношении цеолитоносными являются отложения иоллихарской серии, развитые на Юго-Западном Дарвазе, в пределах хребтов Фархак и Кухифуруш. Наиболее перспективными в отношении цеолитовой минерализации являются алевритовые и мелкозернистые псаммитовые туфы и орготуффиты андезитодашитов, составляющие 75-80% от общего объема цеолитоносных пород.

Поиски цеолитов в Северном Таджикистане согласно справке Таджикглавгеологии проводились в 1989-1992 гг. на площади 1920 км<sup>2</sup> в вулканогенно-осадочных отложениях. Была установлена цеолитовая минерализация, приуроченная к туфовидным сферолитовым риолитам ташкескенской толщи – равашской свиты (поздняя пермь) в пределах месторождения обсидиана Ташкескен. Другие объекты на площади поисков оказались бесперспективными. В единичных пробах содержания цеолитов не превышали 5-10% и редко составляли от 10 до 19,4%.

Месторождение обсидиана (перлитовое сырье) и цеолита (адсорбционное сырье) находится в 26 км от ж.д.ст.Худжанд (по автодороге) и в 5 км в юго-восточном направлении от пос.Кансай, на территории Ходжентского района Согдийской области. Месторождение обсидиана было выявлено в 1929 г., в 1960-1961 гг. выполнена детальная разведка, подсчитаны и утверждены запасы обсидиана. В пределах обсидианового месторождения цеолитовая минерализация в промышленных значениях (15-70%) прослежена по простиранию на 1000 м. Пройдено 15 канав (1375,9 м<sup>3</sup>), пробурены 2 колонковых скважины (60,8 п.м.).

Цеолитовая минерализация в плане имеет пластообразную залежь шириной 12-100 м с пологим (до 35<sup>0</sup>) восточным падением, границы зоны с цеолитовыми рудами устанавливаются только опробованием. Содержание цеолитов от 5,5% до 87,0% на опробываемую мощность от 15,2 до 80,2 м, среднее содержание – 31,32%. Месторождение относится к бедным. Распределение цеолитов в зоне крайне неравномерное и представлено в виде отдельных линз и линзообразных тел, разобщенных обсидиановыми телами с низким содержанием цеолита. Наличие обсидианов в зоне не снижает качественную оценку месторождения. Обсидианы также обладают хорошими адсорбционными свойствами

Основным полезным компонентом цеолитовых руд месторождения является морденит с ограниченными областями его применения из-за его канцерогенности.

Цеолиты являются водными силикатами кальция и алюминия. Кристаллы цеолитов остаются прозрачными и сохраняют структуру при дегидратации. В порах, образующихся при дегидратации, могут

сорбироваться газы. Цеолиты в то же время имеют способность к обмену основаниями при погружении в растворы солей.

В кристаллах цеолитов первичной трехмерной сеткой является сетка из атомов кислорода и кремния. Рентгенограмма и ИК-спектр исходного цеолита приведены на рис.1. и рис.2.

Среди цеолитов выделяются три подгруппы. К первой подгруппе – шабазита – относятся шабазит тригональной сингонии  $\{(Ca,Na_2)\{AlSi_2O_6 \cdot 6H_2O\}$  и ломонит моноклинной сингонии  $\{(Ca,Na_2)[AlSi_2O_6 \cdot 4H_2O]\}$ .

Ко второй подгруппе – натролита и томсонита – относятся натролит ромбической сингонии  $\{Na_2[Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O]\}$ , томсонит ромбической сингонии  $\{Ca_2Na[Al_3Si_5O_{20} \cdot 6H_2O]\}$  и сколецит моноклинной сингонии  $\{Ca(Al_2Si_3O_{10} \cdot 3H_2O)\}$ .

К третьей подгруппе – гейландита и филиппита – относятся гейландит моноклинной сингонии  $\{(Ca,Na_2)[AlSi_3O_8] \cdot 5H_2O\}$  и филиппит моноклинной сингонии  $\{(K_2,Ca)[Al_2Si_4O_{12} \cdot 4,5H_2O]\}$ , морденит моноклинной сингонии  $\{(Ca,Na_2,K_2)[Al_2Si_9O_{22} \cdot 6H_2O]\}$ .

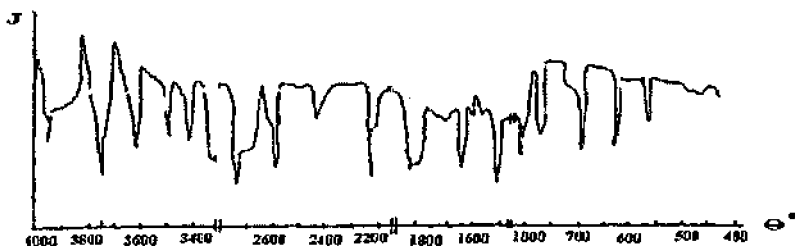


Рис.1. ИК-спектр исходного цеолита (цеолитового туфа).

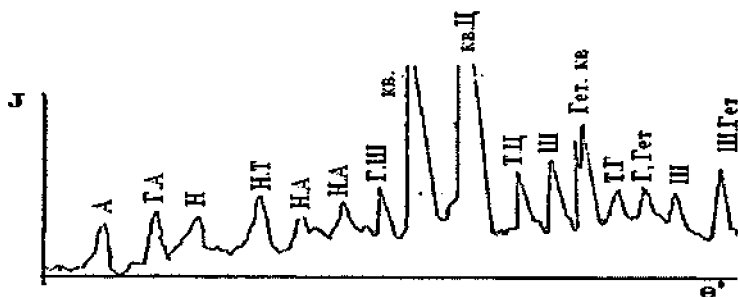


Рис.2. Рентгенограмма исходного цеолита (цеолитового туфа). А-анальзин; Г-гармотом; Гет-гетит; Т-томсонит; Ш-шабазит; Н-натролит; кв-кварц; Ц-цеолит.

## ГЛАВА III. КИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЦЕОЛИТОВЫХ РУД

### Солянокислотное разложение цеолитовых руд

В настоящей работе изучено влияние различных факторов (температуры и продолжительности процесса, концентрации и дозировки соляной кислоты) в широких интервалах изменения параметров на вскрываемость сырья, химический состав которого приводится в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав цеолитовых руд (проба 1-3)

Наименование породы	Номер пробы	Содержание элементов, масс.%									
		SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	п.п.л.*
Туфы андезитов	1	58,3	0,75	17,93	4,70	1,62	3,6	1,07	4,66	0,11	3,52
	2	58,42	0,72	18,17	4,71	1,65	9,59	1,08	4,65	0,10	3,49
	3	58,78	0,69	17,89	4,69	1,59	3,65	1,09	4,64	0,12	3,56

\* - потери при прокаливании.

На рис.3. показана зависимость степени извлечения компонентов от температуры, продолжительности процесса, концентрации и размера частиц цеолита. Как видно из рис.3, в интервале температур 20-80<sup>0</sup>С зависимость степени извлечения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20%-ной соляной кислотой при двухчасовой обработке руды выглядит следующим образом: степень извлечения оксида алюминия находится в интервале 63-64%, а извлечение оксида железа изменяется в пределах от 18,5 до 35,1% (рис. 3.а). Извлечение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в раствор с повышением температуры разложения до 98<sup>0</sup>С резко изменяется.

Видимо, это связано с адсорбционной способностью цеолитов и частичным испарением кислоты при повышенной температуре.

Зависимость степени разложения оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от продолжительности процесса сернокислотной обработки цеолитов изучали в интервале времени от 10 до 120 минут. С увеличением длительности процесса переработки до 120 мин при оптимальной температуре извлечение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> возрастает от 8,7 до 67,8%, а Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно от 2,1 до 32,1% (рис. 3.б). Дальнейшее увеличение продолжительности процесса на степень извлечения этих компонентов влияет незначительно. Для максимального извлечения компонентов достаточна двухчасовая обработка исходного сырья.



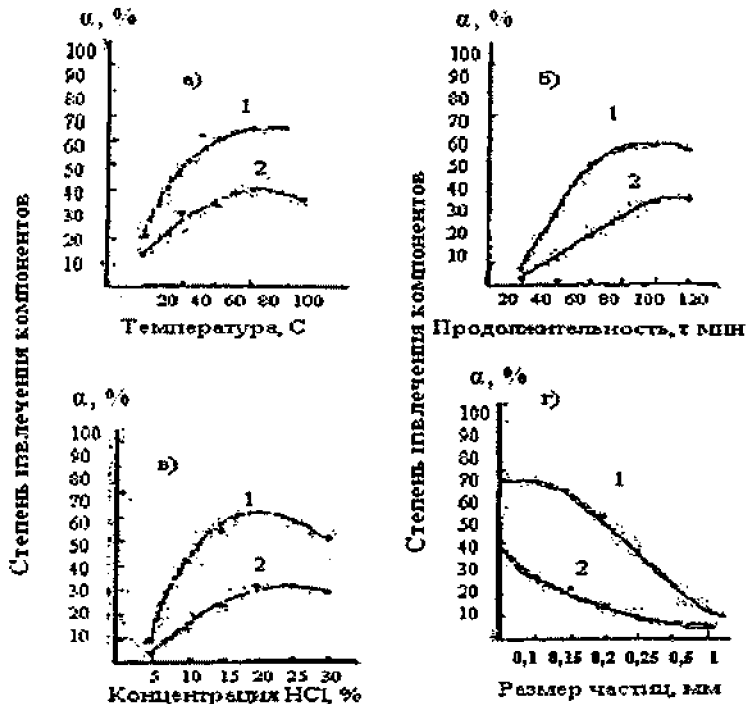


Рис.3. Зависимость степени извлечения компонентов от: температуры а); продолжительности процесса б); концентрации HCl в) и размера частиц цеолита г). 1 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Изменение концентрации HCl изучалось в пределах от 5 до 36 масс% (рис. 3.в). Степень извлечения оксидов алюминия и железа в раствор с повышением концентрации соляной кислоты от 5 до 20 масс% изменяется, соответственно достигая значений от 14,7 до 64,1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и от 8,9 до 42,7% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Практически полное завершение разложения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит за 120 минут при концентрации соляной кислоты (C<sub>HCl</sub>) = 20 масс%. Некоторые снижения извлечения оксидов алюминия и железа при увеличении продолжительности процесса можно объяснить гидролизом хлорида алюминия и железа.

В дальнейших серийных опытах было изучено влияние крупности частиц цеолитов на извлечение составных компонентов, которое показано на (рис. 3.г). Как видно, крупность частиц руды в исследуемом интервале положительно влияет на извлечение компонентов, поэтому оптимальной можно считать частицы менее 0,1 мм.

В результате выполненных исследований для разложения цеолитов соляной кислотой можно рекомендовать следующие условия процесса: продолжительность - 120 мин; температура разложения - 60-70<sup>0</sup>С; концентрация кислоты - 20 масс%.

### Изучение кинетики солянокислотного и сернокислотного разложения цеолитовых руд

Нами было изучено солянокислотное разложение алюмосиликатной породы цеолитов. Основные факторы, влияющие на скорость процесса, изменялись в следующих интервалах: температура - 20-95<sup>0</sup>С; размер частиц сырья - 0,1-1,5 мм. При этом использовали стехиометрическое количество 20%-ной соляной кислоты.

Результаты опытов по кинетике разложения цеолитов солянокислотным способом представлены на рис.4. Степень разложения оксида алюминия, входящего в состав цеолита, от времени при температурах 20-98<sup>0</sup>С изменяется по характеру хода кривой зависимости, а после 20 мин изменение степени извлечения оксида алюминия с течением времени увеличивается прямолинейно (рис. 4.а). Эти кинетические кривые описываются уравнением первого порядка:

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

где:  $\alpha$  - степень извлечения  $Al_2O_3$ ;

$\tau$  - время, мин;

$K$  - константа скорости разложения, мин<sup>-1</sup>.

После несложных математических преобразований получим выражение в виде:

$$\lg(1 - \alpha) = -\frac{K \cdot \tau}{2,303}. \quad (2)$$

Построив график зависимости  $\lg \frac{1}{1 - \alpha}$  от времени (рис.4.б),

получим прямые, имеющие отрицательный наклон, равный -  $\frac{K}{2,303}$ .

Величину кажущейся энергии активации  $E$  и предэкспоненциального множителя  $K_0$  определяли графическим методом с использованием уравнения Аррениуса:

$$K = K_0 \cdot e^{-E/RT}$$

ИЛИ

$$\text{Lg} \alpha = -\text{lg} K_0 - \frac{E}{2,303RT},$$

где: R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль, град.  
T – абсолютная температура, К.

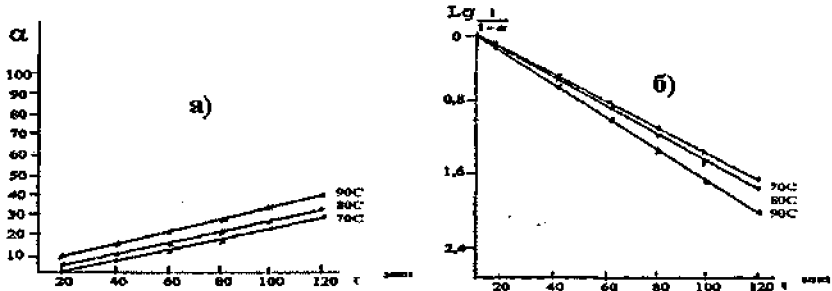


Рис.4. Зависимость степени разложения оксида алюминия от времени (а) и  $\text{Lg} 1/(1-\alpha)$  (б) при солянокислотном способе разложения.

На рис.5 представлена зависимость логарифма константы скорости солянокислотного разложения от величины обратной абсолютной температуры. Для определения энергии активации строили график зависимости  $\text{Ln}K$  от  $(1/T)$ , при этом получается прямая линия. Как видно из рис.5, точки удовлетворительно укладываются на прямую Аррениуса, по наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации, равная 42,37 кДж/моль при солянокислотном разложении. Также по известным уравнениям была вычислена энергия активации  $E$ , численное значение которой совпадает со значением, найденным графическим методом.

Проведенные исследования показали, что с изменением крупности частиц цеолитов в интервале 1,0-0,1 мм степень извлечения оксида железа равномерно возрастает в результате увеличения удельной поверхности контакта реагирующих частиц с соляной кислотой. Численное значение энергии активации и зависимость скорости процесса кислотного разложения от размера частиц указывают на то, что процесс протекает в диффузионной области.

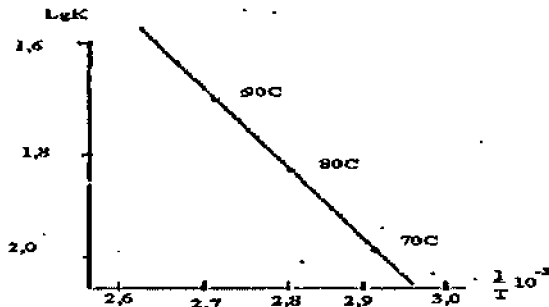


Рис.5. Зависимость  $LgK$  от обратной абсолютной температуры при солянокислотном разложении.

#### Солянокислотное разложение предварительно обожженных цеолитовых туфов (туфов андезитов)

Некоторые алюмосиликатные породы трудно вскрываются минеральными кислотами в обычных условиях, исключение составляют бокситы. Многие работы указывают на то, что для облегчения вскрываемости проводят дегидратирующий обжиг.

Методами РФА и химического анализа установлено, что для получения из цеолитов микропористого минерала необходимо его подвергать предварительному обжигу. Известно, что при нагревании цеолита происходит испарение воды (т.е. дегидратация) и существующее равновесие нарушается. Цеолитовая структура переходит в еще более метастабильное состояние.

В связи с дегидратацией, т.е. предварительным обжигом цеолитов, следует отметить, что изменяется структура алюмосиликатов при тепловой обработке, о чем свидетельствует рентгенограмма цеолитового туфа (рис. 6).

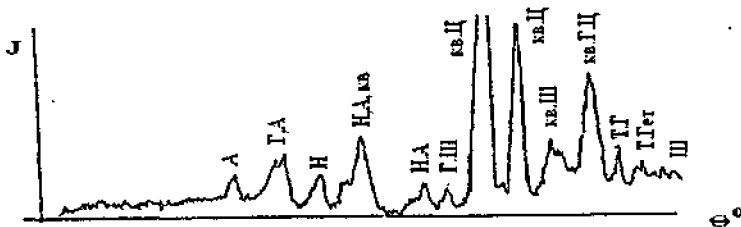


Рис.6. Рентгенограмма предварительно обожженного цеолитового туфа. А-анальцин; Г-гармотом; Гет-гетит; Г-гомсонит; Ш-шабазит; Н-натролит; кв- кварц; Ц-цеолит.

Видимо, на термообработку цеолитов оказывает существенное влияние отношение  $Si/Al$  и природа катионов.

При обжиге до температуры  $200^{\circ}C$  молекулы цеолитов практически не претерпевают химических превращений и степень извлечения оксидов при солянокислотном разложении составляет 34-37%. При температуре  $300-700^{\circ}C$ , по-видимому, происходит частичное удаление химически связанной воды, извлечение оксида алюминия в раствор резко повышается и достигает максимального значения 47,5%. При  $800^{\circ}C$  наблюдается незначительное извлечение оксидов в раствор, что объясняется образованием трудно растворимых в кислоте минералов.

Увеличение длительности обжига при  $500-600^{\circ}C$  мало влияет на разложение оксидов. Дальнейшее увеличение времени обжига (до 2 часов) не приводит к существенному изменению разложения оксида алюминия, наоборот, разложение  $Fe_2O_3$  уменьшается.

Предварительный обжиг цеолитов незначительно влияет на разложение оксида алюминия (табл. 2).

Таблица 2

Результаты обжига с последующей кислотной переработкой цеолитов

№ опытов	Условия обжига		Условия кислотной переработки			Степень извлечения, масс%	
	T, °C	время, мин	T, °C	время, мин	C <sub>кисл.</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	100	60	98	120	20	3,25	99,86
2	200	60	98	120	20	4,00	99,80
3	400	60	98	120	20	14,50	91,47
4	500	60	98	120	20	19,22	96,05
5	600	60	98	120	20	34,07	94,04
6	700	60	98	120	20	37,52	92,45

Рентгенограммы цеолитов (рис.7), обожженных при  $700^{\circ}C$  и обработанных 20%-ной HCl при  $80-100^{\circ}C$ , указывают на отсутствие рефлексов цеолита с сохранением характеристичных рефлексов кварца при  $\Theta=1,80^{\circ}, 3,18^{\circ}$ .



Рис.7. Рентгенограмма остатка цеолита после солянокислотного разложения. А-анальцин; Н-натролит; Кв-кварц.

На рис.8 приведена рентгенограмма цеолита, обработанного 60%  $H_2SO_4$  при  $85^\circ C$  в течение 2 часов. Из рис.8 видно уменьшение интенсивности рефлексов минералов при  $\Theta=3,18^\circ, 3,30^\circ$ , исчезновение рефлексов гетита при  $\Theta=2,62^\circ, 4,21^\circ$ . При  $\Theta=3,44^\circ, 3,30^\circ, 3,18^\circ, 2,45^\circ$ , разрешается характеристичный рефлекс кварца. Сохраняются характеристичные рефлексы минералов с  $\Theta=3,64^\circ, 4,60^\circ$ , наблюдается почти полное исчезновение минералов с сохранением рефлексов кварца.

Переход диоксида кремния в раствор практически не наблюдается.

В результате выполненных исследований кислотного разложения предварительно обожженного цеолита можно рекомендовать следующие условия процесса: температура обжига -  $500-700^\circ C$ ; продолжительность обжига - 120 мин; продолжительность разложения - 100-120 мин; концентрация соляной кислоты - 20 масс%.

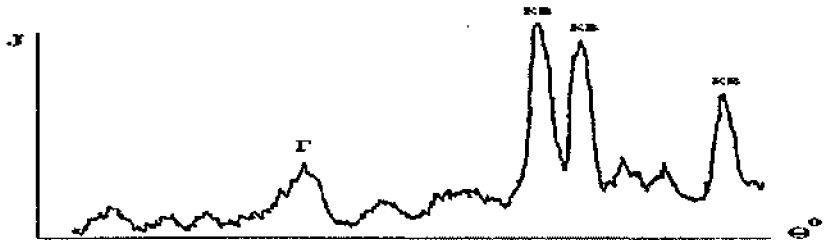


Рис.8. Рентгенограмма цеолита, обработанного 60%-ной  $H_2SO_4$  при  $85^\circ C$  в течение 2 часов.

Как видно из ИК-спектра остатка, после солянокислотного разложения цеолита (рис.9) гидроксогруппы присутствуют в структурах всех минералов, входящих в состав цеолита, кроме  $\alpha-SiO_2$ . В интервале  $900-1000\text{ см}^{-1}$  полосы деформационных колебаний  $OH$ -группы с  $Fe^{3+}$  или  $Al^{3+}$ , полосы поглощения в интервале  $470-550\text{ см}^{-1}$  соответствуют

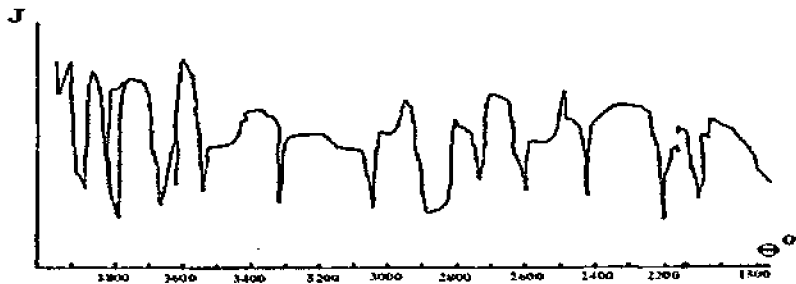


Рис.9. ИК-спектр остатка после солянокислотного разложения цеолита.

группировкам  $Me-(O-Si)$ , а присутствие полос с пиками  $535$  и  $460\text{ см}^{-1}$  позволяет сделать вывод о наличии группировок  $Al-O-Si$  (присутствуют в структурах всех перечисленных выше минералов за исключением кварца) и  $Fe-O-Si$  соответственно. Полосы поглощения при  $1095, 1035, 1000\text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к валентным колебаниям  $Si-O$ , тогда как полосы  $695, 640, 460\text{ см}^{-1}$  к деформационным колебаниям группы  $Si-O$ . Таким образом, цеолит представляет собой смесь  $\alpha-SiO_2$  (кварца) и алюмосиликатов с различным химическим составом.

### Сернокислотное разложение цеолитов

Исследовано влияние температуры и продолжительности процесса, концентрации кислоты на степень разложения цеолита (рис. 10).

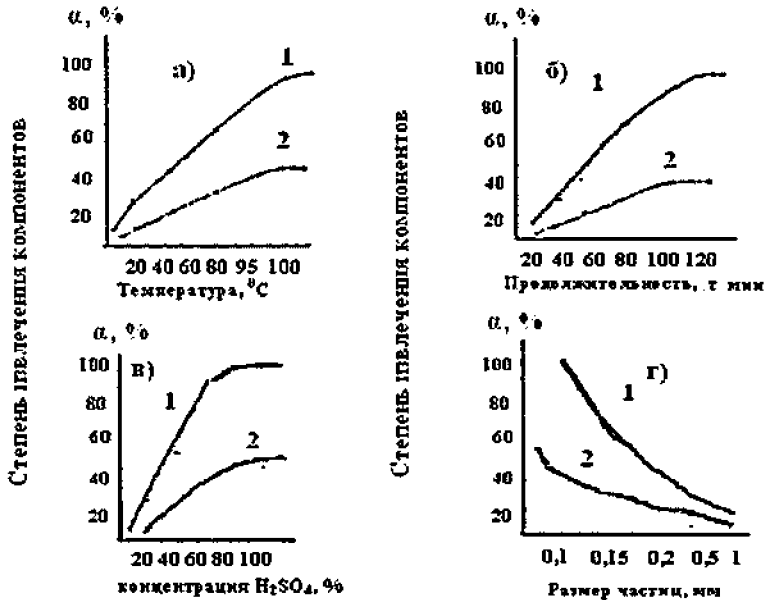


Рис.10. Зависимость степени извлечения компонентов от: температуры (а); продолжительности процесса (б); концентрации  $H_2SO_4$  (в) и размера частиц цеолита (г). 1-  $Al_2O_3$ , 2 -  $Fe_2O_3$ .

Поскольку реакция цеолитов с серной кислотой является экзотермической, кислоту предварительно нагревали не до температуры разложения, а несколько ниже, иначе возможен перегрев, вспенивание и разбрызгивание массы.

Влияние температуры на вскрываемость компонентов изучали в интервале от 20 до 95°C.

С увеличением температуры в указанном интервале степень извлечения оксидов железа соответственно изменяется от 6,8 до 32,4%, а оксида алюминия от 7,8 до 97,1% (рис. 10.а).

Зависимость степени извлечения оксидов  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  от продолжительности процесса сернокислотной обработки цеолитов изучали в интервале времени от 10 до 120 минут. С увеличением длительности процесса переработки до 120 мин при оптимальной температуре извлечение  $Al_2O_3$  возрастает от 8,7 до 97,8%, а  $Fe_2O_3$  соответственно от 2,1 до 32,1% (рис. 10.б).

В следующей серии опытов изучали влияние концентрации серной кислоты на разложение руды. Концентрация кислоты изменялась от 5 до 92% (рис.10.в). Неизменными факторами в данном процессе являлись: температура 95°C, продолжительность 120 мин. С ростом концентрации кислоты до 50-60% степень извлечения компонентов возрастает, достигая максимального значения 38,9-41,2  $Fe_2O_3$  и 92,6-97,1  $Al_2O_3$ .

Влияние крупности частиц на извлечение полезных компонентов, входящих в состав цеолитов, изучалось после фракционного разделения цеолитов от 1 мм до 0,1 мм и менее (рис.10.г). Результаты исследований показывают, что степень разложения руды зависит от размера частиц. Максимальное извлечение оксидов алюминия и железа при измельчении руды до 0,1 мм и менее достигает соответственно 97,8 и 42,4%.

### Кинетика сернокислотного разложения цеолитов

Цель данной работы заключалась в изучении кинетики сернокислотного разложения цеолитов для выявления скорости извлечения  $Al_2O_3$ .

Экспериментальные данные зависимости извлечения оксидов из состава цеолитов сернокислотным способом при температурах 20+95°C и продолжительности процесса от 20 до 120 мин представлены на рис.11. Из рисунка видно, что при повышении температуры извлечение оксидов из состава руды значительно возрастает. В изученном интервале температур степень извлечения оксида алюминия увеличивается от 24,7 до 94,8% ( $H_2SO_4$ ). Кинетические кривые процесса сернокислотного разложения в изученных интервалах температур имеют прямолинейный характер и удовлетворительно описываются уравнением Ерофеева-Колмогорова:

$$d\alpha/dt = K(1-\alpha),$$

где:  $\alpha$ - степень извлечения;



$\tau$  - время в минутах;

$K$  - константа скорости разложения, в минутах.

На рис. 12 приведена зависимость логарифма константы скорости сернокислотного разложения от величины обратной абсолютной температуры. Вычисленная величина кажущейся энергии активации, равна 10,43 кДж/моль.

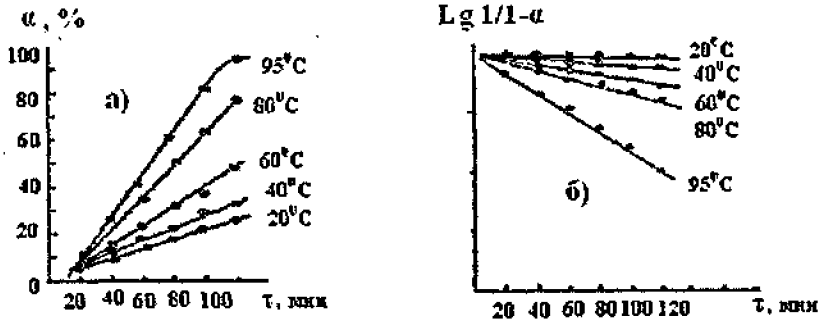


Рис.11. Зависимость степени разложения оксида алюминия от времени (а) и  $Lg(1/1-\alpha)$  от времени (б).

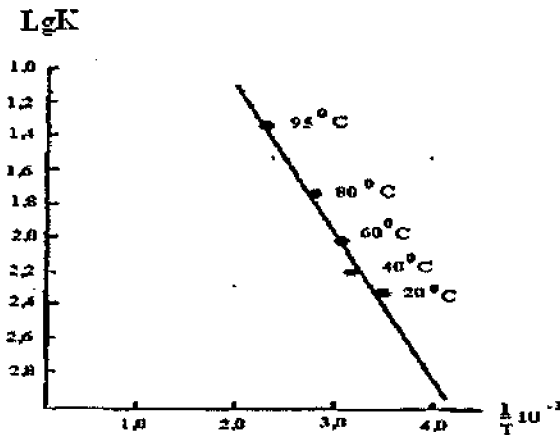


Рис.12. Зависимость  $LgK$  от обратной абсолютной температуры при сернокислотном разложении.

### **Цеолитовые породы и продукты их кислотной обработки как адсорбент для очистки воды**

К объектам, способным обеспечить адсорбентами для очистки вод, относятся цеолитовые породы Дарвазского месторождения северного Памира, которые нами были использованы для исследования. Гранулометрический состав сырья после предварительного часового измельчения в шаровой мельнице составил от 0,1 до 1,0 мм.

Цеолитовые руды после сернокислотного и солянокислотного разложения были разделены на три части. 1-я часть – твердый осадок после кислотного разложения, 2-я – гелеобразная масса, полученная при кислотном разложении (осаждали центрифугированием) и 3-я – жидкая часть, т.е. аликвот, в котором определяли извлечение оксидов.

Полученный гелеобразный материал изучен рентгенофазовым методом анализа. Как показывают данные, при кислотном разложении оксидсодержащие цеолитовые туфы переходят в более активную форму.

Большим преимуществом обладают исходные измельченные продукты и гель, выделенный при кислотном разложении. Эти пробы одновременно использовались как адсорбенты для очистки (фильтрованием) воды.

Особенность цеолитов перед другими фильтрующими материалами заключается в значительной пористости, которая обуславливает высокие гидродинамические свойства цеолита в водосточных фильтрах.

Применение цеолитов Дарваза для фильтров в комбинациях с хлорированием – озонированием – контактной коагуляцией приводит к более эффективной очистке питьевой воды, чем при использовании только двухслойных фильтров.

#### **Изучение коагулирующей способности алюмо-железосодержащих растворов, полученных при кислотном разложении цеолитов**

Для получения коагулянтов использовались цеолиты.

Коагулирующую способность алюмо-железосодержащих растворов изучали методом пробного коагулирования при осветлении мутной воды, основные показатели которой варьировались в пределах: мутность 150-3500 мг/л; умеренная цветность (Т) 40-80<sup>0</sup> по платинокобальтовой шкале; рН 6,5-6,65. Все основные коагулирующие свойства определены в сравнении с теми же свойствами широко используемого сульфата алюминия.

В процессе коагулирования алюмо-железосодержащих коагулянтов значение рН воды снижается на 20% по сравнению с сернокислым алюминием. Они обладают хорошей коагулирующей способностью при значении рН 6,5-7,0. При рН исходной воды 6,8 образуются прочные хлопья с хорошими адсорбционными свойствами, быстро оседающими с образованием плотного осадка.

Этот коагулянт особенно эффективен при малой мутности воды. При температуре 5-12<sup>0</sup>С он коагулирует взвешенные вещества так же, как и при более высоких температурах. Применение этого реагента в дозах 10-20 мг/л для обработки питьевой воды при правильной дозировке не опасно, остаточное содержание алюминия и железа в несколько раз ниже ПДК.

### **Принципиальная технологическая схема комплексной переработки цеолитовых туфов кислотным методом**

На рис. 13 представлена принципиальная технологическая схема кислотного способа переработки цеолитов. Способ включает в себя следующие основные стадии:

- подача измельченных цеолитов;
- подача кислоты в реактор с мешалкой;
- с обратным холодильником;
- кислотное разложение;
- разделение полученной пульпы фильтрованием;
- отделение гелеобразной массы центрифугированием или отстаиванием.

При кислотном разложении цеолитов извлекаются практически все имеющиеся оксиды. Нерастворимая в кислоте часть состоит из обогащенного SiO<sub>2</sub>, являющегося качественным дополнительным сырьем для производства жидкого стекла. Оксид алюминия из нерастворимого остатка при солянокислотном разложении может быть получен с помощью операций: термической обработки остатка при 700<sup>0</sup>С в течение одного часа с последующим кислотным разложением и термическим разложением полученной соли алюминия с получением готового продукта – оксида алюминия. Раствор, представляющий собой смесь солей железа и частично алюминия, полученный в результате сернокислотного и солянокислотного разложения цеолитов, испытан в качестве коагулянта для очистки воды.

В условиях республики применение кислотной технологии переработки цеолитов может дать значительный экономический эффект.

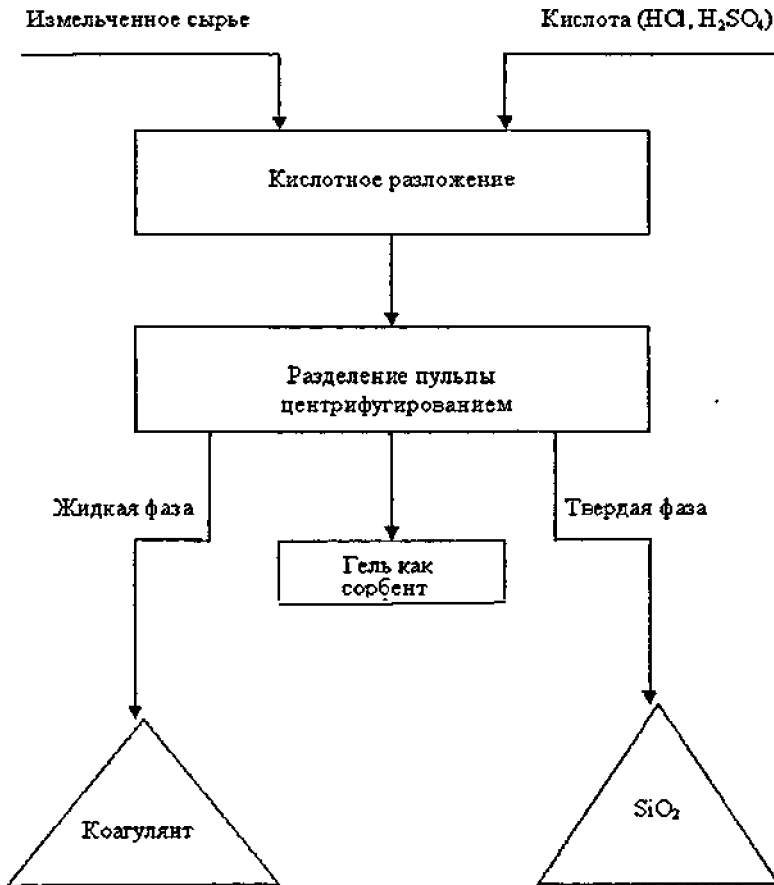


Рис. 13. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки цеолитов кислотным методом.

### Выводы

1. Рентгенофазовым и ИК-спектроскопическим методами изучены физико-химические свойства исходных цеолитов и продуктов их кислотного разложения. Установлено, что предварительная термообработка сырья в интервале 600–700°C приводит к аморфизации структур минералов,

входящих в состав цеолитов. Кристаллические решетки каркасных силикатов сохраняются.

2. Изучены условия взаимодействия цеолитов Таджикистана с минеральными кислотами. Найденены оптимальные параметры кислотного разложения этих руд.

3. Показано увеличение степени извлечения оксида алюминия (48,2%) и оксида железа (92,09%) в оптимальных условиях обжига при солянокислотной обработке цеолитов: температура обжига 600–700°C, продолжительность обжига 120 мин, температура разложения 95°C, концентрация соляной кислоты 20 масс%.

4. Исследована кинетика солянокислотного разложения цеолитов в интервале 20–100°C. Вычисленное значение кажущейся энергии активации 42,37 кДж/моль указывает на протекание процесса в диффузионной области.

5. Достигнуто практически полное разложение цеолитов в оптимальных условиях при сернокислотном разложении цеолитов: температура кислотного разложения 85°C, продолжительность разложения 100–110 мин и концентрация кислоты 60%. Степень извлечения оксидов  $Al_2O_3$  96,9%,  $Fe_2O_3$ –64,9%.

6. Изучена коагулирующая способность продуктов кислотного разложения цеолитов и показано, что алюмо-, железосодержащий раствор хлоридов и сульфатов обладает эффективной коагулирующей и сорбционной способностью при определенной мутности воды.

7. Разработана принципиальная технологическая схема переработки цеолитов, которая состоит из следующих стадий: измельчение цеолитов; подача кислоты в реактор с мешалкой и обратным холодильником; кислотное разложение; разделение полученной пульпы фильтрованием; отделение гелеобразной массы центрифугированием или отстаиванием.

#### Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях

1. Маматов Э.Д., Баротов М.А., Рахимов Х.А., Бобоев Х.Э., Нарзуллоев К.А. Сернокислотное разложение цеолитов // Доклады АН Республики Таджикистан. 2003. Т.46, №1-2. -С.15-19.
2. Баротов М.А., Маматов Э.Д., Рахимов Х.А., Бобоев Х.Э., Мирсаидов У.М. Солянокислотное разложение цеолитов // Доклады АН Республики Таджикистан. 2003. Т.46, №1-2. -С.20-23.
3. Баротов М.А., Маматов Э.Д., Бобоев Х.Э. Природные цеолиты – материал для очистки воды // Тезисы докладов. «Современное состояние водных ресурсов Таджикистана – проблемы и перспективы рационального использования». Душанбе. 2003. -С.102.
4. 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.

5. Баротов М.А., Бобоев Х.Э., Мирсанов У.М. Очистка воды с помощью цеолитов. Материалы конференции «Современное состояние водных ресурсов Таджикистана - проблемы и перспективы рационального использования». Душанбе. 2003. -С.83.
6. Маматов Э.Д., Баротов М.А., Шарипов А. Изучение минералогического состава цеолитов // Материалы международной научно-практической конференции, посвященной «Году арийской цивилизации». - Курган-Тюбе. 2006. -С.43-45.

Сдано в набор 15.11.2006. Подписано в печать 17.11.2006.  
Формат 60x84 1/16. Тираж 100 экз.  
Отпечатано ООО «Контраст»  
Пр. Рудаки, 37

