РАЗДЕЛ XIII. ХИМИЯ

Мамедова Ф.С., Сулейманов М.Р., Мамедова С.Г.

Генезис образования минерального сырья Неграмского месторождения и их использование в местной промышленности

*Институт природных ресурсов, Нахчыванское отделение НАН
Азербайджанской Республики
(Азербайджан, Нахчыван)*

doi: 10.18411/sr-10-10-2018-34

idsp: 000001:sr-10-10-2018-34

Аннотация

Быстрое развитие промышленности в Нахчыванской Автономной Республике создает предпосылки для удовлетворения внутренней потребности за счет местного производства и повышения экспортного потенциала. Генезис образования местного сырья, являясь очень важным фактором, определяет их химическую активность и область применения. Изучены и систематизированы фосфаты, полученные прокаливанием карбонатов входящих в состав основы местного сырья мрамора и доломита. Изложены состав минерального сырья, даны новые и усовершенствованные способы получения материалов, необходимых для местного производства на основе минерального сырья.

Ключевые слова: минеральные ресурсы, природные карбонаты, мрамор, доломит, фосфаты, местное сырье, местное производство.

Abstract

The rapid development of industry in the Nakhchivan Autonomous Republic creates prerequisites for meeting domestic demand through local production and increasing export potential. The genesis of the formation of local raw materials, being a very important factor, determines their chemical activity and scope. The phosphates obtained by heating the carbonates of the local marble and dolomite raw materials are studied and systematized. The composition of mineral raw materials is described, new and improved ways of obtaining the materials necessary for local production based on mineral raw materials are given.

Key words: mineral resources, natural carbonates, marble, dolomite, phosphates, local raw materials, local production.

Взгляд на минеральные ресурсы, богатые ценными металлами руды, на эффективное использование природных ресурсов, для комплексного использования местного сырья требует нового рассмотрения как с точки зрения национального, так и глобального уровня. Научные основы эффективного использования минеральных ресурсов возникает на основе их экологических, экономических, и технологических приоритетов [10]. Широкое использование местного сырья в промышленности и в сельском хозяйстве Нахчыванской Автономной Республике, являясь основным показателем увеличения экономики наряду с созданием новых комплексов определяет перспективы экономического развития региона.

Изучается химический состав и геохимические свойства рудных месторождений, богатых ценными металлами, каменной солью, минеральными водами, мрамора, песка, глины, травертина, а также других месторождения сырья, используемых в качестве строительного материала, в том числе огнеупорного гипса, извести и доломитовых месторождений Неграма, приемлемых для производства безводной соды [1].

Экспериментальная часть

Как известно, CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ (известь) и безводный CaSO_4 (гипс), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипсовый камень), являются природными ресурсами месторождений Боюк Дуза, Кешмябазара и Чалхангалы, находящимися на территории Нахчыванской Автономной Республики. Нами был определен состав мрамора и доломитовых месторождений Неграма: 35,15% MgCO_3 ; 26,35% CaO ; 19,32% MgO ; 13,29% CO_2 ; 2,27% SiO_2 ; 1,97% Al_2O_3 ; 1,62% Fe_2O_3 ; 0,03% Mn_3O_4 [2].

Получение фосфатов на основе местного сырья - мрамора и доломита осуществляется двумя способами: растворов карбонаты в концентрированной азотной кислоте при pH-10, осаждаая соответствующими ионами фосфата и в стехиометрическом количестве магния и карбонатов кальция прокаливанием с фосфатом аммония. с помощью аммиака раствор был приведен к pH-10, в первоначальных растворах ионы Ca и Mg изменялись в соотношении Me:P 1,5-2,0. Полученные образцы были промыты слабым раствором аммиака, процежены, высушены вначале на воздухе, а затем при температуре 700°C. Химический состав полученных соединений был изучен растворением в азотной кислоте. Общее количество кальция, а также кальция и магния определяется комплексонометрическим методом обратным титрованием сульфатом цинка, количество магния определяется титрованием осажденного раствора оксалата кальция [4]. Параллельно определяется общее количество кальция и магния с помощью индикатора темно-синего-кислого хрома, отдельно количество кальция и магния определяется комплексонометрическим методом с помощью мурексида и эриохрома черный Т с использованием [5]. Аммиак определен вытеснением из щелочной среды методом Кендала [6], а фосфор определен образованием комплекса фосфорванадомолибдата коллоидометрическим методом [7]. Была выявлена серьезная зависимость химического состава полученных фосфатов от выбранных первоначальных материалов. Результаты рентгенофазового анализа подтверждают, что высушенные при 700°C фосфаты являются аморфным веществом. Соотношение Ca:P и количество воды в полученном при использовании мрамора соединения дают основание задуматься об образовании $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Выявлено соответствие соединения, полученного осаждением из доломита формуле $\text{Ca}_3\text{Mg}_2\text{NH}_4(\text{PO}_4)_3 \cdot 6,67\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ca}_6\text{Mg}_4\text{NH}_4(\text{PO}_4)_7 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [3].

Известно что, [8] при прокаливании всех известных образцов фосфатов при 900°C наблюдается их кристаллизация. При прокаливании фосфатов, полученных из мрамора получается β – модифицированный $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Во время прокаливания фосфатов, полученных из доломита кристаллизуются двойные ортофосфаты магния – $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ca}_7\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$, а также димер форма $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Образование диортофосфата магния $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ связано с присутствием в полученном соединении ионов аммиака. Извлечение из состава аммиака является причиной образования свободного протона, а это в свою очередь, превращает его в активного участника процесса полимеризации [9]. В таблице 1 дан фазовый состав полученных фосфатов при помощи прокаливания карбонатов на основе мрамора и доломита с аммиаком фосфатами при 900°C.

Таблица 1

Фазовый состав фосфатов полученных на основе мрамора и доломита

Исследуемая система	Фазовый состав	A, mg Pb/g
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (природный) – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{CaMgP}_2\text{O}_7 + (\text{CaMg})_3(\text{PO}_4)_2$	661,0
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (природный) – $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	$\text{CaMgP}_2\text{O}_7 + (\text{CaMg})_3(\text{PO}_4)_2$	259,0
CaCO_3 (мрамор) - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\beta - \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \beta\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	647,5
CaCO_3 (мрамор) - $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	$\beta - \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	201,0
CaCO_3 (реактив марки х.ч.) + $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\beta\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	169,9
CaCO_3 (реактив марки х.ч.) + $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	$\beta - \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0

Результаты рентгенофазового анализа прокаленных образцов согласуются со ИК-спектроскопией. Эти результаты и отсутствие кислых фосфатов в соединениях полученных на основе таблицы 1, выявление того что соединения состоят в основном из фосфата кальция, принимая во внимание наблюдения стехиометрической зависимости и

малые значения соотношения Ме:Р в составе металлов, обуславливают наличие ионов других металлов. Спектральные полосы образцов, взятых из мрамора, различаются по интенсивности за счет образования кристаллической структуры. В этом случае появляются новые полосы поглощения 425 и 450 см⁻¹, которые характеризуют деформационный колебаний фосфатного иона (рис.1).

Рис. 1. ИК – спектры фосфатов, полученных на основе доломита (3,4) и мрамора (1,2)

Результаты ИК – спектроскопии показывают, что в композиции полученных соединений содержатся фосфаты магния и кальция стехиометрическое отношение Ме:Р относительно невелико. В таблице 2 показаны показатели состава и сорбции фосфатов, осажденных из раствора мрамора при pH 10.

Таблица 2

Состав и сорбционные показатели фосфатов, осажденные из раствора мрамора при pH 10

Ме : Р Мол: Мол	Состав раствора до прокаливание, % мол					Прокаливание при 9000С	
	Са	PO ₄	H ₂ O	Са : Р мол : мол	А мг:Рb/г	Фазовый состав	А мг:Рb/г
1,55	33,70 (2,95)	56,22 (2,12)	10,45 (2,22)	1,52	1685,5	Са ₃ (PO ₄) ₂ –β	2134,5
2,2	35,50 (3,00)	55,45 (2,10)	10,50 (2,15)	1,58	1725,6		2285,5
1,6	35,95 (3,00)	56,28 (2,15)	10,15 (2,00)	1,50	1956,0		2454,3
2,2	34,85 (2,95)	55,49 (2,14)	9,98 (1,99)	1,46	1856,5		2425,6

Как видно из таблицы, показатели сорбции ионов свинца аморфных образцов фосфата кальция на основе мрамора варьируется от 15 – 20 мг-экв/г и меньше зависит от условия получения сорбента. Фосфаты на основе доломита характеризуются наименьшим сорбционных количеств 12,5 – 15,8 мг-экв/г по сравнению с образцами, полученными из мрамора. Таким образом, генезис фосфатов, полученных доломитом и мрамором, является очень важным фактором и определяет их химическую активность - сорбционные способности.

Промышленное производство на основе высоких технологий и инноваций осуществляется полностью за счет местного сырья. Одним из таких производств является построенный в Кенгерлинском районе и сданный в эксплуатацию в 2015 году Нахчыванский Промышленный Комплекс. Комплекс, общей площадью 9 гектаров,

состоит из 4 заводов, оснащенных автоматической системой управления производственных процессов, а также системой видеонаблюдения и одной лаборатории, оснащенной современным оборудованием для исследования произведенной продукции. В таблице 2 даны общие характеристики Нахчыванского Промышленного комплекса.

Таблица 2

Общая характеристика Нахчыванского Промышленного Комплекса

Предприятие, сдающее в эксплуатацию	Используемое сырье	Производимая продукция	Объем производства	Область применения
Завод по изготовлению известняка	Месторождения Гарабаглар	Известь	36 тыс.тон/год	Строительный сектор, сельское хозяйство, производство стекла и бумаги
Завод по изготовлению бетонных блоков	Каменистый песок, известь, гипс, цемент, алюминиевая пыль	Бетонные блоки	150 тыс.тон/год	Строительный сектор
Гипсовый завод	Месторождения Чалхангала, Чешмебасар, Хинджаб, Беюкдуз	Облицовочный гипс	40 тон.тон/год	Строительный сектор, сельское хозяйство
Завод гипсовых пластин	Гипс, крахмал, облицовочная бумага	Гипсовые пластины	2 млн. м2/год	Строительный сектор

Как видно из таблицы, основное сырье, используемое в Нахчыванском Промышленном Комплексе – это природные ресурсы автономной республики. Это в свою очередь дает возможность для удовлетворения потребности в стройматериалах автономной республики за счет местного производства и тем самым появляется необходимость изучения состава сырья, а также качества произведенной продукции.

Использование местного природного сырья с одной стороны уменьшает зависимость от зарубежного сырья, а с другой стороны дает стимул развитию промышленности региона. Таким образом, новые технологические схемы, основанные на материальном, энергетическом и экологическом балансе, наряду с увеличением экономического обеспечения минеральными ресурсами и модифицированной ими новой продукции, приводит к наиболее рациональному использованию природных ресурсов Нахчыванской Автономной Республики.

1. Мамедова Ф.С., Мамедова А.Н. Пути комплексного использования минеральных ресурсов Нахчыванской Автономной Республики, Известия Нахчыванского Отделения НАНА, 2006, №4, с. 29-32
2. Мамедова Ф.С., Мамедова А.Н. Получение фосфатов из природных карбонатов и изучение их сорбционных свойств по отношению к ионам Pb (II), Известия Нахчыванского Отделения НАНА, 2006, №5, с. 20-26
3. Афанасьев А.И., Палинчук Г.М. Технологическая оценка минерального сырья./ Науч. Тр. Алма-Ата, «Наука», 1981, с. 101-104
4. Щварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: «Химия», 1970, 360 с.
5. Практикум по аналитической химии. Под. Ред. В.Д. Пономарева, Л.И. Ивановой. М.: Высшая школа, 1983, 271 с.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии: Количественный анализ неорганических соединений. М.: «Химия», 1969, 636 с.
7. Уильямс У.Дж. Определение анионов. М.: «Химия», 1982, 624 с.
8. Констант З.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. Рига, «Зинатне», 1987, 371 с.
9. Шегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов. Киев, «Наукова думка», 1987, 216 с.
10. Резниченко В.А., Липихина М. С., Морозов А. А. и др. Комплексное использование руд и концентратов. М.: Наука, 1989, 172 с.