

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
АГЕНТСТВО ПО ЯДЕРНОЙ И РАДИАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ**

БАРОТОВ АЗИМДЖОН МАХМУДОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ПЕРЕРАБОТКИ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ
С ХЛОРИДАМИ НАТРИЯ И КАЛЬЦИЯ**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук

А.С.Курбонов;

Научный консультант:

академик АН РТ

У.Мирсаидов

Душанбе – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | Стр. |
|---|------|
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ | |
| 1.1. Борные соединения и их применение в отраслях промышленности и сельского хозяйства..... | 10 |
| 1.2. Бор и его соединения..... | 12 |
| 1.2.1. Акцепторные свойства бора..... | 12 |
| 1.2.2. Сравнение бора с кремнием и алюминием..... | 13 |
| 1.2.3. Распространение бора в природе..... | 14 |
| 1.2.4. Соединения бора..... | 16 |
| 1.2.5. Энергоёмкие вещества бора (гидриды бора и его производные)..... | 18 |
| 1.3. Разработка физико-химических и технологических основ переработки борного сырья..... | 20 |
| 1.3.1. Физико-химические основы переработки боросиликатных руд кислотными методами..... | 21 |
| 1.3.2. Кислотное разложение боросиликатных руд..... | 22 |
| 1.3.3. Хлорное разложение боросиликатных руд..... | 26 |
| 1.3.4. Щелочная переработка боросиликатных руд..... | 28 |
| 1.3.5. Спекательные способы переработки боросиликатных руд..... | 29 |
| ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ | |
| ГЛАВА 2. ПОДГОТОВКА ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ. МЕТОДИКА АНАЛИЗА И МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА | |
| 2.1. Методика анализа и подготовка исходных веществ..... | 30 |
| 2.2. Дифференциально-термический анализ боросиликатных руд..... | 31 |
| 2.3. Рентгенофазовый анализ (РФА) боросиликатного сырья..... | 32 |
| 2.4. Термодинамический анализ вероятных протекающих процессов при спекании боросиликатных руд с хлоридом кальция..... | 35 |

ГЛАВА 3.**СПЕКАТЕЛЬНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ БОРОСИЛИКАТНЫХ
РУД ТАДЖИКИСТАНА ХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ**

| | |
|--|----|
| 3.1. Переработка исходной боросиликатной руды методом спекания с CaCl_2 | 41 |
| 3.2. Переработка концентрата боросиликатной руды методом спекания с CaCl_2 | 44 |
| 3.3. Переработка исходной боросиликатной руды методом спекания с NaCl | 47 |
| 3.4. Переработка концентрата боросиликатной руды методом спекания с NaCl | 51 |
| 3.5. Изучение кинетики процесса солянокислотного разложения спека исходной боросиликатной руды с хлоридом кальция..... | 55 |
| 3.6. Изучение кинетики солянокислотного разложения спека исходной боросиликатной руды и её концентрата с хлоридом натрия..... | 59 |

ГЛАВА 4.**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ
ПЕРЕРАБОТКИ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД
МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ С CaCl_2 И NaCl**

| | |
|--|----|
| 4.1. Принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд методом спекания с CaCl_2 | 64 |
| 4.2. Принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд методом спекания с NaCl | 66 |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....68

| | |
|--|----|
| 5.1. Оценка процесса спекания боросиликатных руд с бор- и алюмосиликатными рудами и CaCl_2 | 68 |
| 5.2. Оценка процесса спекания боросиликатной руды с различными реагентами..... | 72 |

| | |
|---|-----------|
| 5.3. Сравнительная оценка спекания борного сырья с соединениями натрия и кальция..... | 76 |
| ВЫВОДЫ..... | 87 |
| ЛИТЕРАТУРА..... | 89 |

ВВЕДЕНИЕ

Борные соединения используются в различных отраслях промышленности, сельского хозяйства и медицины. Особое значение борные реагенты имеют, как эффективные материалы для поглощения тепловых нейтронов. Учитывая, что в Таджикистане на Памире имеются крупные месторождения борного сырья - боросиликатные руды, содержащие более 10% B_2O_3 , разработка эффективных технологий для выделения борных соединений является актуальной задачей.

По заданию Правительства республики ещё в 1987 г. в составе Института химии им.В.И.Никитина АН ТаджССР была создана специальная лаборатория по переработке минерального сырья, в том числе боросиликатных руд.

Комплексное использование сырья имеет важное значение в нынешних условиях, так как оно связано с решением проблем по созданию безотходных и экологически чистых промышленных технологий.

Разработка и освоение безотходных технологий занимает особое место и чрезвычайно важна для предприятий различных отраслей промышленности – металлургической, химической, горно-химической.

В созданной лаборатории основной целью явилась разработка физико-химических и технологических основ получения борной кислоты и пербората натрия, как важнейших и ключевых продуктов для многих отраслей промышленности. Однако производство в республике борных продуктов осложнено несколькими проблемами. Во-первых, месторождения на Памире (Ак-Архарское месторождение) находятся в труднодоступных районах, на высотах более 4000 м над уровнем моря. Во-вторых, переработка боросиликатных руд требует создания соответствующих инфраструктур. Тем не менее, при комплексной переработке боратных руд и учитывая большие потребности в соединениях бора, переработка борного сырья является перспективной.

В настоящее время производства борных соединений базируются на открытых месторождениях. Растущие потребности промышленности к соединениям бора, используемых в производстве стёкол, керамики, лаков и красок, пищевых продуктов, кожевенной и текстильной промышленности, в ядерной энергетике, сельском хозяйстве, медицине и других производственных отраслях, вызывают необходимость использования Ак-Архарского месторождения Таджикистана. При комплексном использовании борного сырья сырьевая база значительно расширится, и появятся новые источники получения больших количеств борных продуктов.

В лаборатории переработки минерального сырья и отходов Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан рассмотрен вопрос комплексной переработки боросиликатных руд кислотными и хлорными методами, которые, наряду с преимуществами, имеют ряд недостатков.

Для борного сырья Таджикистана, содержащего большие количества кремнезёма и меньшие количества полезных компонентов по сравнению с другим минеральным сырьём, при комплексной переработке возникают существенные трудности – отделение и промывка кремнезёмистого шлама, очистка растворов. Кроме того, требуется кислотостойкая аппаратура.

Хлорный метод также имеет ряд недостатков: загрязнение окружающей среды, трудности оперирования с газообразным хлором и использование специальной аппаратуры.

Поэтому нами выбран спекательный способ получения борных продуктов путём спекания с хлоридами натрия и кальция.

Проведённые исследования по разработке физико-химических и технологических основ переработки боросиликатного сырья позволяют найти пути преодоления трудностей, возникающих при хлорной и кислотной обработке сырья.

Спекательный способ позволяет нахождению рациональных условий по разложению сырья, максимальному извлечению ценных компонентов одновременно с минимальным переходом кремнезёма в продукты. Для спека-

тельного способа будут подробно изучены все стадии процесса, а также кинетика процесса.

Поэтому учитывая важность борных реагентов для страны, представляется целесообразным рассмотреть комплексное использование борных продуктов спекательным методом.

При создании производств борных соединений можно включить в производство борную кислоту, которая является основным веществом для получения других реагентов. Важное значение имеет BCl_3 – трихлорид бора, который является исходным продуктом для многих промышленных товаров.

Особое значение имеет производство борных удобрений в сочетании с другими химическими удобрениями. В цикл производства бора можно включить получение пербората натрия, эмалей, борогидридов металлов, карбида бора и др.

Целью настоящей работы является изучение процессов разложения боросиликатных руд методом спекания с NaCl и CaCl_2 , поиск оптимальных параметров процессов разложения, исследование кинетических процессов и разработка технологических основ для рациональной переработки борных руд.

Основными задачами исследования являются:

- изучение химико-минералогического состава боросиликатных руд Ак-Архарского месторождения Таджикистана;
- изучение поведения борного сырья при обжиге высокими температурами;
- изучение обжига на процесс спекания боросиликатного сырья с NaCl и CaCl_2 ;
- изучение кинетики процесса разложения обожжённой и необожжённой борной руды методом спекания с NaCl и CaCl_2 и обработка спека кислотным способом;
- разработка принципиальной технологической схемы по переработке боратной руды спеканием с NaCl и CaCl_2 и последующей обработкой спека.

Научная новизна работы.

Изучены процессы переработки боросиликатных руд методом спекания с NaCl и CaCl_2 , а также механизмы, протекающие при разложении борсодержащих руд, результаты которых подтверждены физико-химическими методами анализа. Разработана принципиальная технологическая схема по переработке борсодержащей руды методом спекания.

Практическая значимость работы.

Результаты исследования, полученные в настоящей работе, возможно применять для получения ряда ценных продуктов из боросиликатных руд, также при разработке технологических основ для комплексной переработки сырья.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты физико-химических, химических и минералогических исследований боросиликатной руды и продуктов её разложения с хлоридами натрия и кальция путём использования дифференциально-термического и рентгенофазового методов анализа;

- результаты спекательного метода разложения исходного и обожжённого борного сырья с хлоридами натрия и кальция и последующей кислотной обработкой спека;

- оптимальные параметры, найденные для процесса спекания в зависимости от температурного режима, длительности процесса и соотношения реагентов;

- результаты исследований кинетических процессов, протекающих при разложении боратных руд спеканием с хлоридами натрия и кальция;

- результаты предложенной технологической схемы переработки минерального сырья методом спекания с NaCl и CaCl_2 и с последующей обработкой кислотным методом.

Публикации. По теме диссертации опубликована 21 работа, в том числе 16 статей в журналах, рекомендованных ВАК Республики Таджикистан при Правительстве Республики Таджикистан, а также в материалах 3

международных конференций, имеются 2 патента Республики Таджикистан на изобретение.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждались на: Всероссийской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан» (Душанбе, 2016), Нумановских чтениях (Душанбе, 2017), Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан» (Душанбе, 2018).

Объём диссертации. Диссертационная работа состоит из четырёх глав, введения, литературного обзора, методики эксперимента и химического анализа разложения боросиликатных руд хлоридом кальция, представляет собой рукопись, изложенную на 101 странице компьютерного набора, и включает 14 таблиц, 44 рисунка, а также список литературы из 110 источников.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Борные соединения и их применение в отраслях промышленности и сельского хозяйства

Соединения бора имеют важное значение для развития различных отраслей народного хозяйства. Борные соединения нашли широкое применение в производстве стёкол, керамики, лаков, красок, различных пищевых продуктов, а также в кожевенной и текстильной промышленности, в сельском хозяйстве, медицине, ядерной технике и других различных областях техники и производства.

Борное сырьё широко применяется в металлургической промышленности, а также в сельском хозяйстве. Для повышения срока действия металлов в качестве коррозионностойких препаратов применяют метод борирования - поверхностного насыщения бором стальных изделий. В качестве ингибиторов для снижения коррозии черных металлов применяются бороглюконаты, боросиликаты, а также некоторые другие борные соединения [1-6].

Соединения бора нашли своё применение, как антикоррозионные присадки параллельно с различными органическими соединениями [7].

Для развития сельского хозяйства необходимы новые виды ростовых веществ, гербицидов, пестицидов и других высокоэффективных удобрений. В этой области большое значение имеют соединения бора. В качестве хороших микроудобрений нашли своё применение различные хелатные борные соединения, которые применяют для опудривания семян при предпосевной обработке. К ним можно отнести аммиачные пентаэритритбораты меди, боротартраты марганца, боротриоксиглутараты кальция [8, 9]. Такие соединения бора, как боромагниевые соединения, бура, борная кислота используют в качестве борсодержащих удобрений. Удобрения на основе бора при внесении в почву, способствуют увеличению урожайности свёклы и других овощей. Борные удобрения снижают рост заболеваемости растений такими бо-

лезнями, как бактериоз льна, гниль сердечка свёклы и другие, увеличивают морозоустойчивость томатов, различных фруктов и других сельскохозяйственных растений [10-14].

Воздействие бора на жизнедеятельность растений основывается на том, что он способствует синтезу сахарозы, образует сложные комплексные соединения с многоатомными спиртами, углеводами, в результате чего питательная ценность растений повышается [15].

Соединения бора, в частности борная кислота, издавна используются, как противомикробное средство. В последние годы синтезирован ряд соединений, превосходящих в несколько раз борную кислоту по антисептическим свойствам. Например, в качестве бактерицидных присадок к дизельным горючим широко применяют эфиры борной кислоты, которые также используют, как противонагарные добавки к моторным маслам и этилированным бензинам. Борную кислоту и её соединения используют в качестве защиты от микробиологического поражения лаковых покрытий изделий из целлюлозы и древесины [16-20].

Широкое применение нашли амины и амиды алифатического ряда, обладающие различными полезными свойствами. Например, ацетамид и тиокарбамид используют, как ценные добавки в производстве минеральных удобрений. Их использование сокращает срок вегетации сельскохозяйственных культур, стимулирует рост и развитие растений. В качестве жидких удобрений и физиологически активных веществ используют диметилформамид и формамид [21-23].

Уротропин, дибутиламин, диэтиламин оказывают ингибирующее воздействие на коррозию черных металлов [24-28]. Отмечается, что при термической обработке металлов в качестве закалочной эффективной среды применяют растворы уротропина и ацетамида с добавлением минеральных солей [28].

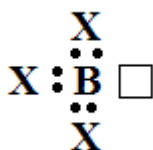
Широкий спектр полезных свойств борных соединений и аминов и амидов алифатического ряда даёт возможность исследования различных хи-

мических процессов, протекающих между ними, не только в теоретическом, но и в прикладном аспекте [30-32].

1.2. Бор и его соединения

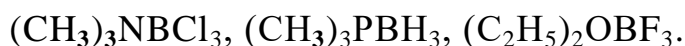
1.2.1. Акцепторные свойства бора

Как известно, бор имеет энергетически низкую орбиталь, которая выступает всегда, как акцептор:



Для бора очень важен фактор размера атомов донора. Водород легко соединяется с бором, образуя BH_4^- -ион. Для BCl_3 и BBr_3 фактор размера атома очень важен и атом бора не способен прочно координировать четыре таких больших атома, как хлор или бром. Это можно подтвердить тем, что BCl_4^- и BBr_4^- устойчивы только в кристаллических слоях больших катионов типа рубидия и цезия [36].

Важным следствием незавершённости октета бора в соединениях BX_3 является их способность выступать в качестве акцепторов (кислот Льюиса); в этих случаях бор достигает своего максимума координации приблизительно с sp^3 -гибридизацией. Поэтому различные основания Льюиса, подобные аминам, фосфинам, эфирам и сульфидам, образуют комплексы с соединениями BX_3 в отношении 1:1. Следующий ряд соединений представляет собой такие продукты присоединения:



Существуют достоверные данные, что по относительной силе галогениды бора кислоты Льюиса располагаются в следующем порядке: $\text{BBr}_3 \geq \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$. Эта последовательность противоположна той, которую можно было бы ожидать, как на основе пространственных факторов, так и при рассмотрении электроотрицательностей. Объяснить это можно, по

крайней мере частично, π -связыванием бор-галоген. В продукте присоединения это π -связывание в заметной степени или полностью исчезает, так что продукты присоединения тригалогенидов с наиболее сильным π -связыванием будут сильнее всего дестабилизироваться потерей энергии π -связывания. Расчёты показывают, что энергия π -связывания тригалогенидов уменьшается в ряду $\text{VF}_3 \geq \text{VCl}_3 > \text{VBr}_3$. Однако некоторые свойства продуктов присоединения (аддуктов) BX_3 с донорными молекулами позволяют предположить, что связи донор-бор могут сами по себе усиливаться в порядке $\text{VF}_3 < \text{VCl}_3 < \text{VBr}_3$. Никакого удовлетворительного объяснения этому явлению до сих пор не существует.

Во всех борных рудах и соединениях бора, которые встречаются в природе, присутствуют SiO_2 и Al_2O_3 , поэтому целесообразно сравнение бора с кремнием и алюминием [29-31].

1.2.2. Сравнение бора с кремнием и алюминием

Бор обладает свойствами, которые позволяют считать его промежуточным между металлами и неметаллами. Он является полупроводником, но не проводником типа металла. Бор следует рассматривать, как неметалл, и вообще по своим свойствам он значительно ближе к кремнию, чем к алюминию или другим элементам данной группы, то есть к Ga, In и Tl. Основные сходства с Si и отличия от Al заключаются в следующем:

1. Весьма значительно сходство и сложность борной и кремниевой кислот. Борная кислота $\text{B}(\text{OH})_3$ - слабая кислота, но совершенно определённо обладает кислыми свойствами. Амфотерные свойства ей не присущи, тогда как $\text{Al}(\text{OH})_3$ главным образом основание с амфотерными свойствами.

2. Гидриды B и Si летучи, самопроизвольно воспламеняются и легко гидролизуются, в то время, как бинарный гидрид Al представляет собой твёрдое вещество. По своему строению гидриды бора являются уникальными, причём имеют необычный стехиометрический состав, конфигурацию и

своеобразную химическую связь, основанную на электронодефицитной природе.

3. При гидролизе галогенных соединений бора (исключение составляет BF_3) образуется $\text{B}(\text{OH})_3$, данный процесс похож на гидролиз галогенидов кремния с образованием кремниевой кислоты. Галогениды алюминия в воде гидролизуются только частично.

4. B_2O_3 и SiO_2 объединяет кислотный характер. Это проявляется в том, что они легко растворяют окислы металлов с образованием боратов и силикатов; оба окисла образуют трудно кристаллизующиеся стекла. Некоторые оксо-соли В и Si похожи по структуре, особенно полимерные ионы $(\text{BO}_2)_x$ и $(\text{SiO}_3)_x$ соответственно в метаборатах и пироксеновых силикатах.

5. Несмотря на димеризацию, галогениды Al и Ga и алкилы Al ведут себя, как акцепторы и образуют аддукты, аналогичные аддуктам алкильных соединений и галогенидов бора.

1.2.3. Распространение бора в природе

Бор в свободном состоянии в природе никогда не встречается, он всегда связан с кислородом. В таком виде он находится в борной кислоте - H_3BO_3 , которая широко представлена в горячих водных источниках вулканических местностей, таких, как в Сассо в Тоскане (название сассолин взято из названия местности). Также в природе встречаются различные соли борной кислоты, однако их месторождения довольно ограничены. Из солей борной кислоты более распространённой является тинкал, другое название - бура, имеющая химическую формулу $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Также нашли техническое применение борацит - $2\text{Mg}_3\text{B}_8\text{O}_{15} \cdot \text{MgCl}_2$ (представлен большими месторождениями, например, в соляных стассфуртских отложениях), пандермит - $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, колеманит - $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а также в первую очередь кернит - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, открытый в огромных количествах в 1928 г. в

Калифорнии и ставший с тех пор важнейшим сырьём для мировой промышленности буры и борной кислоты.

Необходимо также отметить другие минералы, в состав которых входит борная кислота: борокальцит $\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$; боронатрокальцит $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; франклендит $\text{Na}_2\text{CaB}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; гидроборацит $\text{MgCaB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; боромагневит $2\text{Mg}_5\text{B}_4\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; ашарит $3\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; пиноит $\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

При образовании борсодержащих минералов в основном главную роль играло взаимодействие водяных паров с борной кислотой, которая обладает повышенной летучестью. Возникает закономерный вопрос, могла ли при определённых условиях данная летучесть привести к тому, что в различных регионах соотношение содержания двух изотопов бора ^{11}B и ^{10}B является различным. В связи с этим, представляют значительный интерес определения атомного веса бора, которые произвёл Бриско (1925-1927 гг.) на образцах, выделенных из минералов различного происхождения. Он определил, что бор из калифорнийского колемалита имеет атомный вес более высокий, чем бор из малоазиатского борацита или из тосканского сассолина.

Радикал борной кислоты встречается в соединении с кремниевой кислотой, например в виде батолита $\text{Ca}_3\text{BSiO}_4(\text{OH})$ и аксинита $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{15}(\text{OH})$, а также в минерале турмалин, которые, по-видимому, являются изоморфными соединениями силикатов и боратов.

Крупные месторождения боросиликатных руд имеются в России и Таджикистане на Памире (Ак-Архарское месторождение).

Ак-Архарское месторождение бора расположено на южном склоне Северо-Аличурского хребта (Восточный Памир), абсолютные отметки 4500-4900 м. Открыто в 1955 году.

Сложено скарнами гранатового, пироксенового, гранат-пироксенового, пироксен-гранатового состава с данбуритом, реже датолитом, аксинитом. Месторождение представлено четырьмя рудными залежами. Первая и вторая залежи промышленного значения не имеют. Третья со-

стоит из двух рудных тел, разделённых между собой кремнистыми сланцами. Четвёртая рудная залежь – единое рудное тело. Месторождение детально разведано, подсчитанные запасы утверждены в ГКЗ СССР.

1.2.4. Соединения бора

Бориды – соединения бора с менее электроотрицательными металлами. Известны бориды большинства металлов [35]. Они довольно инертные вещества. В Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан были получены бориды редкоземельных металлов из борогидридов металлов по реакции:



Гексабориды лантаноидов являются лучшими термоионными излучателями.

Бориды не соответствуют обычным представлениям валентности, их можно отнести к одному из следующих основных типов:

- бориды с изолированными атомами бора;
- бориды с простыми или двойными цепями атомов бора;
- бориды с двумерными и трёхмерными сетками [36].

Нитрид бора – представляет собой белое вещество со сложной структурой типа графита. Нитрид бора получают взаимодействием бора с аммиаком.

Оксо-соединения бора – очень важные соединения и часто встречаются в природе, главным образом в виде боратов. Важнейший оксид бора – B_2O_3 – получают различными методами.

Борная кислота и соли H_3BO_3 - образуется при гидролизе галогенидов или гидридов бора. На рисунке 1.1. представлены некоторые реакции с участием H_3BO_3 .

Галогениды бора – $BHal_3$ - известны для всех галогенов [34]. Наиболее важным из всех галогенидов бора является трихлорид бора [34].

На рисунке 1.2 представлены возможные химические реакции с участием галогенидов бора.



Рисунок 1.1 - Некоторые реакции с участием борной кислоты.

Известно, что трёхфтористый бор является одним из самых активных акцепторов, то есть сильнейшей кислотой Льюиса; он легко соединяется с водой, эфирами, спиртами, аминами, фосфинами и т.д., образуя продукты присоединения. BF_3 обычно доступен в виде его эфирата, а именно $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$. Вследствие большой акцепторной способности в качестве кислоты Льюиса и большой сопротивляемости гидролизу по сравнению с BCl_3 и BBr_3 , трёхфтористый бор широко используют в качестве катализатора различных органических реакций типа:

- простые эфиры или спирты + кислоты \rightarrow сложные эфиры + H_2O или RON ;
- спирты + бензол \rightarrow алкилбензолы + H_2O ;
- полимеризация олефинов и окисей олефинов;

г) ацилирование и алкилирование по типу реакции Фриделя-Крафтса [34].

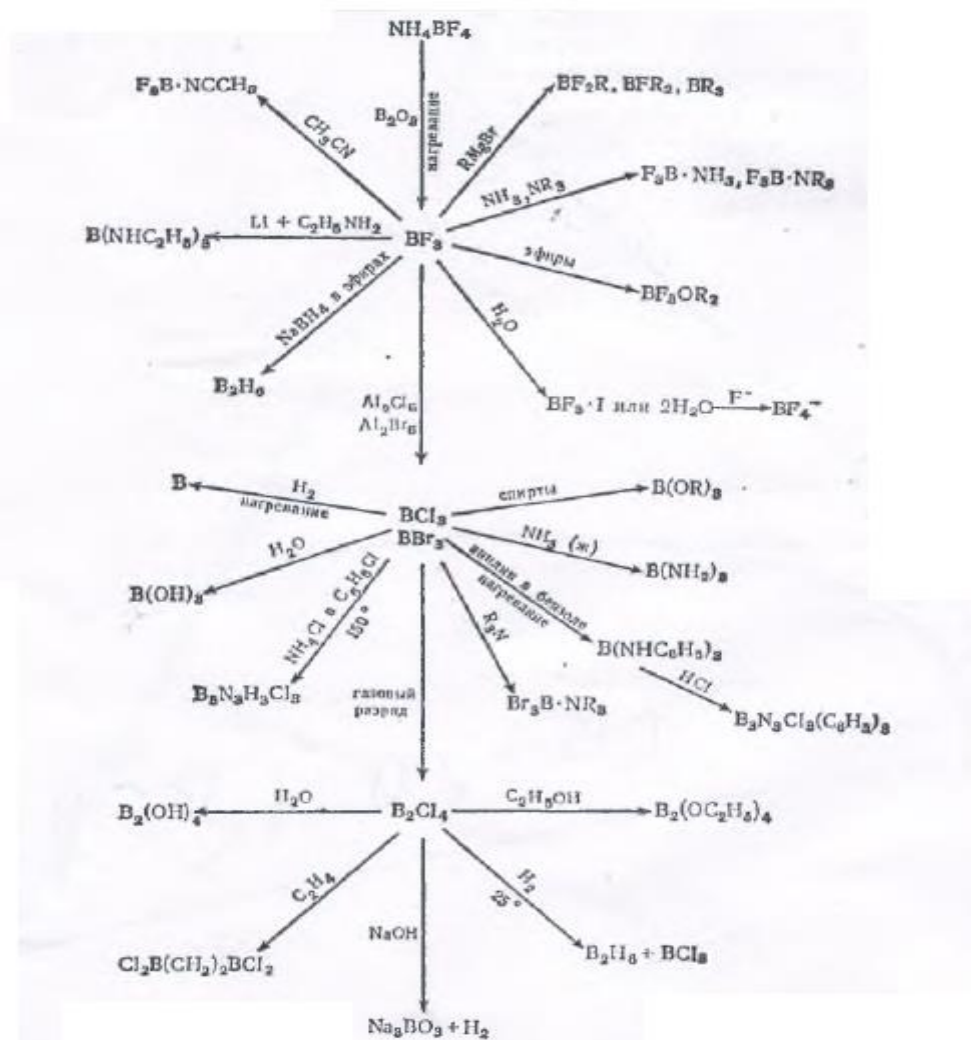


Рисунок 1.2 – Некоторые реакции с участием фторида и хлорида бора.

1.2.5. Энергоёмкие вещества бора (гидриды бора и его производные)

Диборан – B₂H₆ – является одним из ключевых веществ для получения других бороводородов. На рисунке 1.3 представлены взаимопревращения боранов, из которого видно, что путём превращения боранов в широком интервале температур можно получить различные бороводороды.

На рисунке 1.4 представлены некоторые характерные реакции с участием диборана [35].

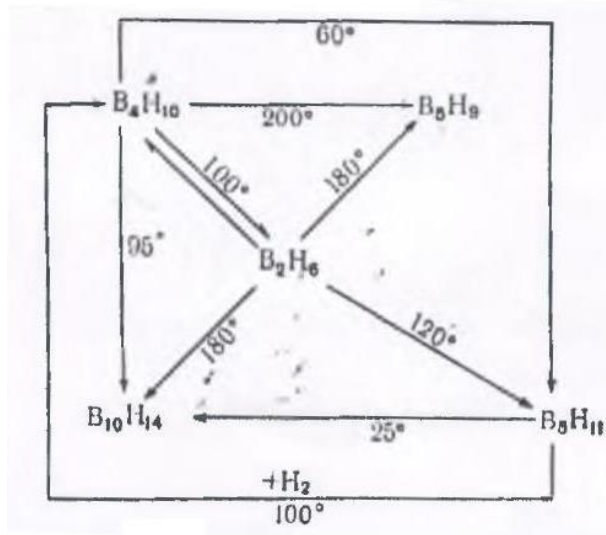


Рисунок 1.3 – Взаимопревращения боранов.

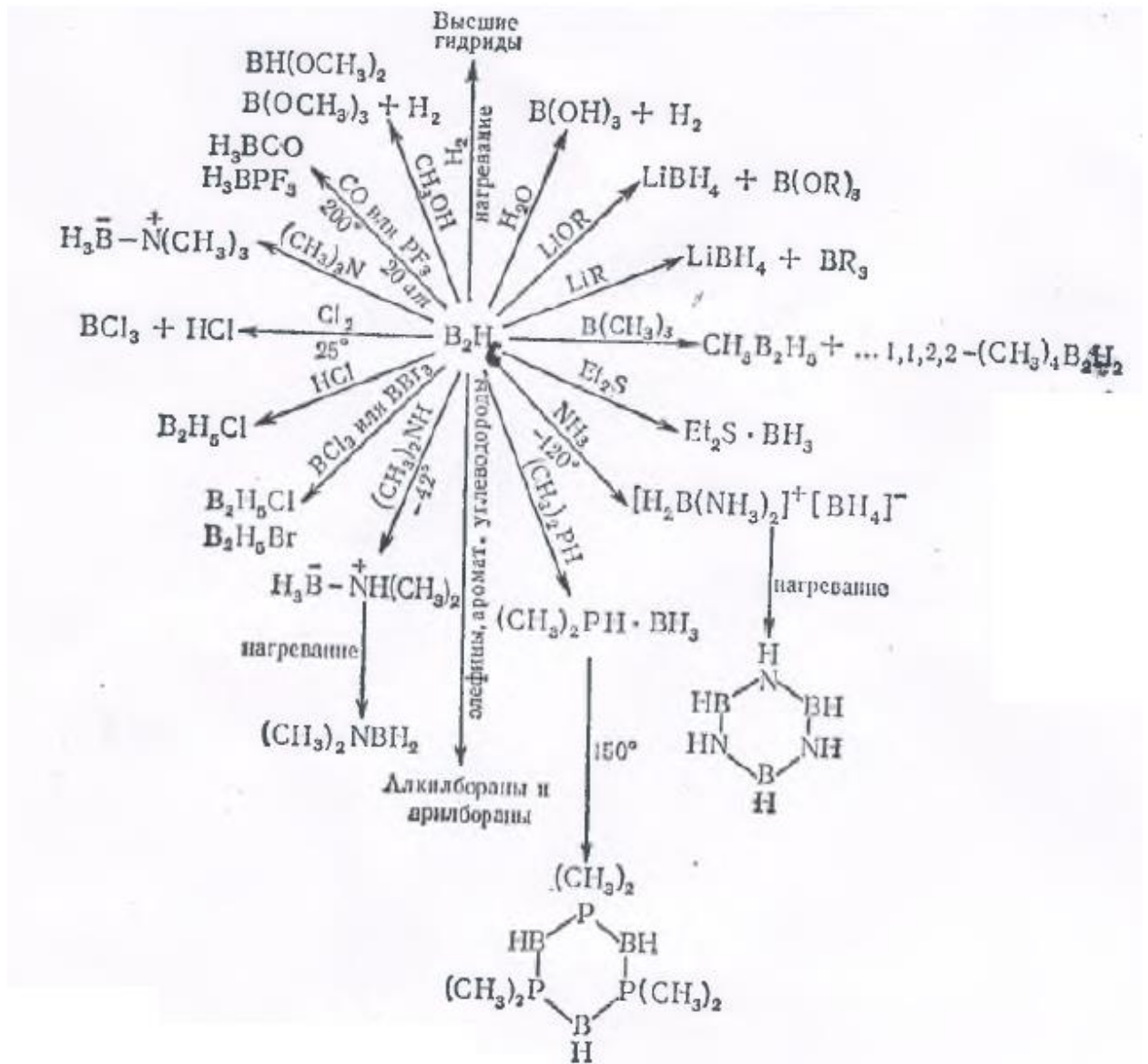


Рисунок 1.4 - Некоторые реакции с участием диборана.

Как видно из рисунка 1.4, при взаимодействии с дибораном можно легко получить борогидрид лития – LiBH_4 - важный реагент для синтеза борогидридов других металлов. Диборан является основным реагентом для синтеза высших борводородов и карборанов, а также для получения боразола - интересного соединения, которое сочетает в себе свойства бора, азота и водорода.

Боразол (боразин, триборинтриимид) – имеет химическую формулу $\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3$, представляет собой бесцветную жидкость. Молекулой боразола является плоское шестичленное кольцо, в котором атомы азота и бора чередуются, и каждый из них химически связан с одним водородным атомом. Боразол не следует путать с борабензолом - аналогом пиридина, в котором атом азота заменён на бор.

Молекула боразола имеет строение, аналогичное молекуле бензола, и является по отношению к ней изоэлектронной. Уменьшение межъядерного расстояния в боразоле ($d(\text{B-N}) = 0,144$ нм в сравнении с одинарной связью $d(\text{B-N})$, равной $0,154$ нм), зависит от делокализации π -электронов. Распределение электронной плотности отвечает эффективным зарядам δ^- и δ^+ ($\text{N}^- \text{B}^+$) и разной полярности связей $\text{N}^- \text{H}^+$ и $\text{B}^+ \text{H}^-$ [33, 35].

1.3. Разработка физико-химических и технологических основ переработки борного сырья

Технологические и физико-химические основы по переработке боратных руд минеральными кислотами являются наиболее распространённым методом получения борных реагентов.

К.В. Ткачевым, Ю.С. Плышевским, К.Г. Годе и др. [37-39] рассмотрены вопросы химии и технологии борных соединений. Важный вклад в развитие технологии борных соединений внёс Уральский научно-исследовательский институт (УНИХИМ) [40].

1.3.1. Физико-химические основы переработки боросиликатных руд кислотными методами

В Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан более тридцати лет проводятся фундаментальные исследования по химии и технологии борных соединений.

В 80-е годы 20 в. в Институте химии АН РТ были получены энергоёмкие вещества на основе переходных редкоземельных металлов [41-43]. Эти вещества служили важными компонентами для новой техники.

В последующие годы на основе Ак-Архарского месторождения Таджикистана был разработан ряд технологических схем по переработке борного сырья.

1.3.2. Кислотное разложение боросиликатных руд

Авторами работ [44-49] с использованием различных методов анализа – химического, рентгенофазового и дифференциально-термического установлен химико-минералогический состав боратных руд Республики Таджикистан. Изучены физические и химические свойства исходных руд, а также продуктов, полученных в результате переработки данных руд различными кислотами.

Найдены наиболее рациональные параметры для максимального разложения исходных борсодержащих руд до и после предварительного обжига с использованием HCl. Для данного процесса определены оптимальные параметры: температура 95°C, время обработки 1 час, концентрация кислоты - 20%, продуктами, получаемыми в результате данного разложения, являются борная кислота, хлориды кальция, алюминия и железа.

Для разложения данбуритового сырья (исходного и предварительно обожжённого) серной кислотой определены условия процесса и выявлены рациональные параметры, которыми являются: температура процесса разложения 95°C, время разложения 1 час, концентрация серной кислоты - 40%.

Авторами работы [50] изучались кинетические процессы, протекающие

при солянокислотном разложении предварительно обожжённого данбуритового сырья. Для процесса разложения рассчитана кажущаяся энергия активации, составившая 11.72 кДж/моль, значение которой свидетельствует о том, что процесс происходит в диффузионной области.

Авторами также изучена кинетика для процесса разложения предварительно обожжённого данбуритового сырья с использованием серной кислоты. Для данного процесса рассчитана кажущаяся энергия активации, составившая 10.33 кДж/моль, данное значение свидетельствует, что процесс происходит в диффузионной области [50].

Авторами [51] приведена разработанная принципиальная технологическая схема разложения боросиликатного – данбуритового сырья Ак-Архарского месторождения серно- и солянокислотным методами с получением борной кислоты (рисунок 1.5)

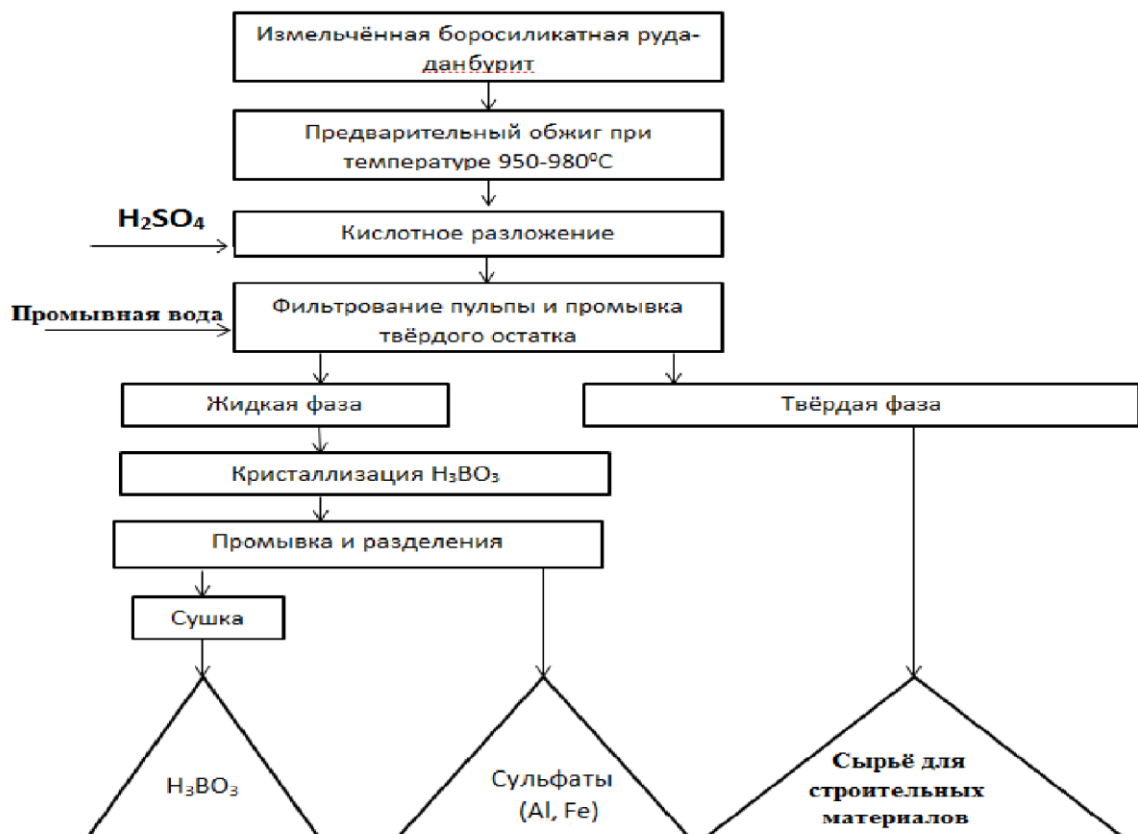


Рисунок 1.5 – Принципиальная технологическая схема получения борной кислоты и сульфатов алюминия и железа из борного сырья сернокислотным способом.

В [52-59] изучены условия солянокислотного разложения концентрата боросиликатного сырья Ак-Архарского месторождения. Для процесса разложения определены оптимальные значения: проведение предварительного обжига в течение 1 часа при температуре от 950 до 1000°C, разложение 18-20% кислотой в течение 1 часа при температуре 80°C, дозировка кислоты – 100% от стехиометрии, конечными продуктами в данном случае являются хлориды железа и алюминия, а также борная кислота.

В работе [56] для сернокислотного разложения концентрата боросиликатных руд определены оптимальные значения проведения процесса: температура обжига от 950 до 980°C в течение 1 часа. Дальнейшее разложение серной кислотой: температура – от 85 до 90°C в течение 1,5 часа, концентрация кислоты – 45-50%, конечные продукты представляют собой сульфат железа и борную кислоту.

Авторами [59] для разложения обожжённого данбурита Ак-Архарского месторождения соляной кислотой была исследована кинетика кислотного разложения. Для солянокислотного разложения процесса была найдена кажущаяся энергия активации процесса, составившая 29,44 кДж/моль, показывающая, что процесс происходит в области кинетических значений.

В работе [58] изучалась кинетика разложения концентрата борсодержащего сырья серной кислотой. Была рассчитана величина кажущейся энергии активации сернокислотного разложения, равная 16,68 кДж/моль, показавшая, что процесс сернокислотного разложения проходит в смешанной области.

Авторами [59] для комплексной переработки концентрата борсодержащей руды кислотными способами была приведена разработанная принципиальная технологическая схема, основными стадиями которой являлись: дробление руды, отделение на ситах частиц размерами от 0,1 до 0,3 мм, температурный обжиг при 950-1000°C, обработка пульпы соляной или серной кислотой, дальнейшее разделение пульпы с получением полезных продуктов – кремнезёма, хлоридов и сульфатов железа, борной кислоты.

А.С. Курбоновым и др. [60-65] для исходного борного сырья и его концентрата при разложении азотнокислотным методом найдены оптимальные параметры разложения. Для разложения исходного предварительного обожжённого данбурита АК-Архарского месторождения азотной кислотой рассчитаны кинетические параметры. Вычисленная кажущаяся энергия активации азотнокислотного процесса составила 21,19 кДж/моль, показывающая, что процесс разложения происходит в области кинетических значений.

В работе [65] для разложения данбуритового концентрата азотной кислотой также рассчитаны кинетические параметры. Численное значение кажущейся энергии активации равно 14,83 кДж/моль, которое указывает, что процесс протекает в области смешанных значений.

В работах [63, 65] для комплексной переработки данбуритов АК-Архарского месторождения азотной кислотой приведена разработанная принципиальная технологическая схема (рисунок 1.6).

Обобщая данные по кислотному разложению боросиликатных руд минеральными кислотами – HCl , H_2SO_4 , HNO_3 (рисунки 1.7 и 1.8), можно заметить, что наиболее подходящим реагентом для разложения является азотная кислота, а наиболее подходящим сырьём – обожжённый концентрат борной руды.

Авторами [66-69] продолжено изучение процессов разложения борсо-державшего сырья вышеуказанными минеральными кислотами, определены параметры, при которых происходит максимальное извлечение полезных продуктов из указанного сырья, а также представлены разработанные принципиальные технологические схемы по переработке боросиликатного сырья.

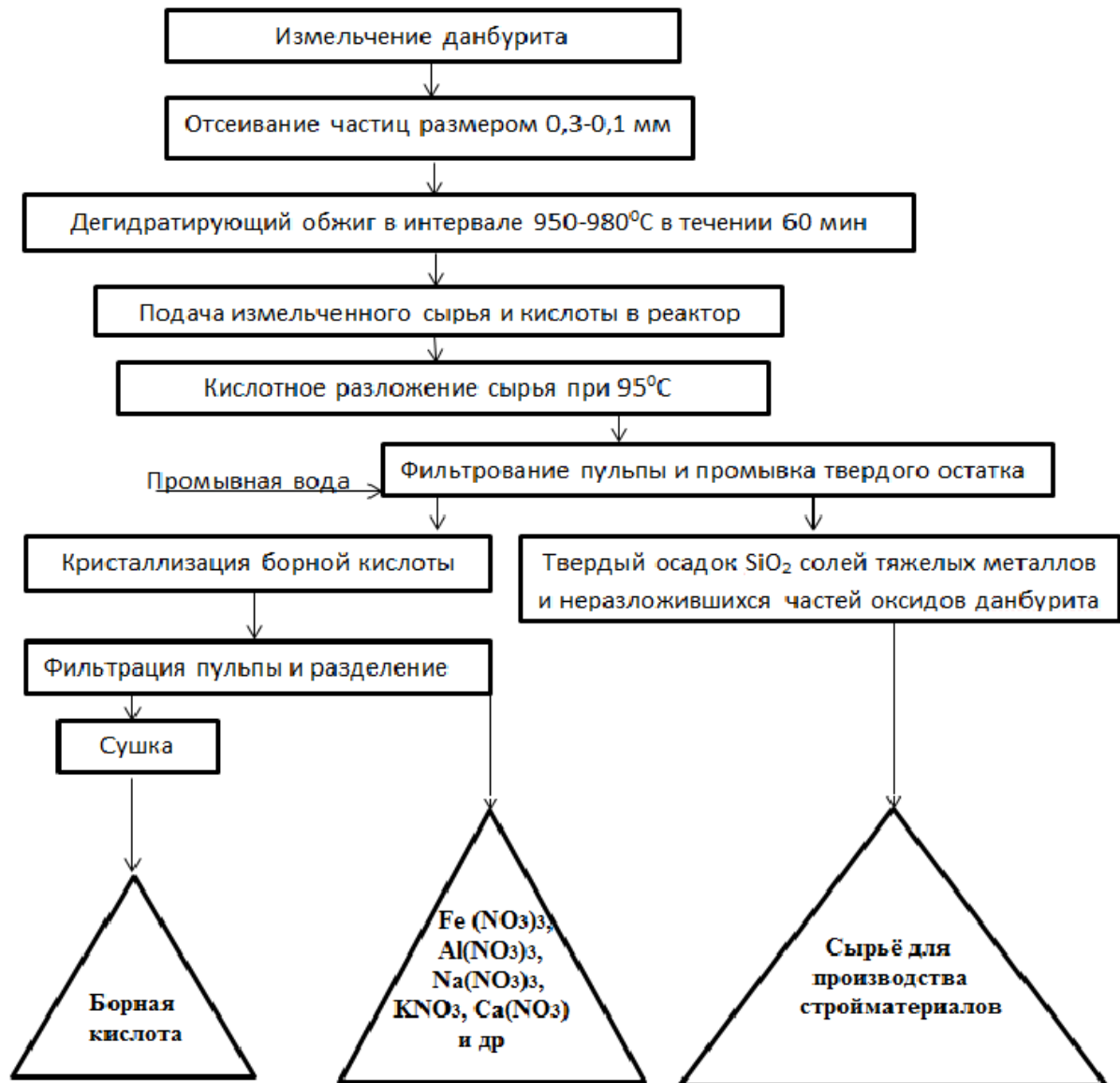


Рисунок 1.6 – Принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из исходной боросиликатной руды и её концентрата азотно-кислотным способом.

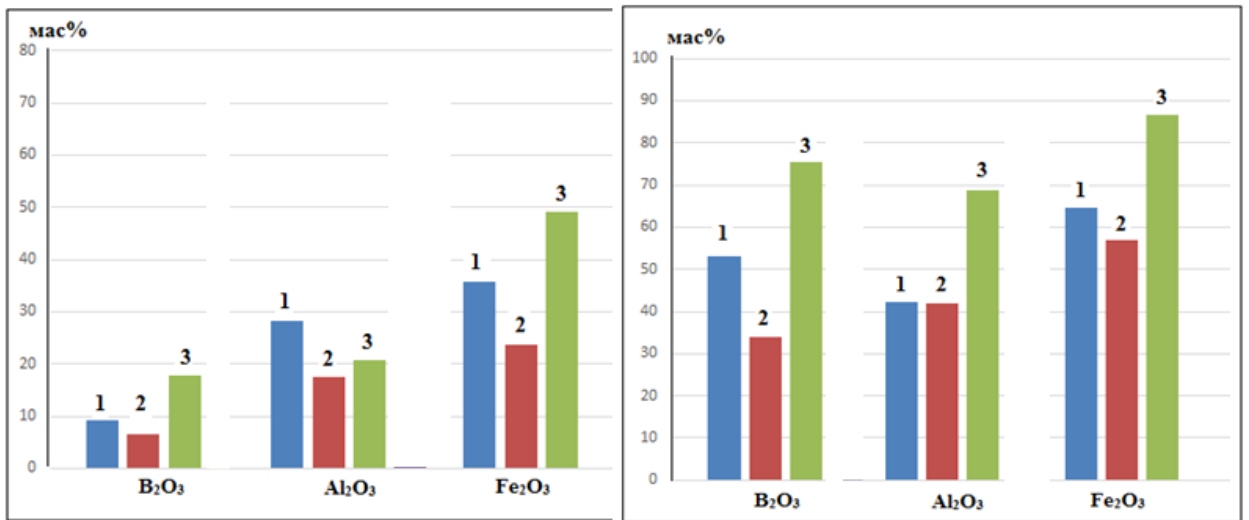


Рисунок 1.7 – Извлечение полезных компонентов из боросиликатных руд: а) исходная руда; б) обожжённая исходная руда (1- HCl, 2 – H₂SO₄, 3 – HNO₃).

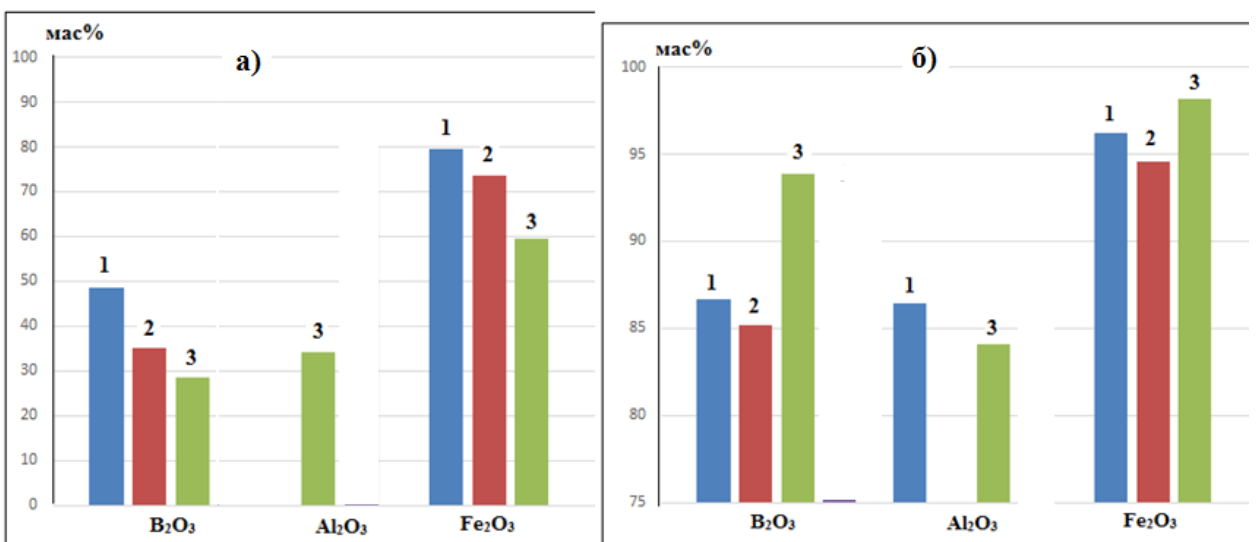


Рисунок 1.8 – Извлечение полезных компонентов из концентрата боросиликатных руд: а) концентрат; б) обожжённый концентрат (1- HCl, 2 – H₂SO₄, 3 – HNO₃).

1.3.3. Хлорное разложение боросиликатных руд

Перерабатывая борную руду непосредственным хлорированием, можно получить ценный продукт – трёххлористый бор – BCl₃. Трёххлористый бор является ключевым веществом для получения ряда ценных продуктов, таких, как H₃BO₃, перборат натрия для производства эмалей, чистого бора

для производства карбида и нитридов бора, для получения борогидридов металлов и карборанов.

П.М. Ятимов и др. [70-81] изучили процесс хлорирования исходной и концентрата боросиликатной руды. Определены условия хлорного разложения исходного боросиликатного сырья. Для получения максимального выхода ценных продуктов найдены следующие значения: предварительно руду обжигают при температуре 950°C в течение 1 часа, температура хлорирования обожжённого данбурита - 800°C в течение 1 часа, содержание восстановителя в шихте составляет 130%.

Для разложения борсодержащего концентрата с использованием хлора найдены условия разложения. Оптимальными параметрами хлорного разложения являются следующие: обжиг сырья при температуре от 950 до 980°C в течение 1 часа; хлорное разложение при температуре 650°C в течение 1 часа, дозировка угля – 100-125% от стехиометрического количества, дозирование хлора – 290-300 мл/мин.

Для процесса хлорирования предварительно обожжённой боросиликатной руды изучены кинетические параметры и найдена энергия активации процесса хлорирования, численное значение которой составило 15,22 кДж/моль, то есть процесс хлорирования проходит в области диффузионных значений. Также рассмотрены кинетические параметры для разложения концентрата борсодержащей руды с использованием реагента - хлора. Найденное значение кажущейся энергии активации равно 16,78 кДж/моль, то есть данный процесс протекает в области смешанных значений.

На рисунке 1.9 представлена разработанная принципиальная технологическая схема по комплексной переработке данбуритовой руды Ак-Архарского месторождения с использованием реагента - хлора.

В работе [82] систематизированы химические и технологические основы хлорного метода разложения борного сырья Таджикистана.

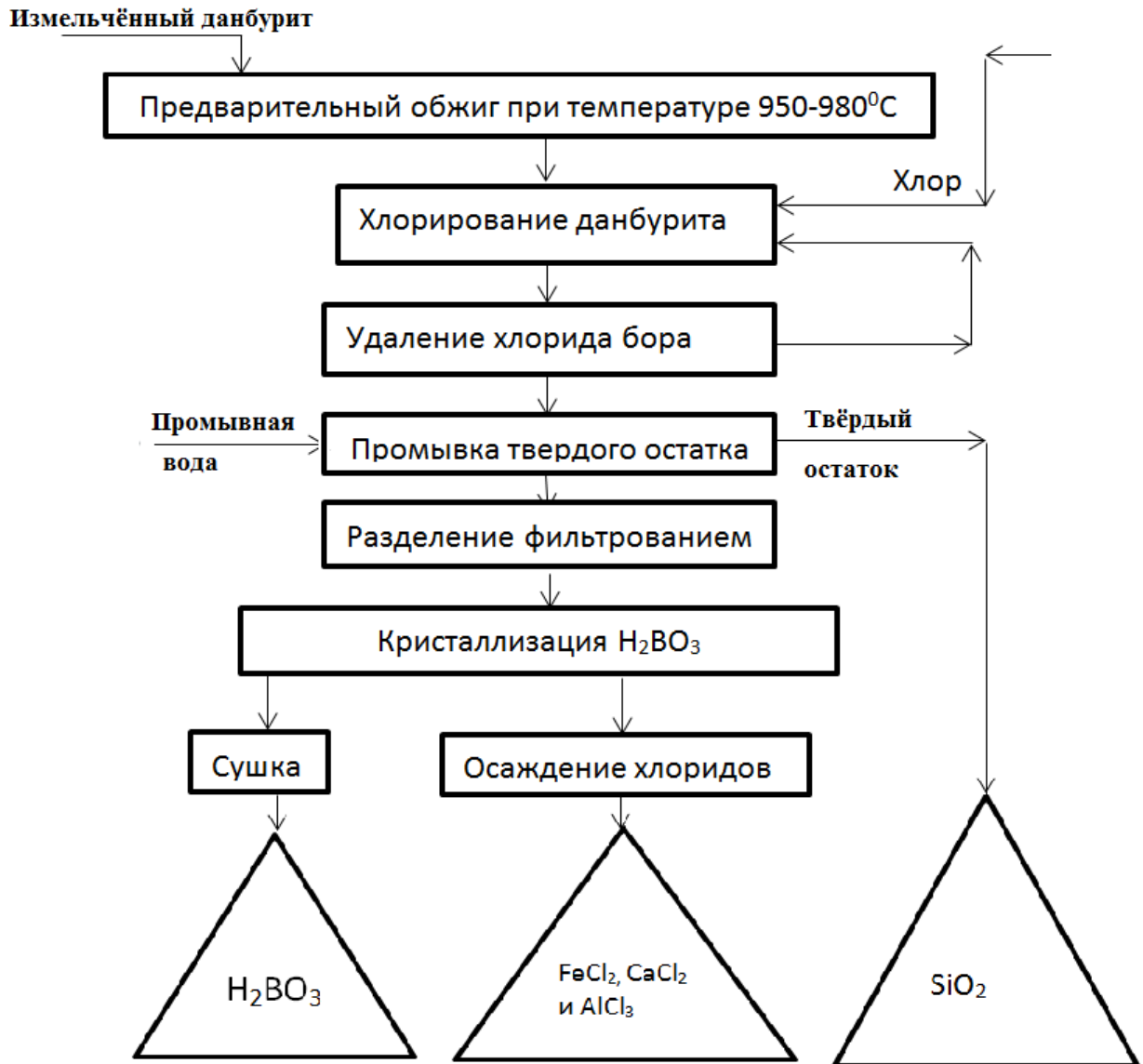


Рисунок 1.9 – Принципиальная технологическая схема хлорной переработки боросиликатных руд.

1.3.4. Щелочная переработка боросиликатных руд

Гидроксид натрия также является эффективным реагентом для разложения боросиликатных руд. Д.Н. Худоёровым и др. определены рациональные условия разложения щёлочью исходных боросиликатных руд [83, 88].

1.3.5. Спекательные способы переработки боросиликатных руд

В литературе имеются данные по спеканию минерального сырья с различными реагентами [91-93]. Эффективными хлорирующими агентами при спекании являются хлориды натрия и кальция [94-96].

Метод спекания с различными реагентами использовали для получения золотомышьякосодержащих концентратов [97].

З.А. Зинченко и др. [92-102] изучили физико-химические основы процесса спекания флотационных концентратов упорных руд в присутствии хлоридов натрия и кальция и разработали технологическую схему переработки этих руд.

Для борного сырья метод спекания использован в работах [103-105]. В [103] приведены особенности спекания боросиликатной руды с нитратом натрия, найдены оптимальные параметры процесса спекания боросиликатной руды. Автор данной работы совместно с Ф.А. Назаровым [106] изучил процесс разложения борной руды спеканием с NaOH. Определены оптимальные условия процесса спекания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГЛАВА 2. ПОДГОТОВКА ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ. МЕТОДИКА АНАЛИЗА И МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

2.1. Методика анализа и подготовка исходных веществ

Для определения бора нами разработан метод анализа в соответствии с рекомендациями работа [107-110].

Аналитическая химия бора имеет несколько аспектов. Анализ бора в различных природных объектах требует разработки специфических методик.

Для исходной борной руды и её концентрата (таблица 2.1) мы разработали методику определения бора через маннитоборную кислоту. Другие элементы (Na, K, Ca, Al, Fe) определяли по известным методикам.

Исходные вещества – борную руду и её концентрат измельчали в планетарной мельнице до размера частиц 0,1 мм, затем брали определённую навеску для анализа.

Спекание проводили в муфельных печах при температуре 800-900°C, затем спёк обрабатывали водой для удаления избытка CaCl_2 и затем обрабатывали кислотой. В растворе определяли бор, алюминий, железо и кальций.

Выполненные исследования по спекательному разложению с участием кальция и натрия позволяют разработать научные основы по комплексной переработке борсодержащего сырья Таджикистана с выделением борной кислоты, буры и других полезных компонентов. При комплексной переработке руды, наряду с НЗВОЗ можно получать борные продукты – буру, перборат натрия, эмали, а также ряд энергоёмких веществ для нужд новой техники.

Таблица 2.1 – Химический состав боросиликатной руды Ак-Архарского месторождения (мас%)

| | Компоненты | | | | | | | | | | | | |
|---------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------------------|------|------------------|-------------------|-------------------------------|--------|
| | B ₂ O ₃ | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | FeO | CaO | MgO | TiO ₂ | MnO | K ₂ O | Na ₂ O | P ₂ O ₅ | П.п.п. |
| Исходная руда | 10.4 | 59.8 | 1.27 | 2.2 | 1.39 | 19.6 | 0.75 | 0.15 | 0.29 | 0.1 | 0.03 | 0.11 | 3.91 |
| Концентрат | 17.41 | 46.8 | 2.45 | 2.67 | 1.68 | 23.6 | 0.75 | 0.15 | 0.29 | 0.1 | 0.03 | 0.11 | 3.56 |

2.2. Дифференциально-термический анализ боросиликатных руд

Существенным фактором в проведении дифференциально-термического анализа (ДТА) считается скорость нагрева образцов. В процессе исследований для ДТА использовали дериватограф системы Паулик-Эрдей Q-1000 со скоростью увеличения температуры 5°С/минуту.

На рисунке 2.1 показана термограмма исходного предварительно обожжённого борсодержащего сырья, совпадающая с данными, приведёнными в литературных источниках.

Термограмма исходного борсодержащего концентрата приведена на рисунке 2.2, на которой видны проявившиеся при температурах 1020, 950 и 860°С эндоэффекты.

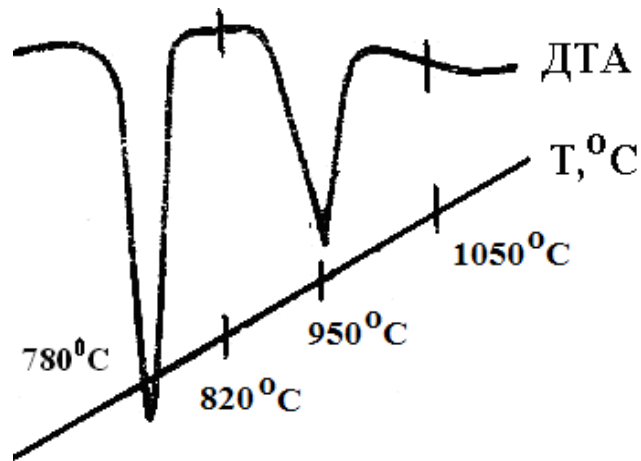


Рисунок 2.1 - Термограмма исходного предварительно обожжённого борсодержащего сырья.

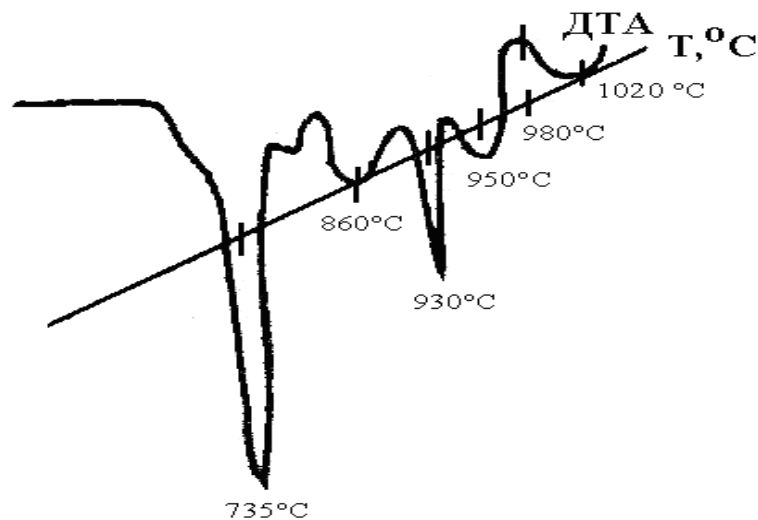


Рисунок 2.2 – Термограмма исходного концентрата борсодержащего сырья.

2.3. Рентгенофазовый анализ (РФА) боросиликатного сырья

На рисунках 2.3-2.4 показаны полученные результаты РФА исходного и предварительно обожженного боросиликатного сырья, а на рисунках 2.5 и 2.6 показаны результаты РФА концентрата боросиликатного сырья до обжига и после обжига (обжиг при температуре 950°C), несколько отличающихся от литературных источников.

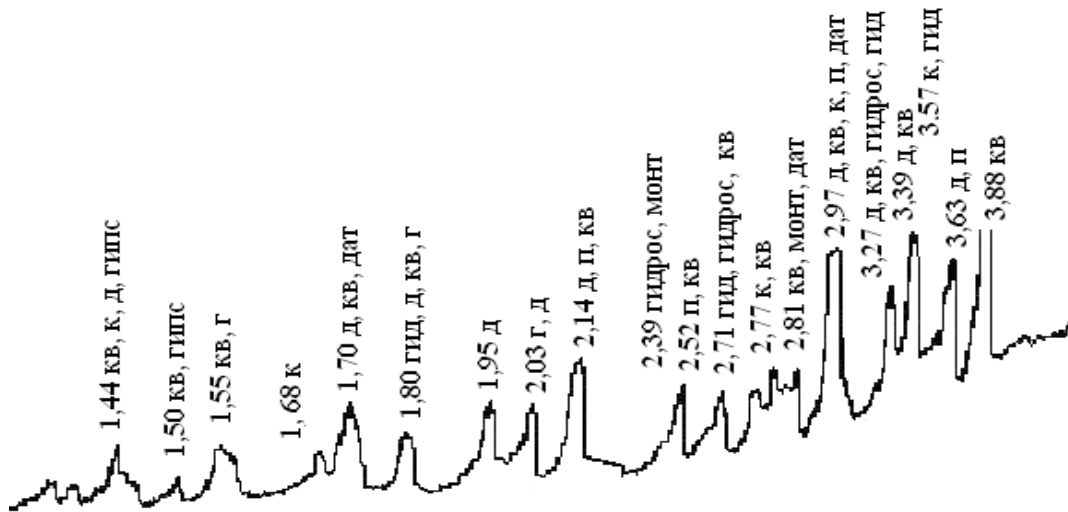


Рисунок 2.3 - Рентгенограмма исходной боросиликатной руды месторождения Ак-Архар: монт – монтмориллонит, гид – гидроборациит, г – гидрослюда, д – данбурит, п – пироксены, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, дат – датолит.

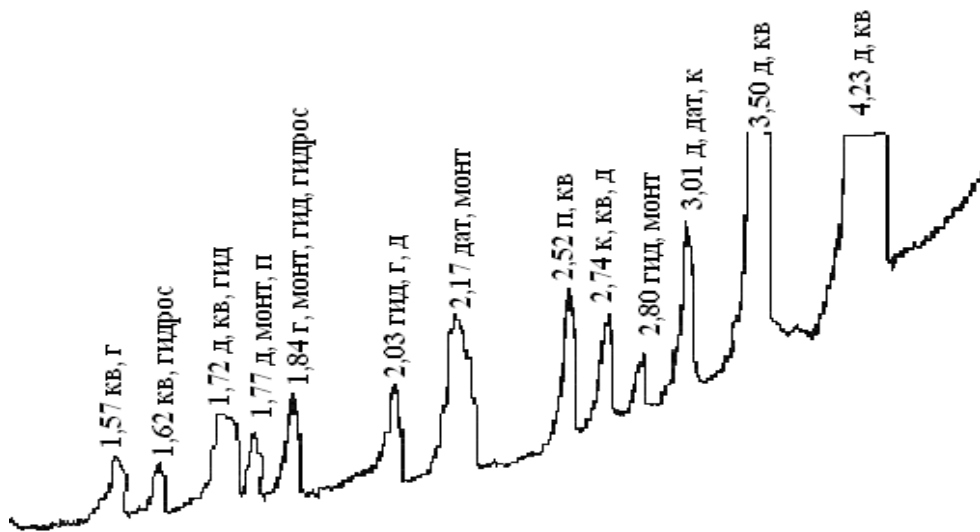


Рисунок 2.4 - Рентгенограмма предварительно обожжённой боросиликатной руды месторождения Ак-Архар: монт – монтмориллонит, гид – гидроборациит, г – гидрослюда, д – данбурит, п – пироксены, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, дат – датолит.

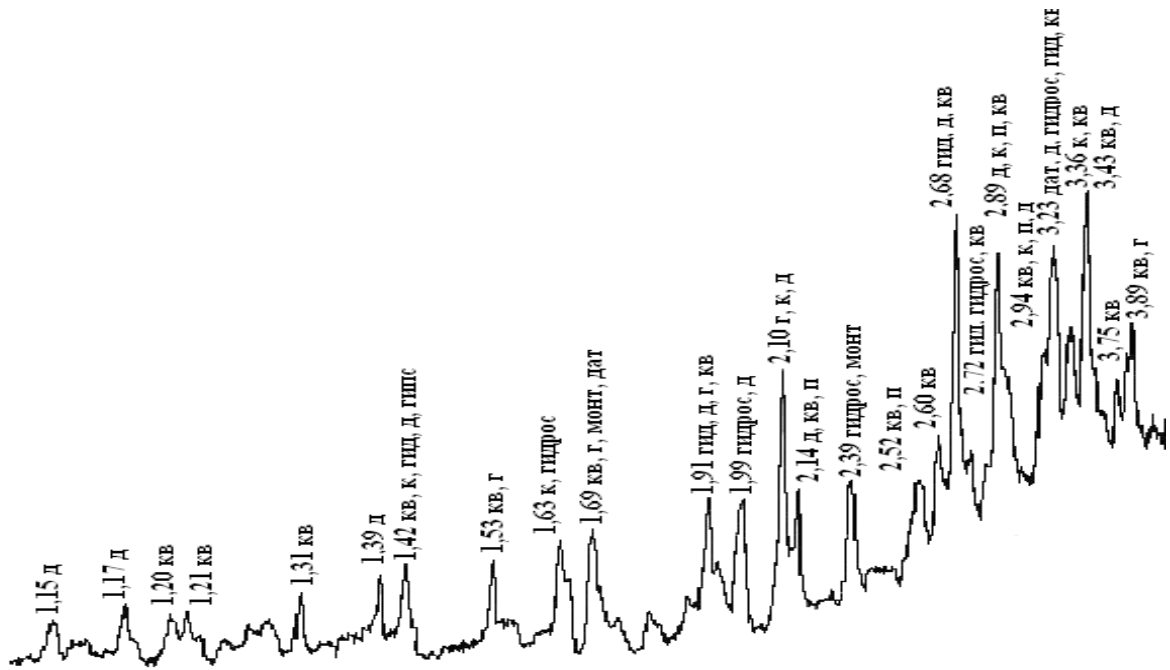


Рисунок 2.5 - Рентгенограмма исходного концентрата боросиликатной руды: монт – монтмориллонит, гид – гидроборацит, г – гидрослюда, д – данбурит, п – пироксены, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, дат – датолит.

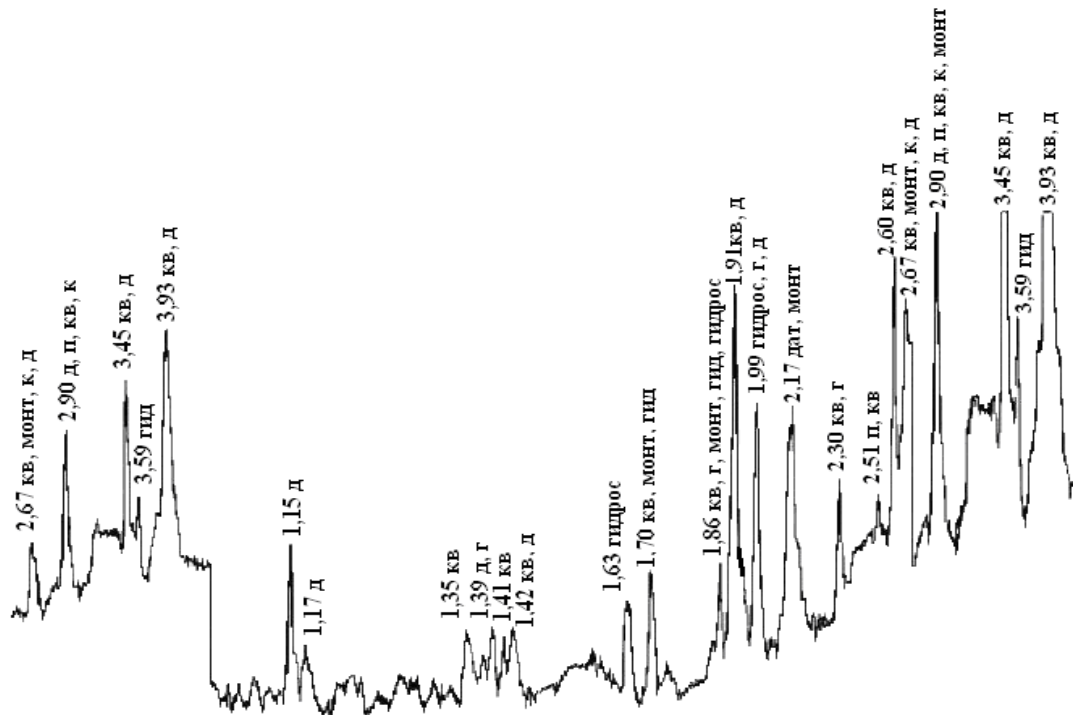


Рисунок 2.6 - Рентгенограмма концентрата предварительно обожжённой боросиликатной руды: монт – монтмориллонит, гид – гидроборацит, г – гидрослюда, д – данбурит, п – пироксены, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, дат – датолит.

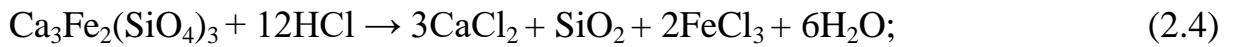
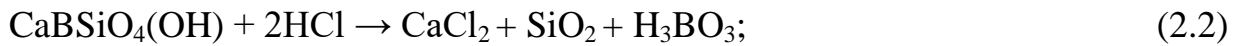
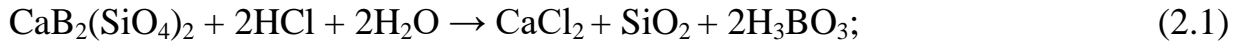
2.4. Термодинамический анализ вероятных протекающих процессов при спекании боросиликатных руд с хлоридом кальция

Боросиликатные руды месторождения Ак-Архара Таджикистана, которые являются объектами наших исследований, имеют сложный состав. Установлено, что основными рудообразующими минералами боросиликатных руд месторождения Ак-Архар являются: данбурит ($\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), датолит ($2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), пироксены ($\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$), гранат ($3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$), кальцит (CaCO_3), в меньшей мере присутствует гидроборацит ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) или $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В пустой породе остаются глинистые минералы (гидрослюда $(\text{Na})\text{Al}_2 \cdot (\text{AlSi}_3) \cdot \text{O}_{10}[(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$), гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), монтмориллонит ($(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и кварц (SiO_2).

В настоящем разделе приведены результаты термодинамического анализа процесса спекания боросиликатных руд месторождения Ак-Архар с хлоридом кальция.

Минералы боросиликатной руды непосредственно не вступают в реакцию с соляной кислотой. Это можно увидеть из данных таблиц 2.2-2.3, так как во всех реакциях при разложении минералов боросиликатной руды с соляной кислотой значения энергии Гиббса положительны. Вследствие малой растворимости компонентов боросиликатной руды в соляной кислоте, целесообразно было бы сначала активировать руду с последующей её кислотной обработкой.

В качестве активатора мы использовали хлорид кальция и активированный уголь. При спекании боросиликатных руд в присутствии хлорида кальция, угля и кислорода воздуха происходит разрушение внутренних конструкций упорных минералов, при этом частично образуются бораты и силикаты кальция, которые легко растворяются в минеральных кислотах. Термическую обработку смеси боросиликатной руды, хлорида кальция и активированного угля проводили при температуре 800-850°C. При этом протекают следующие реакции:



Для каждой реакции были рассчитаны термодинамические характеристики, которые приведены в таблицах 2.2-2.3.

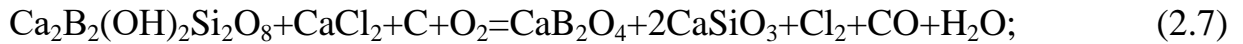
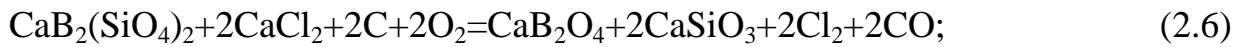
Таблица 2.2 – Расчёт термодинамических характеристик реакций, протекающих при взаимодействии минералов боросиликатной руды с HCl

| № реакции | ΔH^0_{298} , кДж/моль | ΔS^0_{298} , Дж/моль·град | ΔG^0_{298} , кДж/моль |
|-----------|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| (2.1) | 1244,67 | -32,36 | 1254,16 |
| (2.2) | 349,84 | 63,62 | 331,19 |
| (2.3) | 1236,92 | 59,48 | 1219,48 |
| (2.4) | 2763,46 | 98,72 | 2734,52 |
| (2.5) | 411,13 | 233,23 | 342,76 |

Таблица 2.3 - Значения энергии Гиббса (ΔG^0 , кДж/моль) рассматриваемых реакций при различных температурах

| № реакции | ΔG^0_{298} | ΔG^0_{308} | ΔG^0_{318} | ΔG^0_{328} | ΔG^0_{338} | ΔG^0_{348} | ΔG^0_{358} | ΔG^0_{368} |
|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| (2.1) | 1254,156 | 1254,48 | 1254,804 | 1255,127 | 1255,451 | 1255,774 | 1256,098 | 1256,422 |
| (2.2) | 331,1898 | 330,5536 | 329,9174 | 329,2812 | 328,645 | 328,0088 | 327,3726 | 326,7364 |
| (2.3) | 1219,483 | 1218,889 | 1218,294 | 1217,699 | 1217,104 | 1216,509 | 1215,915 | 1215,32 |
| (2.4) | 2734,52 | 2733,533 | 2732,546 | 2731,559 | 2730,571 | 2729,584 | 2728,597 | 2727,61 |
| (2.5) | 342,7586 | 340,4263 | 338,094 | 335,7617 | 333,4294 | 331,0971 | 328,7648 | 326,4325 |

При совместном спекании боросиликатных руд месторождения Ак-Архар с хлоридом кальция имеется вероятность протекания следующих процессов:



Значения термодинамических характеристик компонентов рассматриваемых систем приведены в таблице 2.4. Расчёты произведены по следующим уравнениям:

$$\Delta H_p^0 = \sum \Delta_f H_{\text{кон.продукт}}^0 - \sum \Delta_f H_{\text{исх. вещ-во}}^0,$$

$$\Delta S_p^0 = \sum \Delta S_{\text{кон.продукт}}^0 - \sum \Delta S_{\text{исх. вещ-во}}^0,$$

$$\Delta G_p^0 = \Delta H_p^0 - T \Delta S_p^0.$$

Таблица 2.4 - Термодинамические характеристики веществ

| № | Вещество | $\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль | S^0 , Дж/моль·град |
|----|---|---|-------------------------|
| 1 | $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_{8\text{кр}}$ | -3882,75 | 154,80 |
| 2 | $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})_{\text{кр}}$ | -2465,60 | 110,00 |
| 3 | $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}}$ | -6479,73 | 366,50 |
| 5 | C | 0 | 5,740 |
| 6 | O ₂ | 0 | 205,04 |
| 7 | CO _{газ} | -393,50 | 213,60 |
| 8 | H ₂ O _{газ} | -241,80 | 188,70 |
| 9 | SiO _{2кр} | -905,40 | 43,50 |
| 10 | CaCl ₂ | -796,30 | 108,37 |
| 11 | CaB ₂ O ₄ | -2031,08 | 105,02 |
| 12 | CaSiO ₃ | -1635,23 | 80,75 |
| 13 | Cl ₂ | 0 | 222,98 |

| | | | |
|----|----------------------------------|----------|--------|
| 14 | MgCl ₂ | -644.80 | 89.54 |
| 15 | Fe ₂ O ₃ | -822.16 | 87.45 |
| 16 | CaAl ₂ O ₄ | -2326.18 | 114.22 |
| 17 | CO | -110,52 | 197,54 |

Результаты расчёта термодинамических характеристик предполагаемых реакций (2.6-2.8) в исследуемых системах приведены в таблице 2.3.

Из таблицы 2.5 видно, что, судя по значениям энергии Гиббса, при стандартных условиях термодинамическую вероятность самопроизвольного протекания имеют реакции (2.6-2.8). Вероятности протекания процессов (2.6) и (2.8) способствуют энтальпийный и энтропийный факторы.

Таблица 2.5 - Термодинамические характеристики рассматриваемых реакций

| № реакции | ΔH^0_{298} , кДж/моль | ΔS^0_{298} , Дж/моль·град | ΔG^0_{298} , кДж/моль |
|-----------|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| (2.6) | -47,23 | 314,50 | -140,95 |
| (2.7) | -209,38 | 352,66 | -314,47 |
| (2.8) | -965,11 | 1172,50 | -1314,52 |

В таблице 2.6 приведены результаты влияния температуры на значения энергии Гиббса рассматриваемых процессов. Как видно из таблицы 2.6 и рисунка 2.7, повышение температуры способствует протеканию всех рассматриваемых процессов. Значение этой температуры определено по формуле: $\Delta G^0_p = \Delta H^0_p - T\Delta S^0_p = 0$.

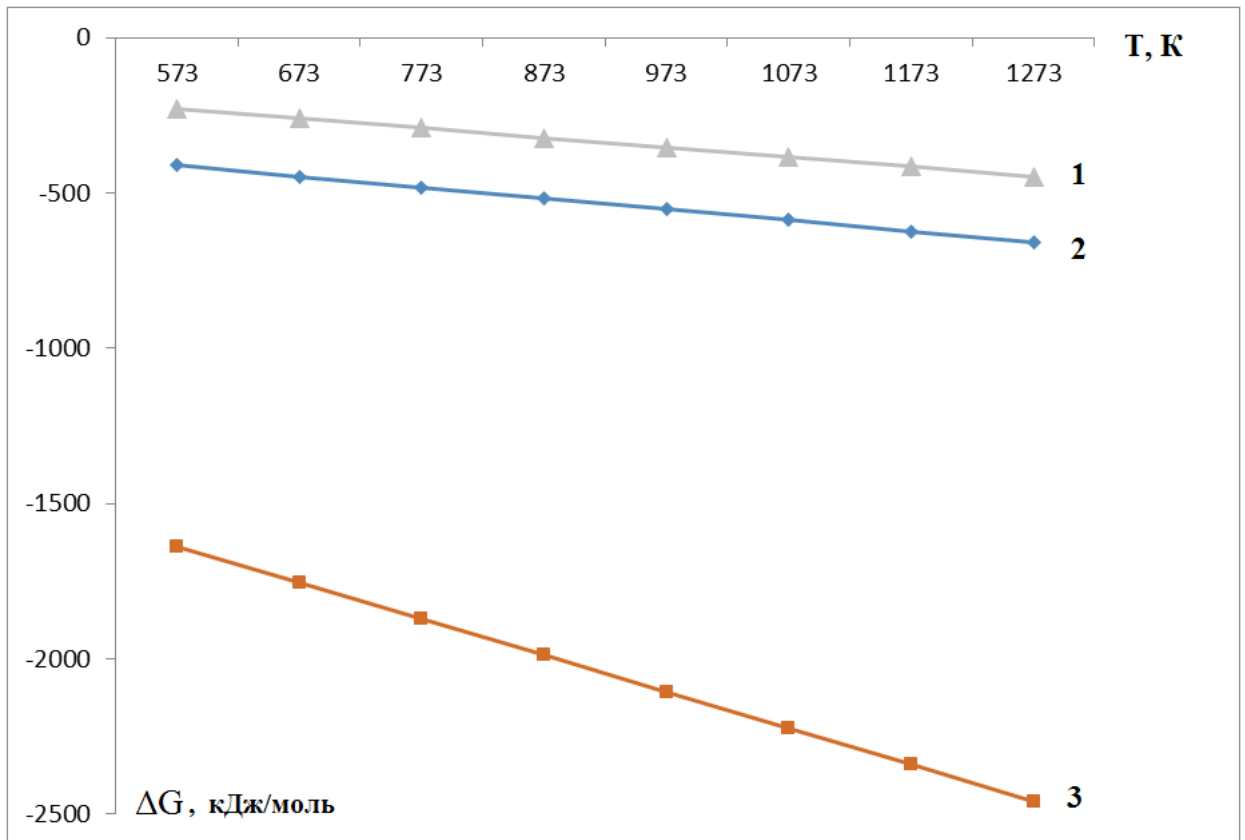


Рисунок 2.7 - Зависимости ΔG от температуры разложения минералов борсодержащей руды: 1 - данбурит, 2 - датолит, 3-гидроборацит.

Таблица 2.6 - Значения энергии Гиббса (ΔG^0 , кДж/моль) при различных температурах

| № реакции | ΔG^0_{573} | ΔG^0_{673} | ΔG^0_{773} | ΔG^0_{873} | ΔG^0_{973} | ΔG^0_{1073} | ΔG^0_{1173} | ΔG^0_{1273} |
|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| (2.6) | -227,439 | -258,889 | -290,339 | -321,789 | -353,239 | -384,689 | -416,139 | -447,589 |
| (2.7) | -411,454 | -446,72 | -481,986 | -517,252 | -552,518 | -587,784 | -623,05 | -658,316 |
| (2.8) | -1636,95 | -1754,2 | -1871,45 | -1988,7 | -2105,95 | -2223,2 | -2340,45 | -2457,7 |

ГЛАВА 3.

СПЕКАТЕЛЬНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД ТАДЖИКИСТАНА ХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

3.1. Переработка исходной боросиликатной руды методом спекания с CaCl_2

В настоящем подразделе приведены результаты, полученные в ходе исследования по разложению исходного боросиликатного сырья после спекания с хлоридом кальция с последующей обработкой соляной кислотой. Вследствие малой растворимости компонентов боросиликатной руды в минеральных кислотах, целесообразно сначала активировать руду с последующей её кислотной обработкой.

В качестве активатора мы использовали хлорид кальция и активированный уголь. При спекании боросиликатных руд в присутствии хлорида кальция, угля и кислорода воздуха происходит разрушение внутренних конструкций упорных минералов, при этом частично образуются бораты и силикаты кальция, которые легко растворяются в минеральных кислотах. Термическую обработку смеси боросиликатной руды, хлорида кальция и активированного угля проводили при температуре 800-850°C.

После термической обработки полученный спёк сначала обработали водой при температуре 80°C в течение 1 часа для устранения избыточного количества хлорида кальция. Потом пульпу фильтровали, высушивали, затем обработали 20% HCl . Было изучено воздействие различных физических и химических факторов, влияющих на солянокислотную обработку полученного спёка, результаты исследования приведены на рисунке 3.1.

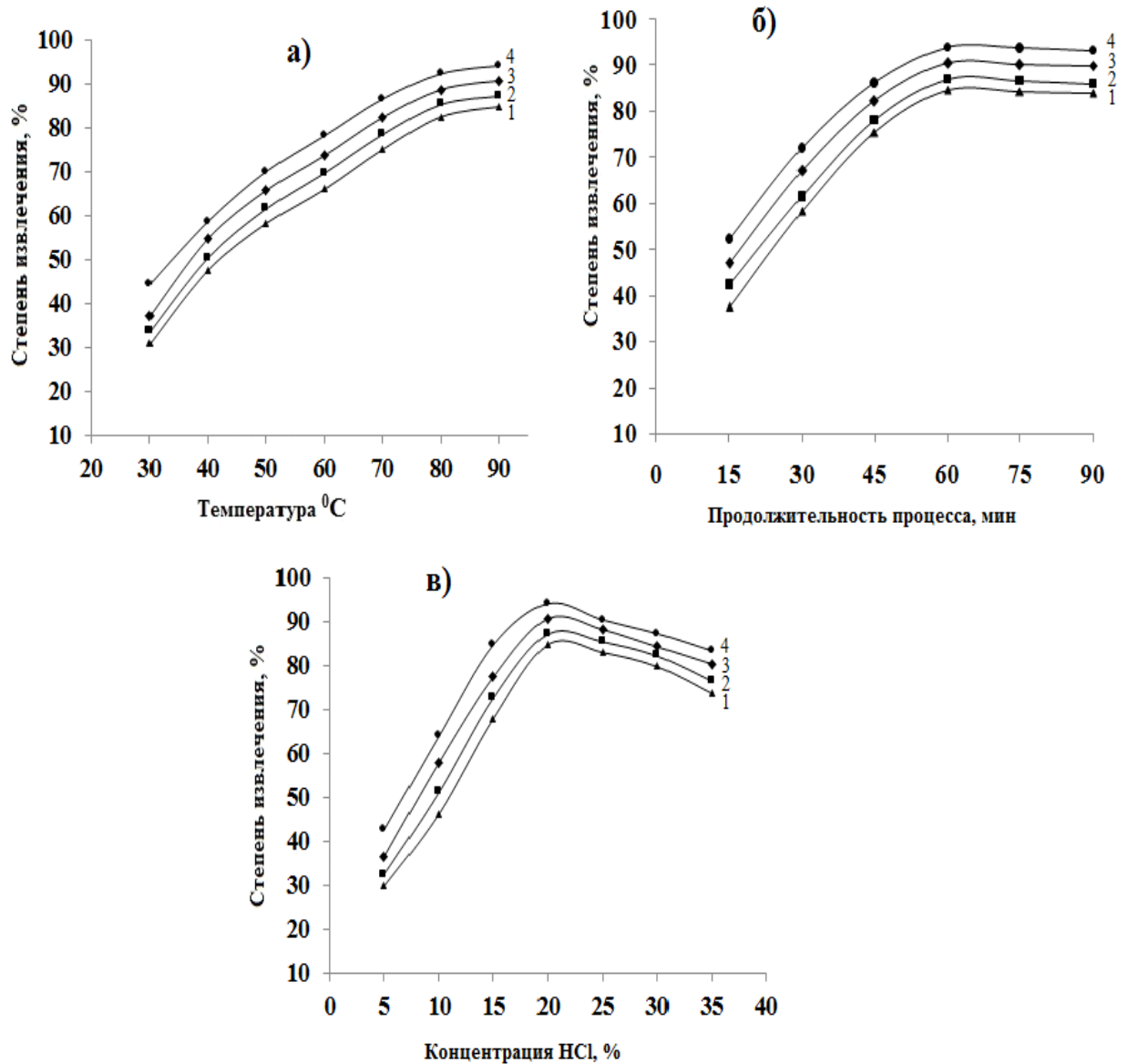


Рисунок 3.1 – Зависимость степеней извлечения оксидов из спёка исходной боросиликатной руды с $CaCl_2$ от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl (1 – B_2O_3 ; 2 – Al_2O_3 ; 3 – CaO ; 4 – Fe_2O_3).

Воздействие температуры на проведение реакции изучено в пределах до $90^\circ C$. Из рисунка 3.1а видно, что в температурном интервале $30-90^\circ C$ извлечение оксидов (B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO) при солянокислотной обработке спёка исходной боросиликатной руды с хлоридом кальция выглядит следующим образом: B_2O_3 – $30,8-84,7\%$; Al_2O_3 – $33,6-87,1\%$; Fe_2O_3 – $44,4-94,2\%$ и CaO – $37,5-90,6\%$.

Временная зависимость извлечения ценных продуктов из полученного спекса при солянокислотном разложении изучалась во временном промежутке от 15 до 1,5 ч. На рисунке 3.1б видно, что при оптимальной температуре (90°C) и повышении длительности процесса переработки от 15 до 1 часа извлечение оксидов постепенно возрастает и достигает максимальных значений: CaO – 90,6%; B₂O₃ – 84,7%; Al₂O₃ – 87,3% и Fe₂O₃ – 94,2%.

Также проводилась серия опытов по влиянию концентрации соляной кислоты на зависимость извлечения оксидов из состава сырья. Концентрация соляной кислоты варьировалась в пределах 5-35 мас%, полученные в результате исследования данные представлены на рисунке 3.1в, из которого видно, что 20% HCl является оптимальной концентрацией кислоты, при которой достигается максимальное извлечение полезных продуктов.

Результаты по исследованию зависимости степеней извлечения оксидов из спекса исходной борсодержащей руды с хлоридом кальция приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Зависимость степени извлечения оксидов из состава спекса исходной борсодержащей руды с хлоридом кальция

| № опыта | Условия переработки руды спекательным способом | | | | Степень извлечения оксидов, мас% | | | |
|---------|--|------------------------|------------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|------|--------------------------------|
| | температура, °С | продолжительность, мин | концентрация HCl, мас% | размер частиц, мм | A ₂ O ₃ | B ₂ O ₃ | CaO | Fe ₂ O ₃ |
| 1 | 30 | 60 | 20 | 0,1 | 33,6 | 30,8 | 37,2 | 44,4 |
| 2 | 40 | 60 | 20 | 0,1 | 50,3 | 47,5 | 54,7 | 58,6 |
| 3 | 50 | 60 | 20 | 0,1 | 61,4 | 58,1 | 65,6 | 69,9 |
| 4 | 60 | 60 | 20 | 0,1 | 69,6 | 65,9 | 73,6 | 78,1 |
| 5 | 70 | 60 | 20 | 0,1 | 78,3 | 74,9 | 82,2 | 86,4 |

| | | | | | | | | |
|----|-----------|-----------|-----------|-----|-------|------|------|-------|
| 6 | 80 | 60 | 20 | 0,1 | 85,2 | 82,4 | 88,6 | 92,2 |
| 7 | 90 | 60 | 20 | 0,1 | 87,1 | 84,7 | 90,6 | 94,01 |
| 8 | 90 | 15 | 20 | 0,1 | 32,4 | 27,4 | 38,5 | 42,3 |
| 9 | 90 | 30 | 20 | 0,1 | 54,3 | 51,2 | 61,3 | 65,7 |
| 10 | 90 | 45 | 20 | 0,1 | 75,3 | 72,4 | 81,4 | 85,2 |
| 11 | 90 | 60 | 20 | 0,1 | 87,1 | 84,7 | 90,6 | 94,01 |
| 12 | 90 | 75 | 20 | 0,1 | 86,8 | 83,3 | 89,3 | 92,8 |
| 13 | 90 | 90 | 20 | 0,1 | 97,1 | 82,7 | 87,1 | 89,3 |
| 14 | 90 | 60 | 5 | 0,1 | 35,8 | 28,6 | 28,7 | 42,6 |
| 15 | 90 | 60 | 10 | 0,1 | 56,4 | 44,8 | 50,1 | 61,8 |
| 16 | 90 | 60 | 15 | 0,1 | 75,8 | 63,7 | 69,4 | 84,2 |
| 17 | 90 | 60 | 20 | 0,1 | 87,1 | 84,7 | 90,6 | 94,01 |
| 18 | 90 | 60 | 25 | 0,1 | 85,5 | 78,9 | 85,3 | 89,3 |
| 19 | 90 | 60 | 30 | 0,1 | 83,2 | 76,7 | 81,2 | 87,2 |
| 20 | 90 | 60 | 35 | 0,1 | 79,78 | 72,6 | 78,4 | 83,3 |

3.2. Переработка концентрата боросиликатной руды методом спекания с CaCl_2

Результаты исследования солянокислотного разложения спёка концентрата боросиликатной руды с хлоридом кальция приведены на рисунке 3.2.

Показано, что при увеличении температуры процесса до 90°C степень извлечения оксидов увеличивается, достигая следующих максимальных значений, составляя (в мас%): B_2O_3 – 93,2; Fe_2O_3 – 98,6; Al_2O_3 – 95,3 и CaO – 96,6.

На рисунке 3.2б показана временная зависимость степени извлечения компонентов при разложении спёка, неизменными факторами являлись: концентрации кислоты 20% и температура 90°C . Показано, что с увеличением продолжительности обработки сырья кислотой от 15 мин до 1 часа значи-

тельно увеличивается степень извлечения всех компонентов, составляя более 90%.

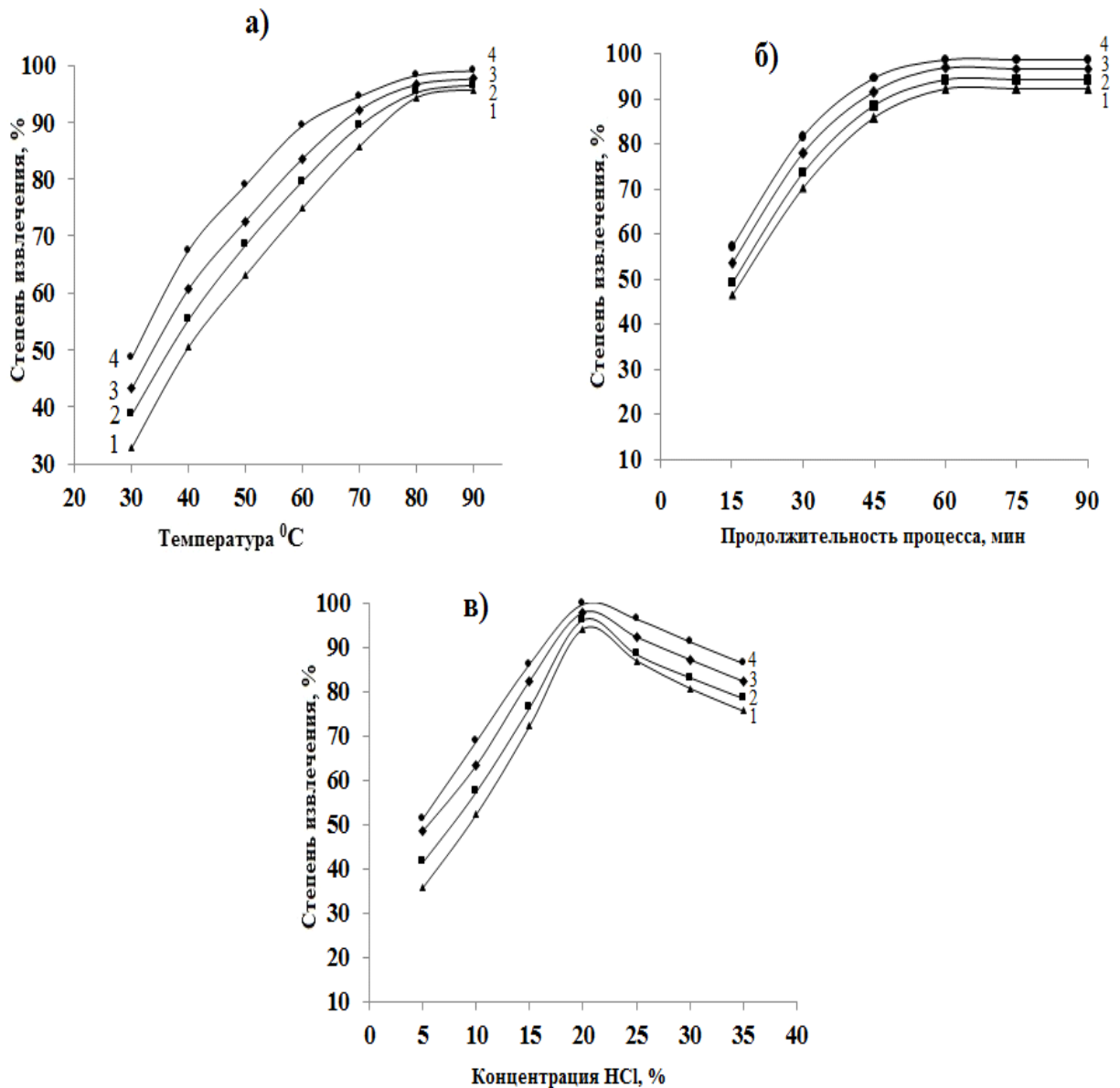


Рисунок 3.2 - Зависимость степеней извлечения оксидов из спёка концентрата боросиликатной руды с CaCl_2 от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl (1 – V_2O_5 ; 2 – Al_2O_3 ; 3 – CaO ; 4 – Fe_2O_3).

Исследована зависимость степени разложения оксидов от концентрации соляной кислоты. Как видно из рисунка 3.2в, концентрацию HCl варьировали в пределах 5-35 мас%. С увеличением концентрации соляной кислоты

от 5 до 20 мас% по степеням извлечения оксидов из руды были получены следующие значения: B_2O_3 – от 35.70 до 94.15%; Al_2O_3 – от 41.42 до 96.14%; CaO – от 48.25 до 98.75%; Fe_2O_3 – от 51.50 до 99.20%.

Результаты, полученные при изучении зависимостей степеней извлечения оксидов из спекса концентрата борсодержащей руды с хлоридом кальция приведены в таблице 3.2. Из данных таблицы 3.2 видно, что при разложении концентрата боросиликатной руды 18-20 мас% соляной кислотой в течение 1 часа наблюдается почти полное извлечение полезных компонентов сырья.

Согласно проведённых опытов и полученных результатов, наиболее эффективными условиями разложения концентрата боросиликатных руд при спекании с хлоридом кальция можно рекомендовать: температура спекания 900-950°C, продолжительность процесса спекания 90 мин, массовое соотношение руды к $CaCl_2 = 1:2$. При таких условиях в раствор переходит 93.58% B_2O_3 , 95.23% Al_2O_3 и 98.86% Fe_2O_3 .

Таблица 3.2 - Зависимость степени извлечения оксидов из состава спекса концентрата борсодержащей руды с хлоридом кальция

| № опыта | Условия переработки руды спекательным способом | | | | Степень извлечения оксидов, мас% | | | |
|---------|--|------------------------|------------------------|-------------------|----------------------------------|----------|-------|-----------|
| | температура, °С | продолжительность, мин | концентрация HCl, мас% | размер частиц, мм | Al_2O_3 | B_2O_3 | CaO | Fe_2O_3 |
| 1 | 30 | 60 | 20 | 0,1 | 30,7 | 28,5 | 34,8 | 37,6 |
| 2 | 40 | 60 | 20 | 0,1 | 41,2 | 37,7 | 48,3 | 52,8 |
| 3 | 50 | 60 | 20 | 0,1 | 54,4 | 48,2 | 59,9 | 66,2 |
| 4 | 60 | 60 | 20 | 0,1 | 66,6 | 61,9 | 71,4 | 78,3 |
| 5 | 70 | 60 | 20 | 0,1 | 78,3 | 74,9 | 82,1 | 87,3 |
| 6 | 80 | 60 | 20 | 0,1 | 88,2 | 83,7 | 90,2 | 93,2 |

| | | | | | | | | |
|----|-----------|-----------|-----------|-----|------|------|-------|------|
| 7 | 90 | 60 | 20 | 0,1 | 96,4 | 94,6 | 97,78 | 99,1 |
| 8 | 90 | 15 | 20 | 0,1 | 41,4 | 35,4 | 48,5 | 51,3 |
| 9 | 90 | 30 | 20 | 0,1 | 57,3 | 52,2 | 63,3 | 68,7 |
| 10 | 90 | 45 | 20 | 0,1 | 76,3 | 72,2 | 82,4 | 86,2 |
| 11 | 90 | 60 | 20 | 0,1 | 96,1 | 94,1 | 97,8 | 99,7 |
| 12 | 90 | 75 | 20 | 0,1 | 93,3 | 90,9 | 95,3 | 97,1 |
| 13 | 90 | 90 | 20 | 0,1 | 92,1 | 89,7 | 94,1 | 96,3 |
| 14 | 90 | 60 | 5 | 0,1 | 41,4 | 35,7 | 48,5 | 51,3 |
| 15 | 90 | 60 | 10 | 0,1 | 57,3 | 52,2 | 63,3 | 68,7 |
| 16 | 90 | 60 | 15 | 0,1 | 76,3 | 72,2 | 82,4 | 86,2 |
| 17 | 90 | 60 | 20 | 0,1 | 96,1 | 94,1 | 97,8 | 99,7 |
| 18 | 90 | 60 | 25 | 0,1 | 88,3 | 86,9 | 92,3 | 96,3 |
| 19 | 90 | 60 | 30 | 0,1 | 83,1 | 80,7 | 87,2 | 91,2 |
| 20 | 90 | 60 | 35 | 0,1 | 78,4 | 75,6 | 82,3 | 86,3 |

3.3. Переработка исходной боросиликатной руды методом спекания с NaCl

Как известно, использование способов переработки сырья различными кислотами имеет ряд серьёзных недостатков, основным из которых является низкая растворимость в минеральных кислотах минералов, входящих в состав боросиликатного сырья и, как следствие, трудности при извлечении из него составляющих ценных компонентов. Поэтому при разложении перерабатываемого сырья используют его предварительное активирование, а затем дальнейшую кислотную обработку.

Предварительная активация заключается в спекании боросиликатных руд с минеральными солями. В настоящем подразделе изучено разложение сырья с использованием активатора - хлорида натрия.

Рассмотрен вопрос активации боросиликатных руд с хлоридом натрия с последующей солянокислотной обработкой. Перед разложением смесь борного сырья и хлорида натрия подвергали термической обработке при 800-850°C в течение 60 мин.

Для разложения спёка, получаемого при совместном спекании боросиликатной руды и NaCl, использовали 20% HCl. Результаты по изучению воздействия различных химико-физических факторов, влияющих на процесс солянокислотной обработки спёка, полученного при спекании исходной боросиликатной руды с хлоридом натрия, приведены на рисунке 3.3.

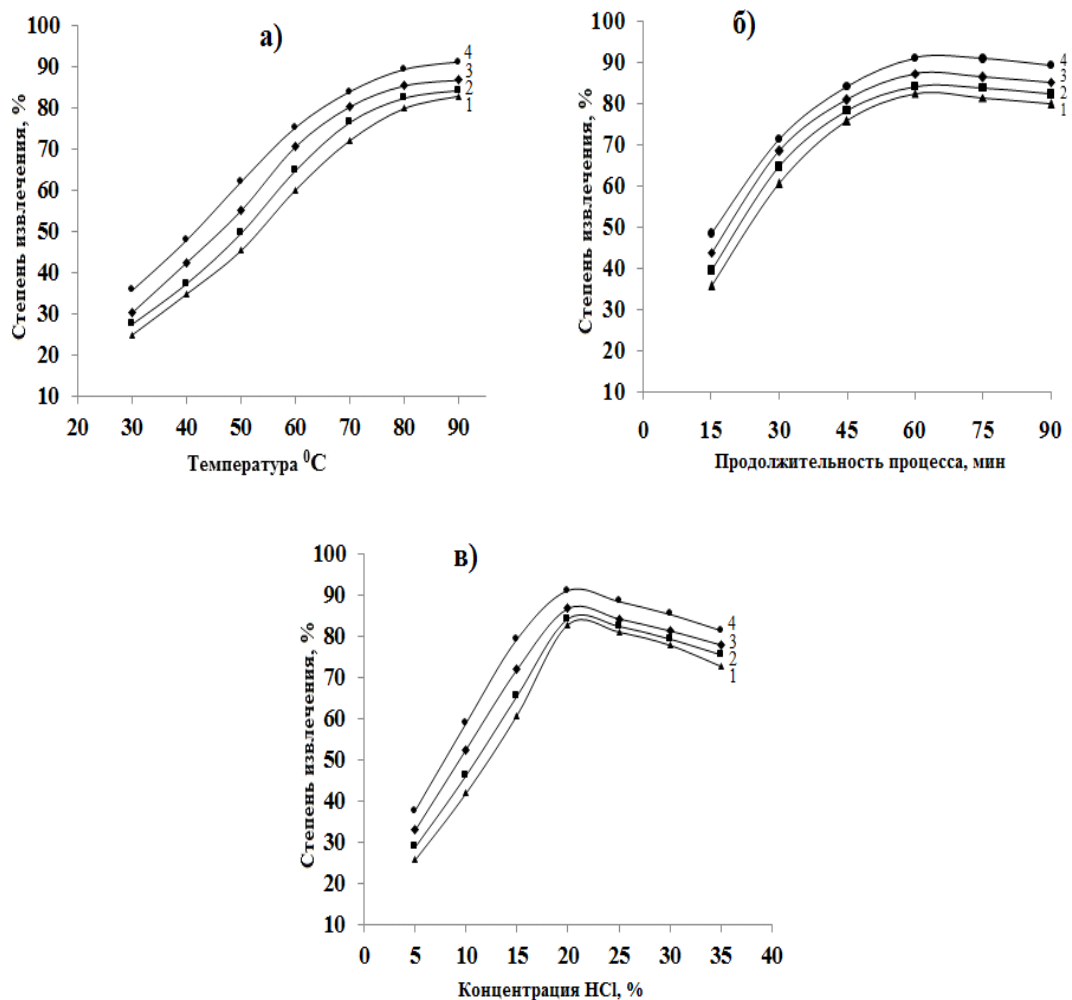


Рисунок 3.3 - Зависимость степеней извлечения оксидов из спёка исходной боросиликатной руды с NaCl от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl (1 – B₂O₃; 2 – Al₂O₃; 3 – CaO; 4 – Fe₂O₃).

Влияние температуры на протекание реакций разложения сырья изучалось в температурных пределах от 20 до 90°C. Как видно, вскрытие спёка начинает происходить уже при комнатной температуре. Спёк в течение 1 часа обрабатывали соляной кислотой концентрацией 20%. Видно, что степени извлечения оксидов увеличиваются соответственно с увеличением температуры, и в промежутке от 20 до 90°C извлечение оксидов следующее (в %): Al_2O_3 – от 27,4 до 84,1; V_2O_5 – от 23,9 до 82,7; Fe_2O_3 – от 35,7 до 91,5 и CaO – от 30,2 до 86,8 (рисунок 3.3а).

Влияние длительности процесса. Изучена зависимость степеней извлечения компонентов при разложении спёка от длительности процесса, постоянными факторами являлись концентрация кислоты, составлявшая 20% и температура процесса (90°C). Время проведения процесса варьировали в пределах от 15 мин до 1.5 часа. Как показали результаты опытов, уже после 15 мин обработки руды соляной кислотой извлечение оксидов из состава руды составило (в %): Al_2O_3 – 39,4, Fe_2O_3 – 48,3; CaO – 43,6 и V_2O_5 – 35,5 (рисунок 3.3б).

С повышением длительности кислотной обработки до 1 часа степень извлечения компонентов из руды возрастает, достигая максимальных значений (в %): V_2O_5 – 82,7; Fe_2O_3 – 91,5; CaO – 86,8; Al_2O_3 – 84,1.

В серии опытов с увеличением времени обработки руды до 1.5 часа показано, что извлечение оксидов не увеличивается.

Влияние концентрации соляной кислоты. Полученные результаты изучения по влиянию концентрации HCl на процесс разложения спёка исходной боросиликатной руды с хлоридом натрия приведены на рисунке 3.3в. Концентрацию соляной кислоты варьировали в пределах 5-35 мас%. Увеличение концентрации соляной кислоты от 5 до 20% значительно увеличивает степень извлечения оксидов и составляет (в%): V_2O_5 – 25,6-82,1; Fe_2O_3 – 37,8-91,7; Al_2O_3 – 28,7-84,2 и CaO – 32,6-86,3.

В таблице 3.3 приведены результаты, полученные при изучении зависимости степеней извлечения оксидов из состава спёка исходной борсодержащей руды с хлоридом натрия.

Отмечается, что при введении в реакционную массу соляной кислоты в количестве 17-20% отмечается максимальный выход полезных продуктов. Как видно из рисунка 3.3в, с дальнейшим увеличением концентрации HCl извлечение оксидов не увеличивается, а наоборот, снижается. При увеличении концентрации HCl в пределах 20-35% происходит снижение извлечения оксидов из реакционной массы, что связано с уменьшением отношения Ж:Т и увеличением вязкости пульпы.

Таблица 3.3 - Зависимость степени извлечения оксидов из состава спёка исходной борсодержащей руды с хлоридом натрия

| № опыта | Условия переработки руды спекательным способом | | | | Степень извлечения оксидов, мас% | | | |
|---------|--|------------------------|------------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|------|--------------------------------|
| | температура, °С | продолжительность, мин | концентрация HCl, мас% | размер частиц, мм | A ₂ O ₃ | B ₂ O ₃ | CaO | Fe ₂ O ₃ |
| 1 | 30 | 60 | 20 | 0,1 | 27,4 | 24,8 | 30,2 | 35,6 |
| 2 | 40 | 60 | 20 | 0,1 | 37,2 | 34,7 | 42,3 | 47,78 |
| 3 | 50 | 60 | 20 | 0,1 | 49,4 | 45,2 | 54,9 | 61,9 |
| 4 | 60 | 60 | 20 | 0,1 | 64,6 | 59,9 | 70,4 | 75,1 |
| 5 | 70 | 60 | 20 | 0,1 | 76,3 | 71,9 | 80,1 | 83,8 |
| 6 | 80 | 60 | 20 | 0,1 | 82,2 | 79,7 | 85,2 | 89,2 |
| 7 | 90 | 60 | 20 | 0,1 | 84,1 | 82,7 | 86,6 | 91,01 |
| 8 | 90 | 15 | 20 | 0,1 | 28,4 | 23,4 | 35,5 | 39,3 |
| 9 | 90 | 30 | 20 | 0,1 | 51,3 | 47,2 | 58,3 | 63,7 |
| 10 | 90 | 45 | 20 | 0,1 | 72,3 | 68,4 | 77,4 | 82,2 |

| | | | | | | | | |
|----|----|-----------|-----------|-----|-------|------|------|-------|
| 11 | 90 | 60 | 20 | 0,1 | 84,1 | 82,7 | 86,6 | 91,01 |
| 12 | 90 | 75 | 20 | 0,1 | 83,8 | 81,3 | 86,3 | 90,8 |
| 13 | 90 | 90 | 20 | 0,1 | 82,1 | 79,7 | 85,1 | 89,3 |
| 14 | 90 | 60 | 5 | 0,1 | 32,8 | 25,6 | 28,7 | 37,6 |
| 15 | 90 | 60 | 10 | 0,1 | 52,4 | 41,8 | 46,1 | 58,8 |
| 16 | 90 | 60 | 15 | 0,1 | 71,8 | 60,7 | 65,4 | 79,2 |
| 17 | 90 | 60 | 20 | 0,1 | 84,1 | 82,7 | 86,1 | 91,01 |
| 18 | 90 | 60 | 25 | 0,1 | 83,5 | 80,9 | 82,3 | 88,3 |
| 19 | 90 | 60 | 30 | 0,1 | 81,2 | 77,7 | 79,2 | 85,2 |
| 20 | 90 | 60 | 35 | 0,1 | 77,78 | 72,6 | 75,4 | 81,3 |

3.4. Переработка концентрата боросиликатной руды методом спекания с NaCl

Результаты исследования солянокислотного разложения спёка, полученного после спекания концентрата боросиликатной руды с хлоридом натрия, приведены на рисунке 3.4. Основными изучаемыми параметрами, влияющими на величину извлечения из состава спёка оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaO , являлись температура процесса, его продолжительность и концентрация соляной кислоты.

Влияние температуры на степень извлечения из борсодержащей руды оксидов было изучено в температурных пределах 30-90°C, результаты приведены на рисунке 3.4а. Соответственно установлено, что величина извлечения оксидов из руды увеличивается с увеличением температуры процесса, максимальное извлечение происходит при температуре 90°C, которое составило (в %): B_2O_3 – 90,2; Fe_2O_3 – 97,4; Al_2O_3 - 92,2 и CaO – 94,5.

Дальнейшее увеличение температуры до 100°C не увеличивает степень извлечения оксидов, а наоборот, снижает.

Влияние длительности процесса изучалось при следующих постоянных параметрах: концентрация соляной кислоты – 20% и температура 90°C

(рисунок 3.4б). Результаты опытов показали, что увеличивая продолжительность обработки руды соляной кислотой до 1 часа, происходит значительное увеличение степени извлечения оксидов из состава борсодержащей руды, которое составило (в %): CaO – 94,6; B_2O_3 – 91,1; Al_2O_3 – 92,6 и Fe_2O_3 – 97,9. В серии опытов по увеличению времени обработки руды HCl отмечается, что максимальной длительностью обработки руды является 1 час, более продолжительная по времени обработка не привела к увеличению степени извлечения оксидов из руды.

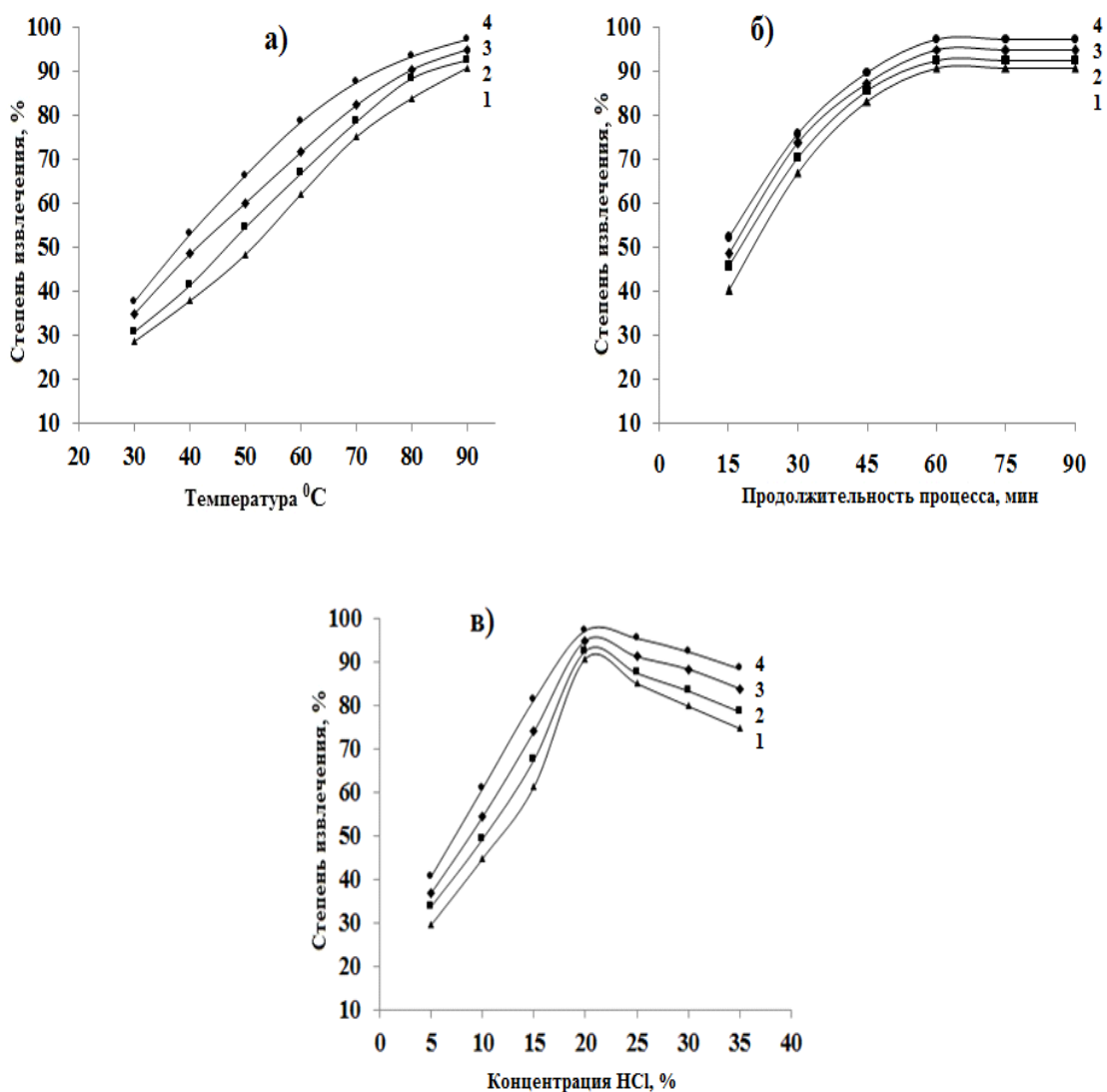


Рисунок 3.4 - Зависимости степеней извлечения оксидов из спёка концентрата боросиликатной руды с NaCl от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl (1 – B_2O_3 ; 2 – Al_2O_3 ; 3 – CaO ; 4 – Fe_2O_3).

Влияние концентрации соляной кислоты. Значения, полученные в ходе изучения воздействия концентрации соляной кислоты на извлечение полезных компонентов из борсодержащей руды показывают, что увеличение концентрации HCl в пределах 5-20% изменяют степени разложения данной руды (рисунок 3.4в). Показано, что наиболее рациональной концентрацией кислоты является ~20%, при которой отмечаются максимальные выходы оксидов из состава руды, которые составляют: CaO – 94,5; Fe₂O₃ – 97,7; Al₂O₃ - 92,2 и B₂O₃ – 90,2. При дальнейшем повышении концентрации HCl не отмечается существенных изменений в извлечении ценных компонентов из руды.

Отмечается, что руду перед процессом разложения необходимо раздробить до крупности частиц от 0.1 до 0.3 мм. Измельчённые частицы руды крупнее 0.3 мм замедляют протекание реакций, происходит слабое вскрытие руды, особенно её железо- и алюминийсодержащих частей.

В таблице 3.4 приведены результаты анализа зависимости степеней выделения оксидов из спека концентрата борсодержащей руды с хлоридом натрия.

В ходе проведения экспериментов для процесса солянокислотной обработки спека боросиликатной руды с NaCl найдены рациональные условия проведения процесса: температура спекания 800-850°C, температура кислотного разложения – 90°C; время проведения процесса – 1 час мин; концентрация кислоты - 20%; крупность размеров частиц борсодержащей руды – от 0.1 до 0.3 мм.

Таблица 3.4 - Зависимость степени извлечения оксидов из спёка концентрата борсодержащей руды с хлоридом натрия

| № опыта | Условия переработки руды спекательным способом | | | | Степень извлечения оксидов, мас% | | | |
|---------|---|---------------------------|---------------------------|----------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------|--------------------------------|
| | температура, °С | продолжительность, мин | концентрация HCl, мас% | размер частиц, мм | Al ₂ O ₃ | B ₂ O ₃ | CaO | Fe ₂ O ₃ |
| 1 | 30 | 60 | 20 | 0,1 | 30,7 | 28,5 | 34,8 | 37,6 |
| 2 | 40 | 60 | 20 | 0,1 | 41,2 | 37,7 | 48,3 | 52,8 |
| 3 | 50 | 60 | 20 | 0,1 | 54,4 | 48,2 | 59,9 | 66,2 |
| 4 | 60 | 60 | 20 | 0,1 | 66,6 | 61,9 | 71,4 | 78,3 |
| 5 | 70 | 60 | 20 | 0,1 | 78,3 | 74,9 | 82,1 | 87,3 |
| 6 | 80 | 60 | 20 | 0,1 | 88,2 | 83,7 | 90,2 | 93,2 |
| 7 | 90 | 60 | 20 | 0,1 | 92,4 | 90,6 | 94,78 | 97,1 |
| 8 | 90 | 15 | 20 | 0,1 | 33,5 | 27 | 39,7 | 44,9 |
| 9 | 90 | 30 | 20 | 0,1 | 55,8 | 51,3 | 63,4 | 68,2 |
| 10 | 90 | 45 | 20 | 0,1 | 77,4 | 72,9 | 82,9 | 87,4 |
| 11 | 90 | 60 | 20 | 0,1 | 92,4 | 90,6 | 94,78 | 97,1 |
| 12 | 90 | 75 | 20 | 0,1 | 92,4 | 90,6 | 94,7 | 97,1 |
| 13 | 90 | 90 | 20 | 0,1 | 92,4 | 90,6 | 94,7 | 97,1 |
| 14 | 90 | 60 | 5 | 0,1 | 33,7 | 29,5 | 36,8 | 40,6 |
| 15 | 90 | 60 | 10 | 0,1 | 49,2 | 44,7 | 54,3 | 60,8 |
| 16 | 90 | 60 | 15 | 0,1 | 67,4 | 61,2 | 73,9 | 81,2 |
| 17 | 90 | 60 | 20 | 0,1 | 92,4 | 90,6 | 94,78 | 97,1 |
| 18 | 90 | 60 | 25 | 0,1 | 87,3 | 84,9 | 91,1 | 95,3 |
| 19 | 90 | 60 | 30 | 0,1 | 83,2 | 79,7 | 88,2 | 92,2 |
| 20 | 90 | 60 | 35 | 0,1 | 78,4 | 74,6 | 83,78 | 88,3 |

3.5. Изучение кинетики процесса солянокислотного разложения спёка исходной боросиликатной руды с хлоридом кальция

В предыдущих подразделах изучена переработка боросиликатных руд методом спекания с CaCl_2 с последующей обработкой спёка. В настоящем подразделе исследован процесс солянокислотного разложения спёка, полученного после спекания исходной боросиликатной руды с хлоридом кальция, определён механизм протекающих реакций и изучена кинетика процесса разложения.

Полученные результаты свидетельствуют, что первостепенное воздействие на протекание реакции солянокислотного разложения спёка, полученного после совместного спекания боросиликатной руды с хлоридом кальция, оказывают время, концентрация кислоты и температура, что позволяет нам более подробно изучить данные закономерности, получить определённую информацию о механизмах протекающих реакций процесса, а также изучить кинетику реакций, протекающих при кислотном разложении спёка.

Для определения кинетических параметров процесса выщелачивания спёка исходного боросодержащего сырья соляной кислотой мы применили экспериментальные значения, полученные при изучении зависимостей степеней выделения оксида бора из сырья от температуры процесса, его продолжительности, а также концентрации соляной кислоты, расходуемой в течение процесса. На основе полученных значений и известных уравнений (уравнение Аррениуса и кинетические уравнения) вычислены значения кажущейся энергии активации и определён порядок протекающих реакций.

При разложении исходной боросиликатной руды соляной кислотой протекающие кинетические процессы исследовали в температурном интервале от 30 до 95°C, время проведения процесса варьировали от 15 мин до 1 часа. Полученный спёк измельчали и обработали горячей водой для устранения избыточного хлорида кальция, потом пульпу фильтровали и после высушивания обрабатывали 20% соляной кислотой

На рисунке 3.5 показаны кинетические кривые процесса, построенные на основе полученных результатов. Из рисунка 3.5 видно, что при увеличении температуры процесса выщелачивания и времени его проведения отмечается значительное увеличение степени выделения оксида бора из исходной боросиликатной руды. Также отмечается, что кинетические кривые до отметки 50°C располагаются прямолинейно, а с отметки 90°C - сначала прямолинейно, а затем приобретают параболический характер. Извлечение B_2O_3 , достигающее максимальных значений, отмечается при спекании, протекающем в течение 1 часа. Полученные кинетические кривые соответствуют уравнению первого порядка:

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

где: α – степень извлечения B_2O_3 ;

τ – время, мин;

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

После несложных математических преобразований получим выражение в виде:

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

При построении графика зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (рисунок 3.5б) экспериментальные точки при различных температурах удовлетворительно укладываются на прямую линию и имеют отрицательный наклон.

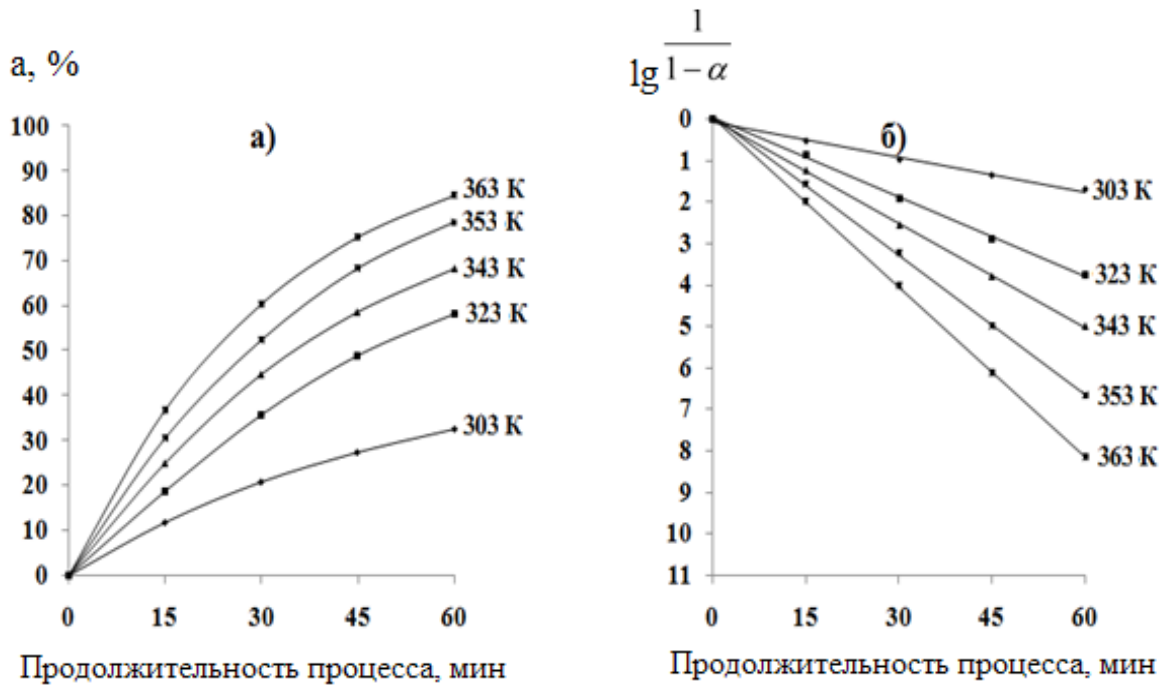


Рисунок 3.5 - Зависимость степени извлечения (α) оксида бора от времени (а) и $\lg(1/1-\alpha)$ от времени (б) при солянокислотном разложении спека исходной боросиликатной руды с хлоридом кальция.

Предэкспоненциальные множители (K_0) реакций и значения кажущейся энергии активации (E) были рассчитаны графическим методом с использованием уравнения Аррениуса по следующему уравнению:

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

или: $\lg = -\lg K_0 - \frac{E}{2,303RT},$

где: R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль, град;

T – абсолютная температура, К.

Для определения более точных величин областей протекания спекательного процесса и нахождения величины энергии активации данного процесса был построен график взаимозависимости логарифмов средних величин констант скорости реакций от абсолютной обратной температуры, который графически представляет прямую линию. Величина энергии активации была вычислена по тангенсу угла наклона прямой линии по формуле:

$$E = 2.3 \cdot R / \operatorname{tg} \alpha / \xi,$$

где: R - универсальная газовая постоянная;

α - угол наклона прямой линии;

ξ – отношение масштаба по оси абсцисс к масштабу по оси ординат.

Зависимость логарифмов констант скоростей реакций от обратной температуры приведена на рисунке 3.6. Как видно из рисунка 3.6, на графике четко выделяются три отрезка, что свидетельствует о том, что характер взаимодействия между реагирующими компонентами различен. Поэтому для каждого отдельного отрезка определялась величина кажущейся энергии активации, составившая: при температуре от 30 до 50°C - 27,82 кДж/моль, при 70-80°C – 21,55 кДж/моль, при 80-90°C - 19,85 кДж/моль. Средняя величина кажущейся энергии активации равна 23,07 кДж/моль.

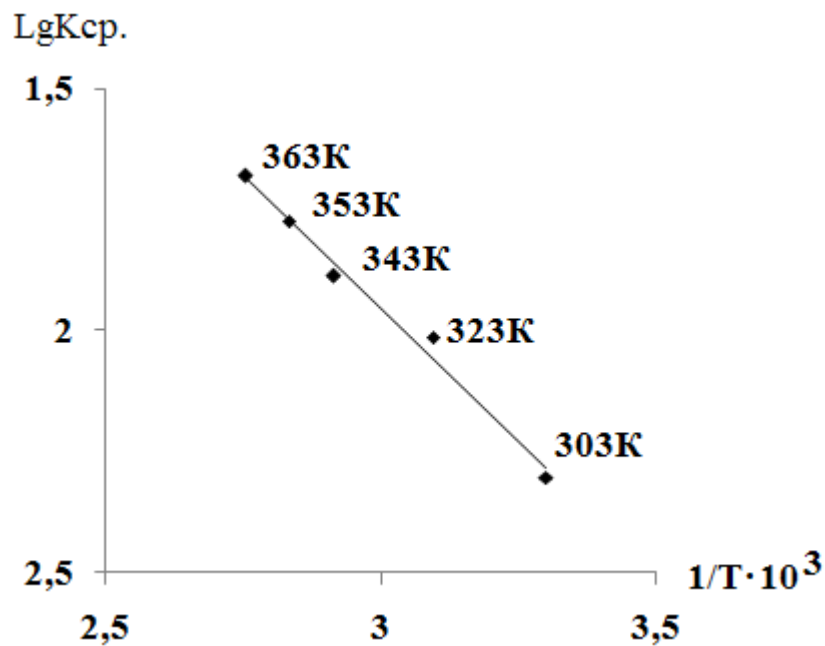


Рисунок 3.6 - Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры при солянокислотном разложении спёка боросиликатной руды с хлоридом кальция.

При выщелачивании спёка отмечается, что растворение составных частей носит ступенчатый характер, и находится в зависимости от температуры процесса и его продолжительности. Вычисленная величина энергии активации и найденные зависимости протекания реакций от температуры процесса и его продолжительности при солянокислотном способе разложения спёка исходной боросиликатной руды показывают, что данный процесс протекает в диффузионно контролируемой области.

3.6. Изучение кинетики солянокислотного разложения спёка исходной боросиликатной руды и её концентрата с хлоридом натрия

Известно, что большинство химических реакций, используемых в химико-технологических процессах, протекает с участием веществ, находящихся в разных фазах. Механизмы гетерогенных процессов сложнее механизмов, протекающих при гомогенных процессах. Основное отличие гетерогенных процессов заключается в том, что перенос реагентов в объём другой фазы или к поверхности раздела фаз одной фазы происходит перед осуществлением химической реакции. Перенос веществ осуществляется вследствие таких процессов, как испарение, адсорбция, диффузия и др. Протекание гетерогенных процессов происходит на поверхностях, где реагирующие фазы соприкасаются.

В данном подразделе изучен процесс солянокислотного разложения спёка, полученного после спекания исходной боросиликатной руды и её концентрата с хлоридом натрия, определён механизм протекающих реакций и изучены кинетические процессы разложения.

Кинетические процессы, протекающие при разложении спёка исходной боросиликатной руды с хлоридом натрия соляной кислотой исследовали при интервале температур 30-90°C и продолжительности процесса от 15 до 60 минут. Полученный спёк измельчали и обрабатывали 20% соляной кислотой.

На основе полученных результатов построили кинетические кривые протекающих процессов, приведённые на рисунке 3.7. Как видно, при повышении температуры и времени обработки руды извлечения оксида бора из исходной боросиликатной руды увеличивается. Максимальное извлечение B_2O_3 наблюдается при продолжительности спекания 60 мин. Кинетические кривые хорошо описываются уравнением первого порядка (см. стр.56).

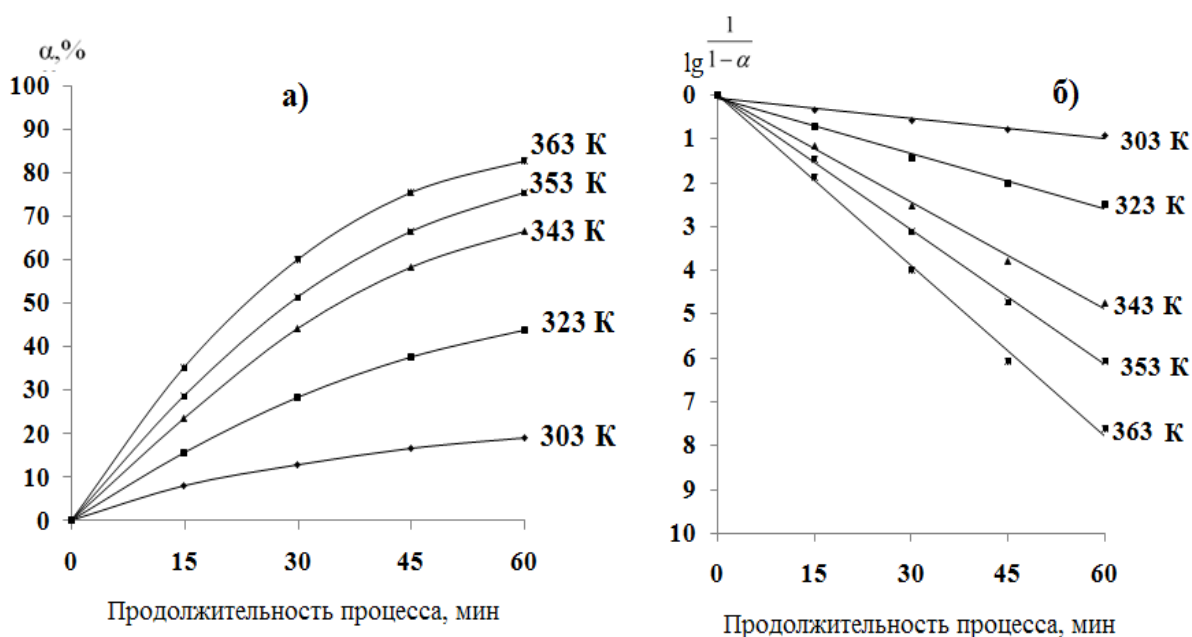


Рисунок 3.7 - Зависимости степеней извлечения оксида бора от времени (а) и $\lg(1/1-\alpha)$ от времени (б) при солянокислотном способе разложения спека исходной боросиликатной руды.

Для более точного определения областей, в которых протекает процесс разложения, а также для расчёта энергии активации строили график зависимости логарифма средних значений констант скоростей реакции от абсолютной обратной температуры, который представлен прямой линией. Затем по значению тангенса угла наклона полученной прямой линии была рассчитана величина энергии активации, составившая 27,0 кДж/моль.

Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры графически приведена на рисунке 3.8.

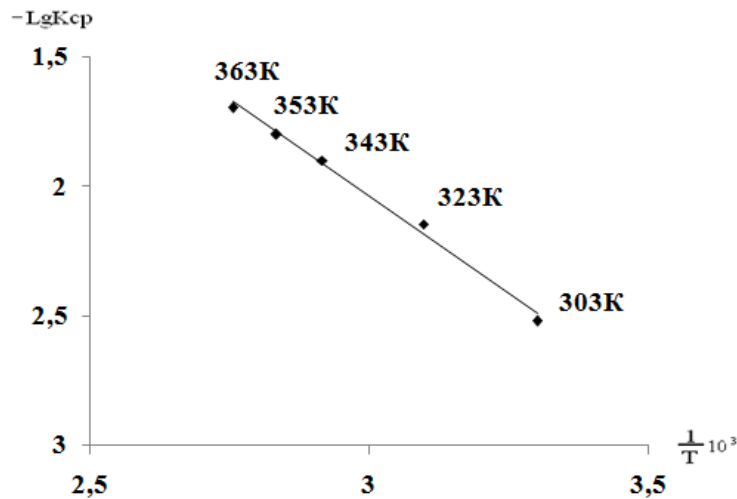


Рисунок 3.8 - Зависимость lgK от обратной абсолютной температуры при солянокислотном разложении спёка боросиликатной руды с хлоридом натрия.

Данные экспериментов по изучению кинетических процессов, происходящих при извлечении оксида бора из спёка концентрата боросиликатной руды с хлоридом натрия при дальнейшем разложении спёка соляной кислотой были получены при температурах от 30 до 90°C и времени протекания процесса в течение от 15 мин до 1 часа, результаты приведены на рисунке 3.9.

Как видно из рисунка 3.9а, увеличение температуры процесса разложения спёка концентрата боросиликатной руды оказывает значительное положительное влияние на извлечения оксида бора.

По кинетическим кривым процесса разложения (рисунок 3.9а) видно, что максимальное извлечение оксида бора составляет 90.6%, которое отмечается при обработке борсодержащей руды в течение 1 часа при температуре 90°C.

Константы скорости разложения спёка концентрата боросиликатной руды с хлоридом натрия рассчитывали с учётом того, что реакция разложения отвечает уравнению первого порядка.

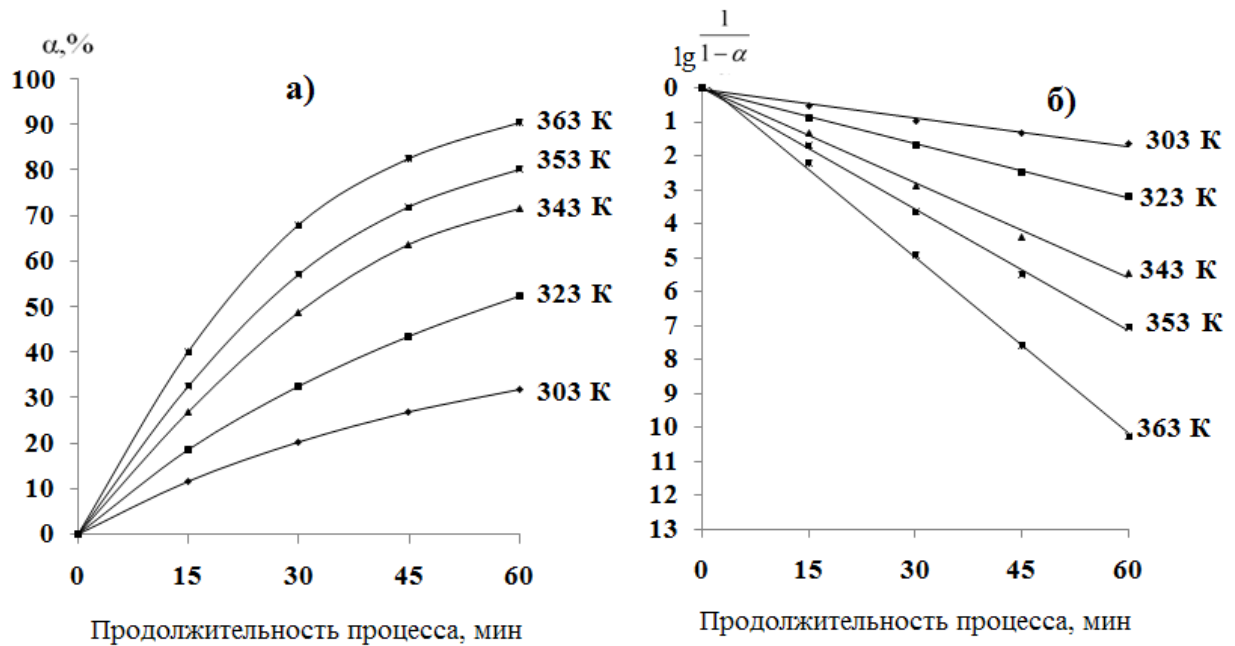


Рисунок 3.9 - Зависимость степени извлечения оксида бора от времени (а) и $\lg(1/(1-\alpha))$ от времени (б) при солянокислотном разложении спёка концентрата боросиликатной руды с хлоридом натрия.

Из графика зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (рисунок 3.9б) видно, что график представляет собой прямую линию, на которую удовлетворительно укладываются полученные при различных температурах экспериментальные значения, а сам график имеет отрицательный наклон.

Значение энергии активации данного процесса было определено из графика зависимости $\lg k$ от абсолютной обратной температуры (рисунок 3.10), который представляет собой прямую линию.

На рисунке 3.10 видно, что рассчитанные точки удовлетворительно располагаются на прямой линии Аррениуса, по наклону которой рассчитано значение кажущейся энергии активации, составившее 22,07 кДж/моль. Вычисленная величина энергии активации и зависимость скорости реакции от размера частиц и времени протекания процесса солянокислотного разложения спёка концентрата боросиликатной руды с хлоридом натрия указывают, что данный процесс протекает в диффузионно контролируемой области.

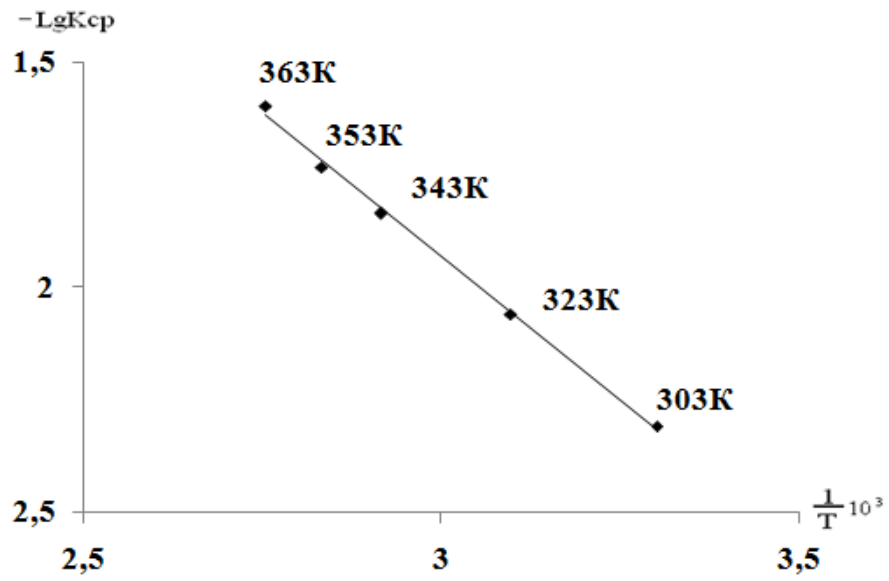


Рисунок 3.10 - Зависимость lgK от абсолютной обратной температуры при разложении спёка концентрата боросиликатной руды с хлоридом натрия и последующей солянокислотной обработке.

ГЛАВА 4.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ПЕРЕРАБОТКИ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ С CaCl_2 И NaCl

4.1. Принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд методом спекания с CaCl_2

Промышленное применение спекательного способа переработки боросиликатных руд обуславливается доступностью технического оборудования и использованием доступных реагентов - хлоридов натрия и кальция, которые значительно снижают себестоимость полученных продуктов.

Способ комплексной переработки боросиликатных руд спеканием с хлоридами CaCl_2 и NaCl включает следующие основные стадии:

- подготовка смеси борного сырья и CaCl_2 после измельчения;
- спекание смеси при 750-850°C;
- процесс измельчения спека;
- водная обработка для удаления остатков хлоридов;
- фильтрация после водной обработки;
- кислотное разложение соляной кислотой;
- выделение полезных компонентов (B_2O_3 , FeCl_3 , AlCl_3);
- выделение остатков CaCl_2 после водной обработки для повторного использования.

На рисунке 4.1 представлена разработанная принципиальная технологическая схема по переработке боросодержащего сырья (исходного боросодержащего сырья и его концентрата) спекательным способом с применением солей - хлоридов кальция. Вначале смесь боросиликатной руды и названных солей спекается в течение 1 часа при температуре от 800 до 850°C. Полученный в результате термической обработки спек дробили до размеров частиц около 0.1 мм и обрабатывали водой при температуре 80°C для устранения избыточного количества хлоридов кальция.

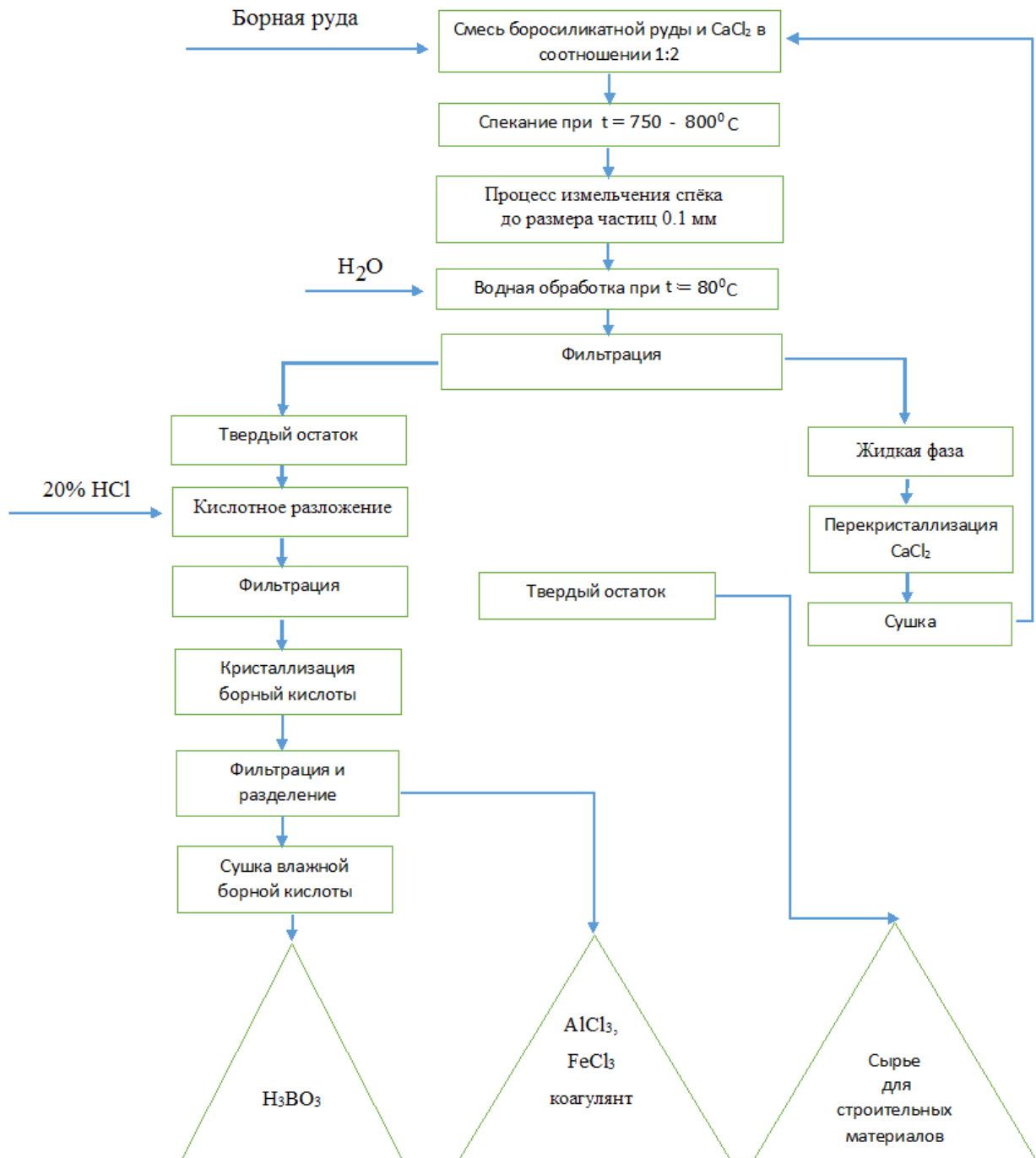


Рисунок 4.1 – Принципиальная технологическая схема по переработке боросиликатных руд спеканием с хлоридом кальция.

Потом пульпу фильтровали, высушивали, затем обработали 20% соляной кислотой. Был получен солянокислый раствор, из которого методом кристаллизации отделяли борную кислоту, затем полученный раствор фильтровали и высушивали. Побочными полезными продуктами в данной технологической схеме являются хлориды алюминия, железа и кальция. Нераз-

жившиеся минералы - кварц, кальцит и другие возможно использовать в качестве сырья для строительных материалов.

4.2. Принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд методом спекания с хлоридом натрия

На рисунке 4.2 представлена разработанная принципиальная технологическая схема переработки борсодержащего сырья спекательным способом с применением хлоридов натрия.

Раствор, представляющий собой смесь соединений бора, алюминия и железа, разделяют путём кристаллизации борной кислоты, смесь растворов алюминия и железа можно применять в качестве смешанного коагулянта для очистки вод. Как показали исследования, проведённые нами, полученные солянокислые растворы железа и алюминия обладают сильными коагулирующими свойствами и являются эффективными коагулянтами.

Таким образом, метод спекания позволяет повысить степень извлечения полезных компонентов из боросиликатной руды.

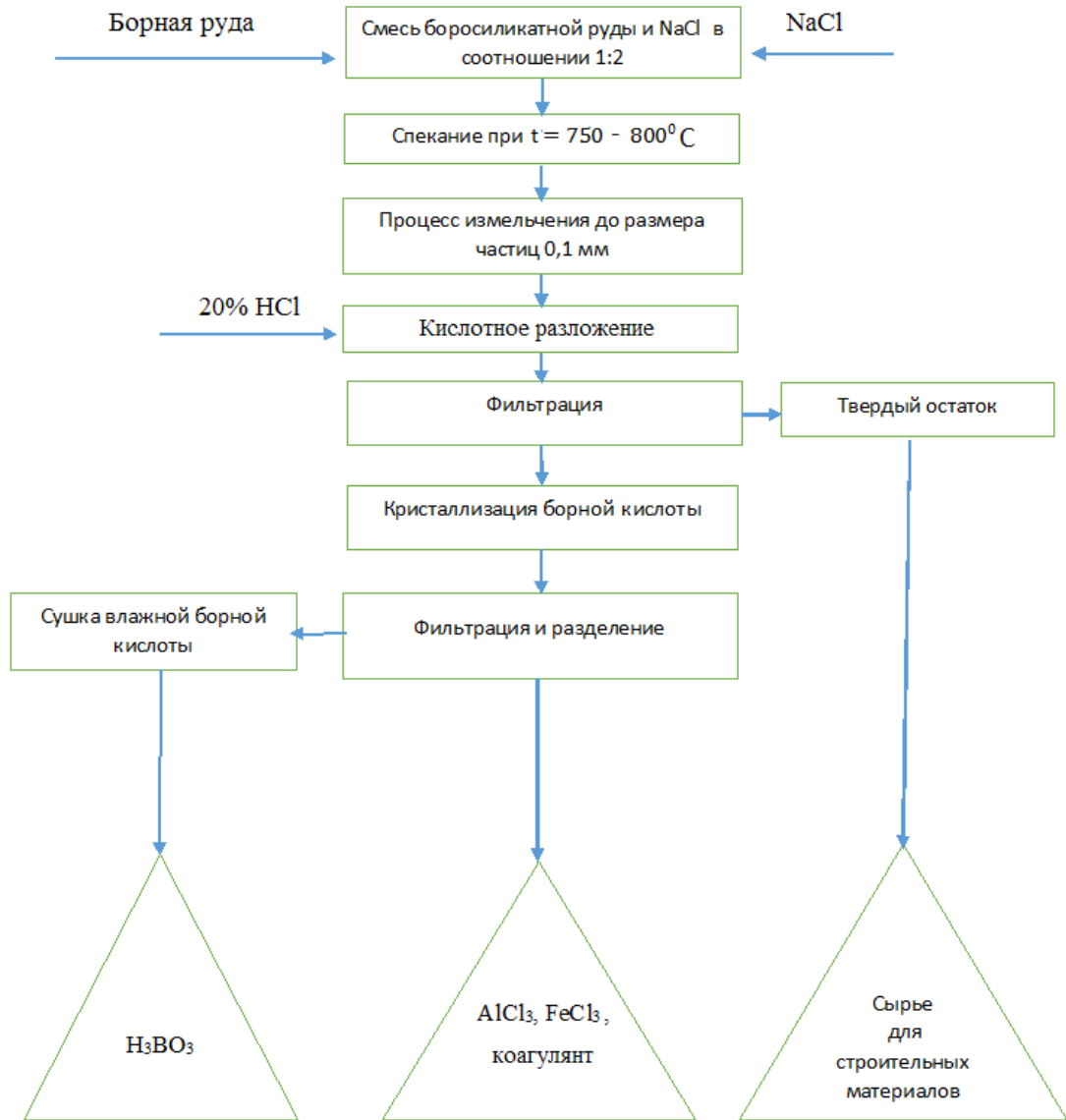


Рисунок 4.2 - Принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд методом спекания с хлоридом натрия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном заключении рассмотрена оценка процесса спекания боросиликатных руд с алюмосиликатным сырьём, а также с другими реагентами и обобщены полученные результаты исследований.

5.1. Оценка процесса спекания боросиликатных руд с бор- и алюмосиликатными рудами и CaCl_2

Нами изучены особенности спекания бор- и алюмосодержащих руд с CaCl_2 .

Для исследования выбраны нефелиновые сиениты месторождения Турпи и борное сырьё Ак-Архарского месторождения. Химические составы данного борсодержащего сырья (исходного и концентрата) приводятся в таблице 2.1 (стр.31).

В таблице 5.1 приведён химический состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикистана.

Таблица 5.1 - Химический состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи

| Компоненты | | | | | | | |
|---------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|----------------------|--------------|----------------|------|
| Содержание, мас% | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | Na_2O | K_2O | CaO | SiO_2 | П.п. |
| | 22.4 | 6.4 | 6.5 | 6.6 | 2.5 | 53.0 | 2.6 |

Для типичного опыта борную руду или нефелиновые сиениты измельчали до размера частиц 0.1 мм. Пробу смешивали с CaCl_2 в различных соотношениях и спекали в муфельной печи. Полученный спёк обрабатывали водой при температуре 80°C в течение часа для устранения избыточного хлорида кальция. Условия разложения бор- и алюмосиликатных руд минеральными кислотами приведены в работах [56-66].

Исследовано воздействие различных факторов (времени проведения процесса, температуры, соотношения компонентов) на спекание руды и на водно-кислотную обработку (глава 3).

Как видно, из рисунка 3.1, наиболее оптимальными условиями спекания борной руды с CaCl_2 являются: температура - $800-850^\circ\text{C}$; продолжительность – 90 мин; соотношение руды к $\text{CaCl}_2 = 1:2$. При таких условиях в раствор переходит (в %): $\text{B}_2\text{O}_3 - 89.6$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 92.2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 96.9$.

На рисунке 5.1 представлено воздействие различных физических и химических факторов, как на разложение нефелиновых сиенитов с использованием активатора хлорида кальция, так и на водную и соляно-кислотную обработку полученного спека [96].

К одним из основных факторов, оказывающих влияние на разложение нефелиновых сиенитов при их совместном спекании с хлоридом кальция, можно отнести массовое соотношение сырья к CaCl_2 (рисунок 5.1б). Как видно из рисунка 5.1б, при спекании сырья в соотношении хлорид кальция : сырьё, равном 1:1 и температуре 850°C извлечения ценных продуктов из сырья достигает 80%, что значительно выше, чем при применении известного способа спекания борсодержащего сырья с известняком CaCO_3 , когда такое же извлечение ценных продуктов возможно лишь при массовом соотношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2=2:1$ и температуре 1100°C . При изменении массового соотношения CaCl_2 : сырьё до значений 2:1 степени извлечения из сырья оксидов железа, алюминия, натрия и калия составляют 95% и более [96].

При увеличении соотношения CaCl_2 : сырьё, выше чем 2:1, степень извлечения оксидов из сырья почти не меняется, а наоборот, происходит увеличение затрачиваемых на процесс веществ и, как следствие, увеличение тепловых затрат.

Влияние времени проведения спекательного процесса на извлечение полезных составляющих сырья приведено на рисунке 5.1в, в котором постоянными значениями были следующие: спекание при температуре - 900°C и соотношение хлорида кальция к сырью, равное 2:1. Отмечается, что спустя

20 мин от начала процесса степени извлечения ценных продуктов составляют 70% и выше. При времени протекания спекательного процесса, равном 90 мин, наблюдается практически полное извлечение компонентов из сырья - степени извлечения Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O и K_2O , соответственно, достигают (в %): 98.7; 100.0; 95.9; 97.8.

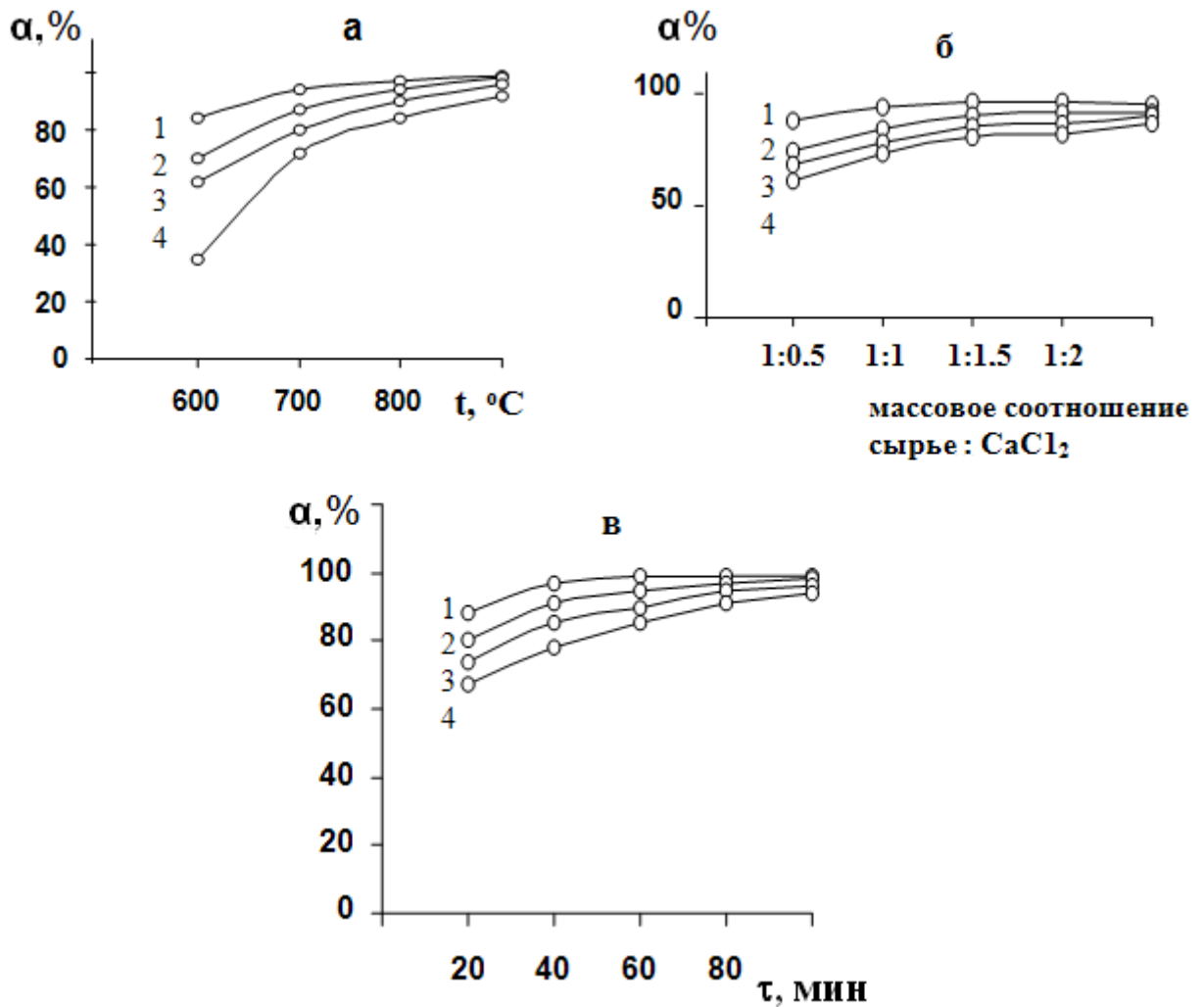


Рисунок 5.1 - Зависимость степени извлечения полезных компонентов из нефелинового сырья от: температуры спекания (а), соотношения сырьё : хлорид кальция (б) и времени проведения процесса (в). 1 - Fe_2O_3 ; 2 - Al_2O_3 ; 3 - Na_2O ; 4 - K_2O .

Из рисунка 5.1 видно, что оптимальными условиями процесса спекания нефелиновых сиенитов с хлоридом кальция можно считать следующие: тем-

пература процесса - 950°C , массовое соотношение нефелинового сырья к $\text{CaCl}_2 = 1:2$; продолжительность процесса – 60 мин.

Особенности спекания бор- и алюмосиликатных руд с CaCl_2 заключаются в том, что для боросиликатных руд наблюдается постепенное увеличение степени извлечения в зависимости от температуры, продолжительности процесса и соотношения реагентов. Для нефелиновых сиенитов извлечение полезных компонентов мало зависит от данных параметров (рисунок 5.1). Эти особенности, по-видимому, объясняются минеральным составом указанных руд. Борная руда в основном состоит из данбурита, датолита, гидробо-рацита, аксинита. Эти минералы разлагаются при более низкой температуре (300°C) при спекании с CaCl_2 .

Минералы, которые содержат нефелиновые сиениты, трудно разлагаются. Например, железосодержащий минерал биотит в составе нефелиновых сиенитов при спекании переходит в форму минерала гематит, который разлагается при температуре $700\text{-}900^{\circ}\text{C}$. Это касается и других минералов, особенно микроклина, ортоклаза и нефелина.

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

На рисунке 5.2 представлена сравнительная оценка извлечения полезных компонентов из бор- и алюмосиликатных руд.

Как видно из рисунка 5.2, при оптимальных параметрах из бор- и алюмосиликатных руд выделяется до 90% полезных компонентов, Исключение составляет B_2O_3 (89.6%).

Таким образом, метод спекания для борного сырья и нефелиновых сиенитов является наиболее рациональным методом, так как использует наиболее доступный реагент CaCl_2 с высоким выходом полезных продуктов [111].

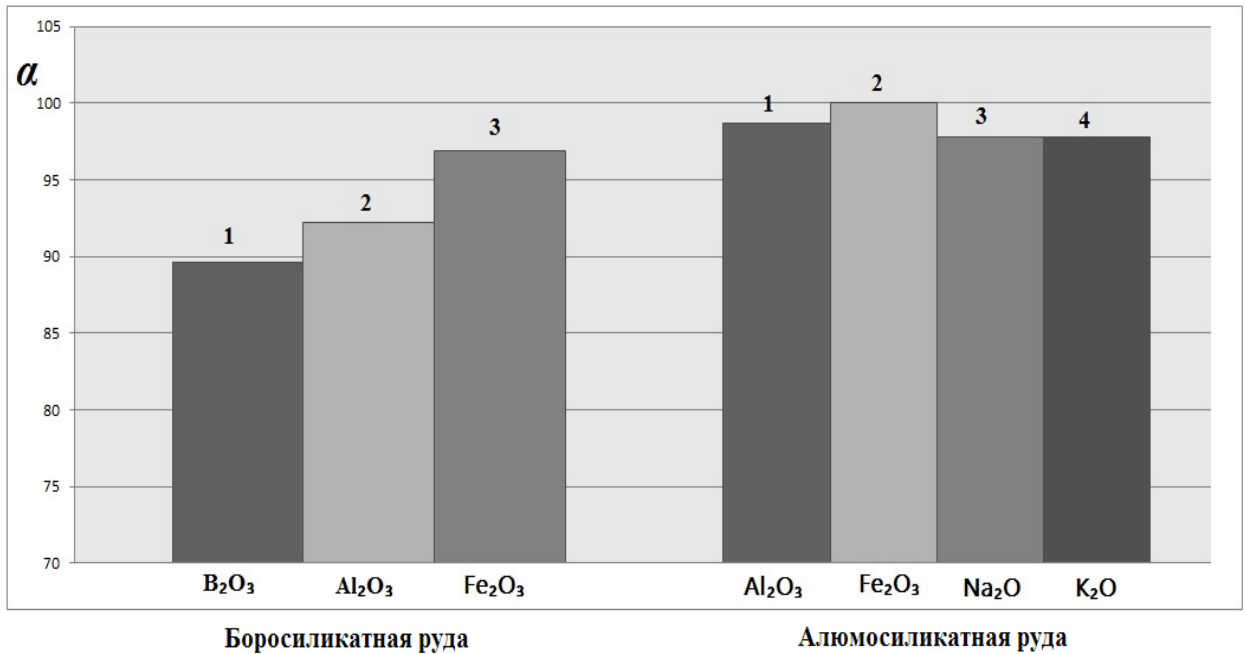


Рисунок 5.2 - Сравнительная оценка извлечения полезных компонентов из бор- и алюмосиликатных руд.

5.2. Оценка процесса спекания боросиликатной руды с различными реагентами

В настоящем подразделе заключения представлена оценка результатов спекания борной руды Ак-Архарского месторождения Таджикистана щёлочью и хлоридом кальция, найдены оптимальные параметры процесса спекания и предложены наиболее доступные реагенты для спекания.

Химико-минералогический состав борсодержащей руды Ак-Архарского месторождения приведён в таблице 2.1 (см. главу 2).

Как было отмечено выше, при спекании исходной боросиликатной руды с содержанием B₂O₃ – 10,4% с NaOH найдены следующие оптимальные параметры: температура спекания 800°C; продолжительность процесса 60 мин; соотношение реагентов 2:1. В этих условиях степень извлечения составила (в %): B₂O₃ – 67.2; Al₂O₃ – 63.3.

Для достижения более эффективных условий спекания борной руды бы изучен процесс спекания обожжённой исходной боросиликатной руды с NaOH [105].

Согласно проведённых опытов и полученных результатов, наиболее эффективными условиями разложения обожжённых боросиликатных руд при спекании с гидроксидом натрия являются следующие: температура спекания 800-850°C; продолжительность процесса спекания 60 мин; массовое соотношение руды и NaOH – 1:1. При этих условиях в раствор переходит 79.58% B_2O_3 и 73.43% Al_2O_3 .

Для оценки процесса спекания проведены исследования с участием $CaCl_2$. Опыты были проведены с исходной борной рудой и с её концентратом (см. главу 2).

Термическое спекание проводили в присутствии хлорида кальция и угля при температуре 800-850°C. После термической обработки спёк обрабатывали водой для удаления избытка $CaCl_2$. Затем пульпу отфильтровывали и обрабатывали 20% соляной кислотой.

Результаты исследования солянокислотного разложения спёка исходного боросиликатного сырья показали следующие оптимальные параметры: температура спекания - 800-850°C; кислотная обработка при концентрации HCl – 20%; продолжительность кислотной обработки – 60 мин; температура обработки спёка – 80°C. При этих условиях выделение составляет (в %): B_2O_3 – 84.3; Al_2O_3 – 87.3; Fe_2O_3 – 94.1.

После проведения опытов можно рекомендовать следующие эффективные условия разложения концентрата боросиликатного сырья при спекании с хлоридом кальция: температура спекания – 900-950°C; продолжительность спекания – 80 мин; массовое соотношение руды и $CaCl_2$ составляет 1:2.

После спекания и водно-кислотной обработки оптимальными условиями выделения полезных компонентов для исходного борного сырья и его концентрата являются: температура процесса 90°C в течение 1 часа; концентрация HCl – 20%.

Таким образом, степени извлечения оксидов из спёка с участием исходного сырья и CaCl_2 составляют (в %): B_2O_3 – 84.3; Al_2O_3 – 87.3; Fe_2O_3 – 94.1. Для спёка с участием концентрата борного сырья и CaCl_2 составляет (в %): B_2O_3 – 93.2; Al_2O_3 – 95.3; Fe_2O_3 – 98.6.

В таблице 5.2 и на рисунках 5.3-5.4 систематизированы полученные данные по спеканию боросиликатных руд с различными реагентами.

Как видно из таблицы 5.2 и рисунков 5.3-5.4, при спекании руды с CaCl_2 степень извлечения полезных компонентов выше, и CaCl_2 является наиболее дешёвым и доступным реагентом. Кроме того, при спекании наиболее подходящим сырьём является концентрат боросиликатной руды.

Таблица 5.2 - Спекание боросиликатной руды с различными реагентами

| Реагенты | Исходная боросиликатная руда | | | Обожжённая боросиликатная руда | | Концентрат боросиликатного сырья | | | Обожжённый концентрат боросиликатного сырья | |
|-----------------|------------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------------|------------------------|----------------------------------|-------------------------|------------------------|---|------------------------|
| | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | B_2O_3 | Al_2O_3 | B_2O_3 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | B_2O_3 | Al_2O_3 | B_2O_3 |
| NaOH | 63.3 | - | 67.2 | 73.4 | 79.2 | 79.8 | - | 88.7 | 85.2 | 92.4 |
| CaCl_2 | 87.3 | 94.1 | 84.3 | - | - | 95.3 | 98.6 | 93.2 | - | - |
| NaNO_3 | 86.8 | 86.5 | 72.2 | - | - | - | - | - | - | - |

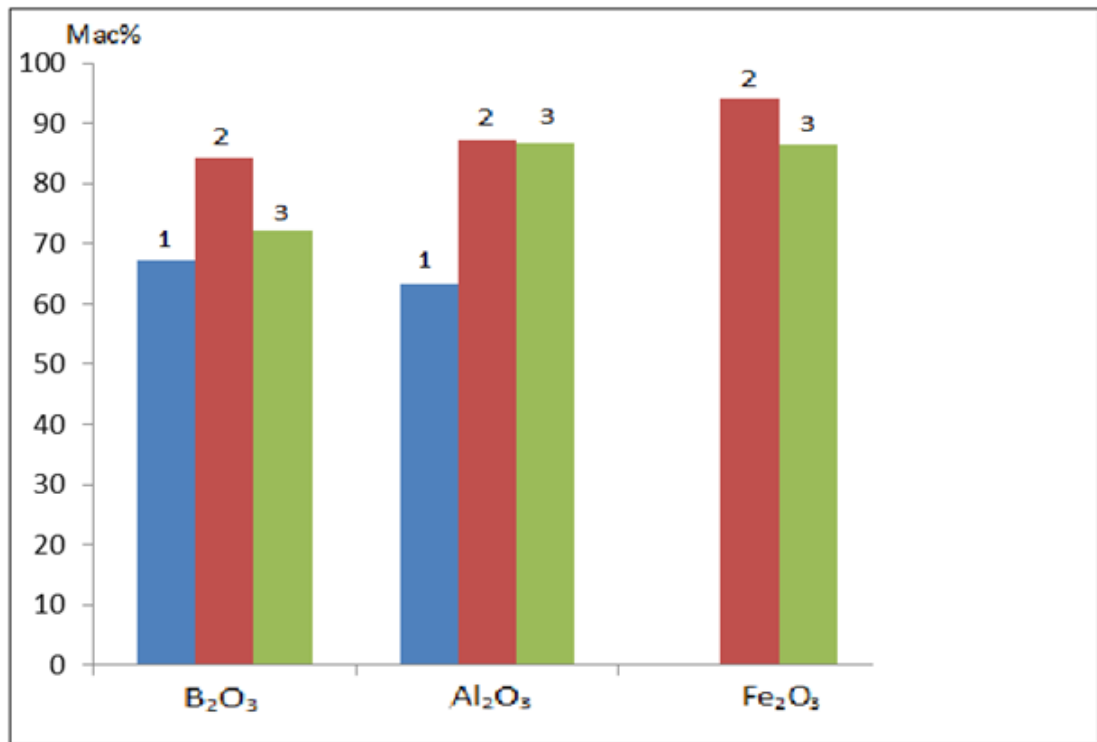


Рисунок 5.3 - Извлечение полезных компонентов из исходной боросиликатной руды методом спекания (1 – NaOH, 2 – CaCl₂, 3 – NaNO₃).

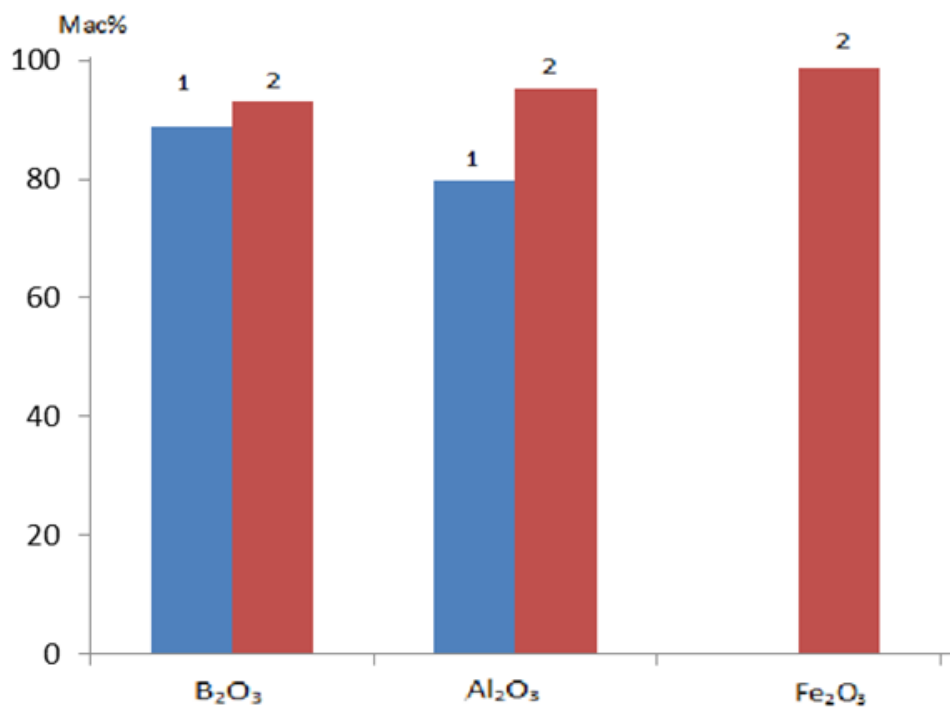


Рисунок 5.4 - Извлечение ценных продуктов из концентрата боросиликатного сырья (1 – NaOH, 2 – CaCl₂).

5.3. Сравнительная оценка спекания борного сырья с соединениями натрия и кальция

В настоящем подразделе заключения изучен процесс спекания борного сырья с натрий- и кальцийсодержащими реагентами.

Спекание борного сырья с CaCl_2 . С целью определения оптимальных условий спекания использовали исходную борную руду и её концентрат с содержанием B_2O_3 10,4 и 17,4%. Изучено влияние различных факторов на степень извлечения компонентов из сырья. Результаты исследований представлены в главе 3. Изучена степень извлечения в зависимости от температуры в интервале 400-900°C, продолжительности процесса и соотношения реагентов.

Исходя из полученных результатов, оптимальными условиями процесса спекания исходной боросиликатной руды и её концентрата являются: температура спекания – 850°C, продолжительность процесса – 60 мин, соотношение реагентов – борная руда : $\text{CaCl}_2 = 1:2$. Выход полезных компонентов при этих условиях составляет (в %): Al_2O_3 – 84,3; Fe_2O_3 – 82,3; B_2O_3 – 78,2; из концентрата - Al_2O_3 – 96,0; Fe_2O_3 – 94,5; B_2O_3 – 91,1.

На рисунках 5.5-5.7 показана зависимость степени извлечения оксида бора из исходного борного сырья и его концентрата от температуры процесса, времени его проведения и концентрации кислоты. На рисунках 5.5-5.7 видно, что во всех случаях извлечение борного продукта выше при использовании концентрата борной руды.

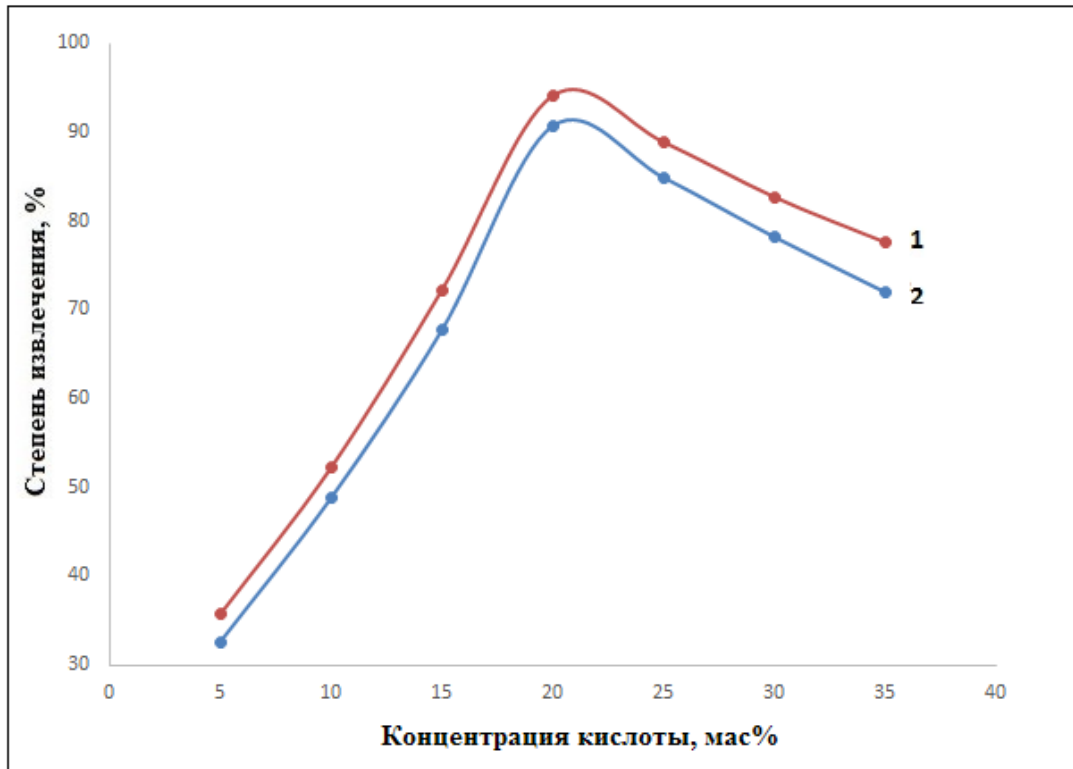


Рисунок 5.5 - Зависимости степеней извлечения B_2O_3 из спёка боросиликатной руды с хлоридом кальция от концентрации кислоты (1 – концентрат, 2 – исходная руда).

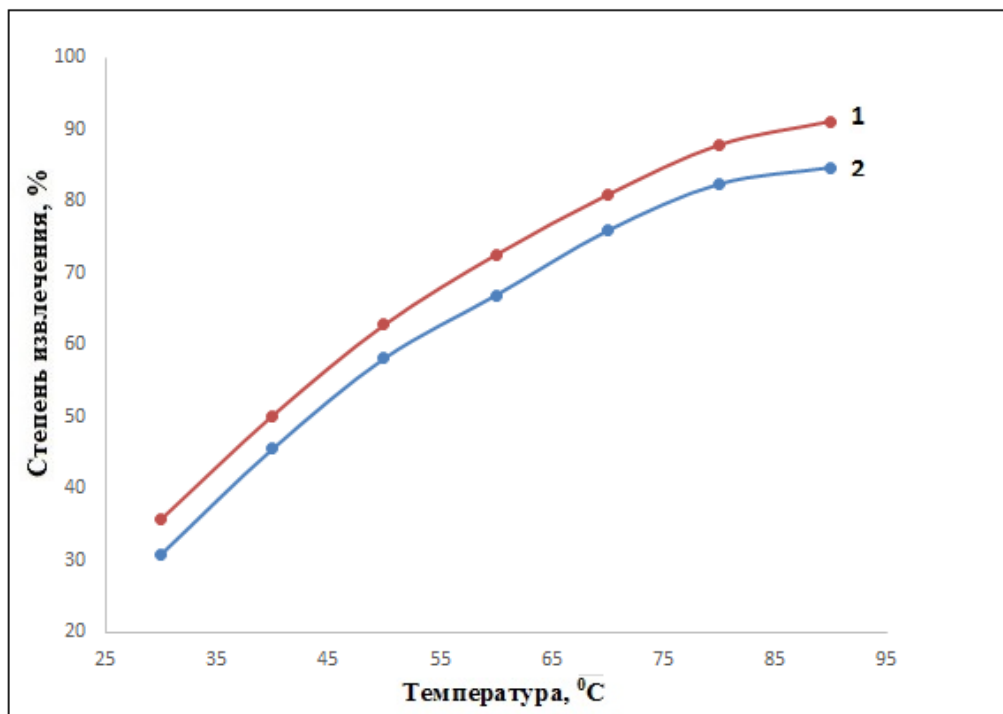


Рисунок 5.6 - Зависимости степеней извлечения B_2O_3 из спёка боросиликатной руды с хлоридом кальция от температуры (1 – концентрат, 2 – исходная руда).

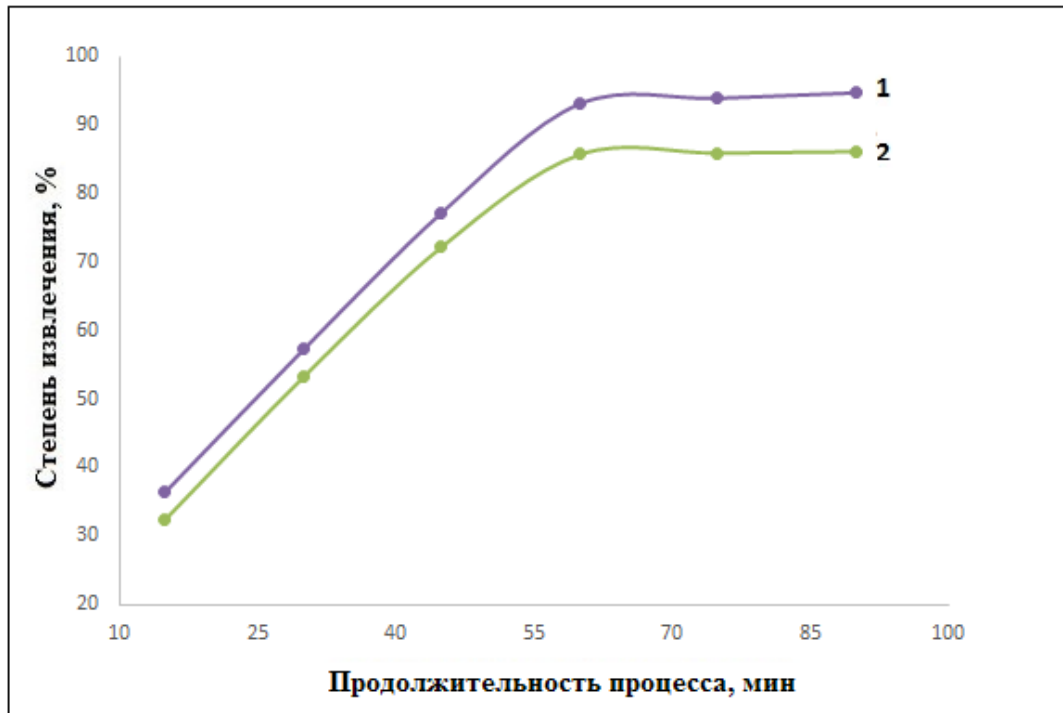


Рисунок 5.7 - Зависимости степеней извлечения оксида бора из спёка боросиликатной руды с хлоридом кальция от продолжительности процесса (1 – концентрат, 2 – исходная руда).

Спекание борного сырья с хлоридом натрия. С целью установления оптимальных параметров спекания использовано борное сырьё и концентрат с содержанием B_2O_3 10,4 и 17,4%. Исследовано влияние различных параметров на степень извлечения полезных компонентов. Результаты приведены также в главе 3. Изучено спекание исходного борного сырья и его концентрата в интервале температур 400-850°C. Максимальное извлечение B_2O_3 отмечается при температуре 850°C и составляет 82% для исходного сырья, для концентрата – 91,1%.

Также изучены зависимости извлечения ценных продуктов от времени проведения процесса.

В главе 3 также приведены результаты извлечения полезных компонентов от соотношения реагентов. Анализируя полученные результаты, предлагаются следующие оптимальные параметры для спекания концентрата борного сырья с хлоридом натрия: температура спекания – 850°C, про-

должительность процесса - 60 мин, соотношение реагентов – борное сырьё : NaCl =1:2. При этих условиях извлечение компонентов составляет (в %) для исходного сырья: Al_2O_3 – 28,7; Fe_2O_3 – 91,7; B_2O_3 – 82,1; для концентрата: Al_2O_3 – 94,0; Fe_2O_3 – 98,0; B_2O_3 – 91,1.

На рисунках 5.8-5.10 приведены результаты зависимости степеней извлечения B_2O_3 от температуры, времени проведения процесса и концентрации кислоты. Показано, что во всех случаях извлечение B_2O_3 выше при разложении концентрата боросиликатного сырья.

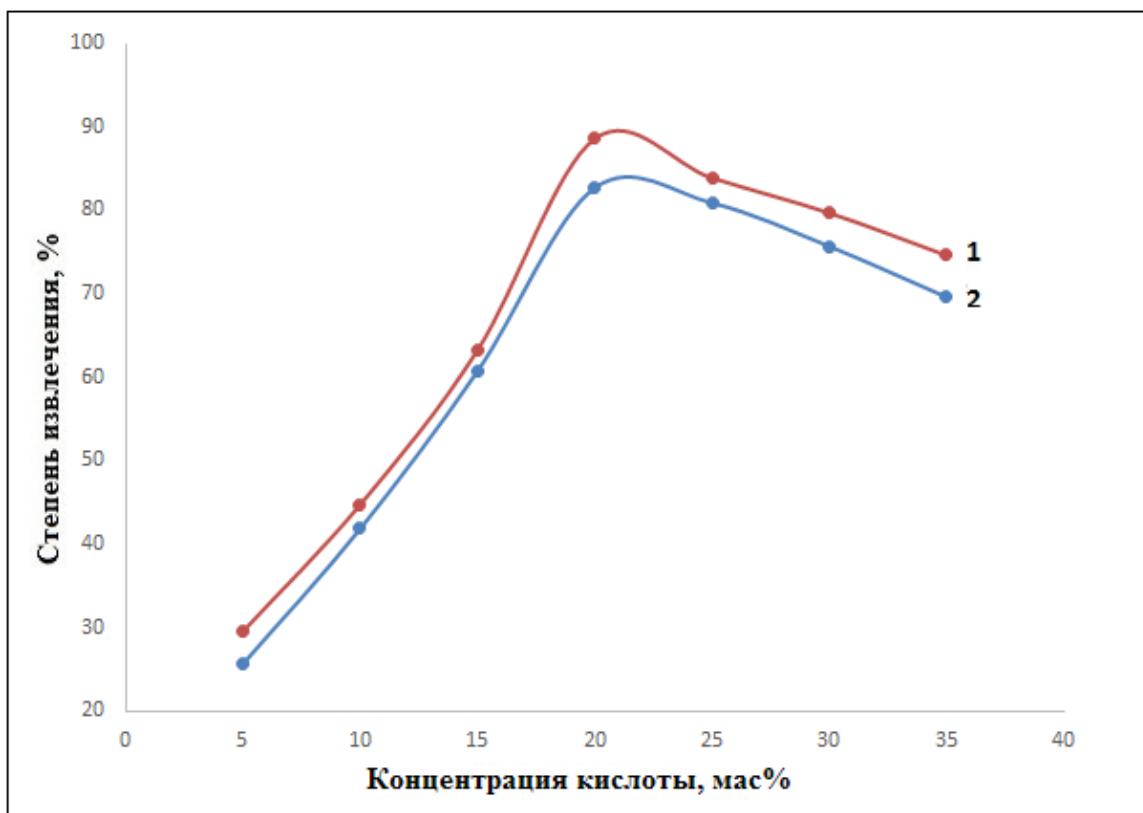


Рисунок 5.8 - Зависимости степеней извлечения B_2O_3 из слёка боросиликатной руды с хлоридом натрия от концентрации кислоты (1 – концентрат, 2 – исходная руда).

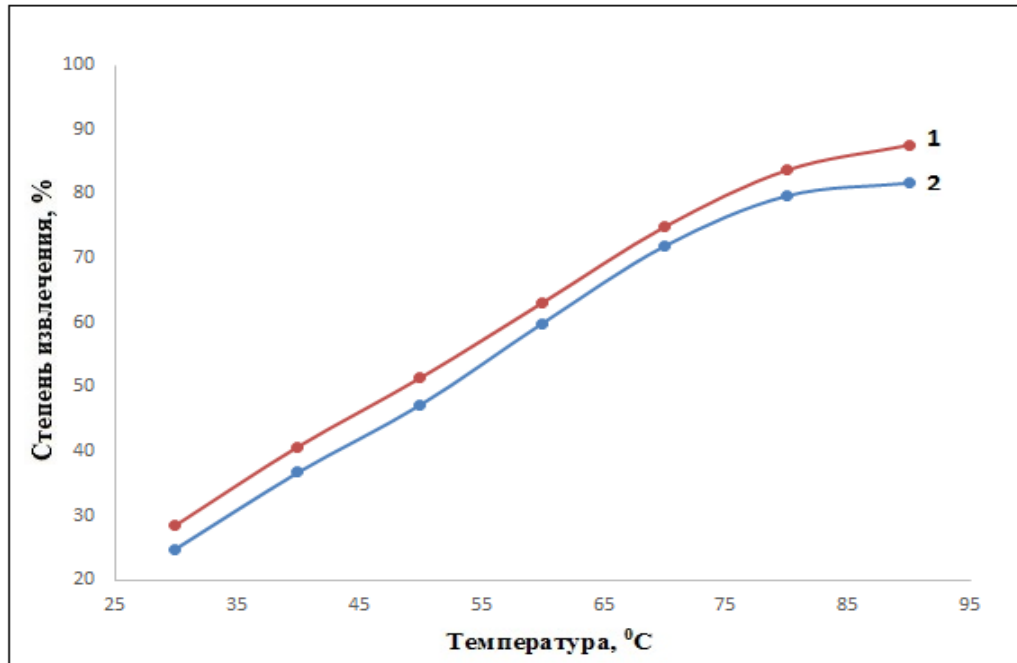


Рисунок 5.9 - Зависимость степеней извлечения оксида бора из спёка боросиликатной руды с хлоридом натрия от температуры процесса (1 – концентрат, 2 – исходная руда).

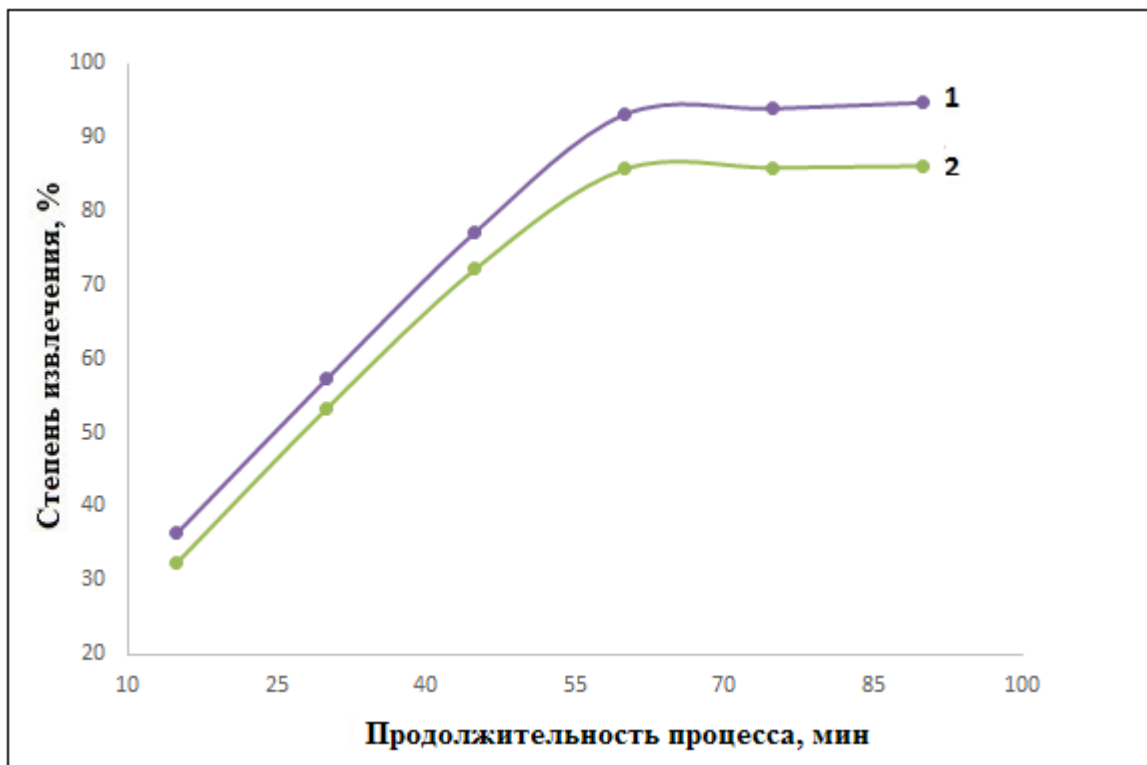


Рисунок 5.10 - Зависимости степеней извлечения B_2O_3 из спёка боросиликатной руды с хлоридом натрия от продолжительности процесса (1 – концентрат, 2 – исходная руда).

Спекание борного сырья с известняком и содой. Для установления оптимальных параметров спекания боросиликатного сырья с $\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ использован концентрат борного сырья. Изучено влияние температуры, продолжительности процесса и соотношение реагентов на степень извлечения компонентов (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , B_2O_3).

Результаты спекания концентрата боросиликатного сырья с $\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ приведены в таблице 5.3. Показано, что в при температурах 400-850°C степень извлечения для B_2O_3 составляет 68%, для Al_2O_3 – 88%, для Fe_2O_3 – 91,0%.

Оптимальным временем для извлечения компонентов является 60 мин. Для процесса спекания с $\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ массовое соотношение сырья и реагентов составляет 1:2.

Исходя из полученных результатов, предложены наиболее рациональные условия переработки концентрата боросиликатного сырья с карбонатом натрия и кальция методом спекания: температура – 850°C, время процесса – 60 мин, соотношение реагентов – сырьё : карбонаты = 1:2. При этих условиях степени извлечения оксидов составляют (в %): Al_2O_3 – 88,0; Fe_2O_3 – 91,0; B_2O_3 – 68,0. Как видно из результатов спекания борного сырья с карбонатами натрия и кальция, степень извлечения B_2O_3 составляет более низкие значения.

Таким образом, натрий- и кальцийсодержащие соединения являются эффективными реагентами при спекании с боросиликатным сырьём. Реагенты – карбонаты натрия и кальция выбраны для спекания с целью получения комплексных удобрений, содержащих наряду с азотом и борные продукты.

Среди выбранных реагентов наиболее доступным является CaCl_2 . Как показали исследования, при использовании хлорида кальция извлечение полезных компонентов составляет более 90%.

В настоящем заключении дана оценка процесса спекания борного сырья с NaNO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , CaCl_2 и CaCO_3 с целью выявления наиболее эффективного реагента для процесса спекания.

Как было отмечено, спекание проводили в муфельной печи в течение 60 мин при соотношении реагентов – борная руда : реагент = 1:2. Температура обжига составляла 900-950°C. Степень извлечения компонентов определяли путём разложения спека в минеральных кислотах.

В таблицах 5.3-5.4, а также на рисунках 5.11-5.16 приведены результаты спекания исходного боросиликатного сырья и его концентрата с различными реагентами. Как видно из рисунков 5.11-5.16 и таблиц 5.3-5.4, для спекания боросиликатных руд и их концентратов наиболее перспективным является хлорид кальция.

Таблица 5.3 – Извлечение полезных компонентов в процессе спекания исходного боросиликатного сырья с натрий- и кальцийсодержащими реагентами

| Извлечение компонентов, % | Реагенты | | | |
|--------------------------------|-------------------|------|--------------------------|--|
| | CaCl ₂ | NaCl | NaNO ₃ [] | Na ₂ SO ₄ [] |
| B ₂ O ₃ | 84,3 | 82,1 | 78,2 | 82,0 |
| Al ₂ O ₃ | 87,3 | 28,7 | 84,3 | 90,0 |
| Fe ₂ O ₃ | 94,1 | 91,7 | 82,4 | 80,0 |

Таблица 5.4 – Извлечение полезных компонентов в процессе спекания концентрата боросиликатного сырья с натрий- и кальцийсодержащими реагентами

| Извлечение компонентов, % | Реагенты | | | | | |
|---------------------------------|-------------------|--|------|--------------------------|--|--|
| | CaCl ₂ | CaCO ₃ NaCO ₃ | NaCl | NaNO ₃ [] | Na ₂ CO ₃ [] | Na ₂ SO ₄ [] |
| B ₂ O ₃ | 93,2 | 68,0 | 91,1 | 91,0 | 82,0 | 92,1 |
| Al ₂ O ₃ | 95,3 | 88,0 | 94,0 | 96,0 | 78,0 | 96,3 |
| Fe ₂ O ₃ | 88,6 | 91,0 | 98,0 | 94,0 | 91,0 | 95,4 |

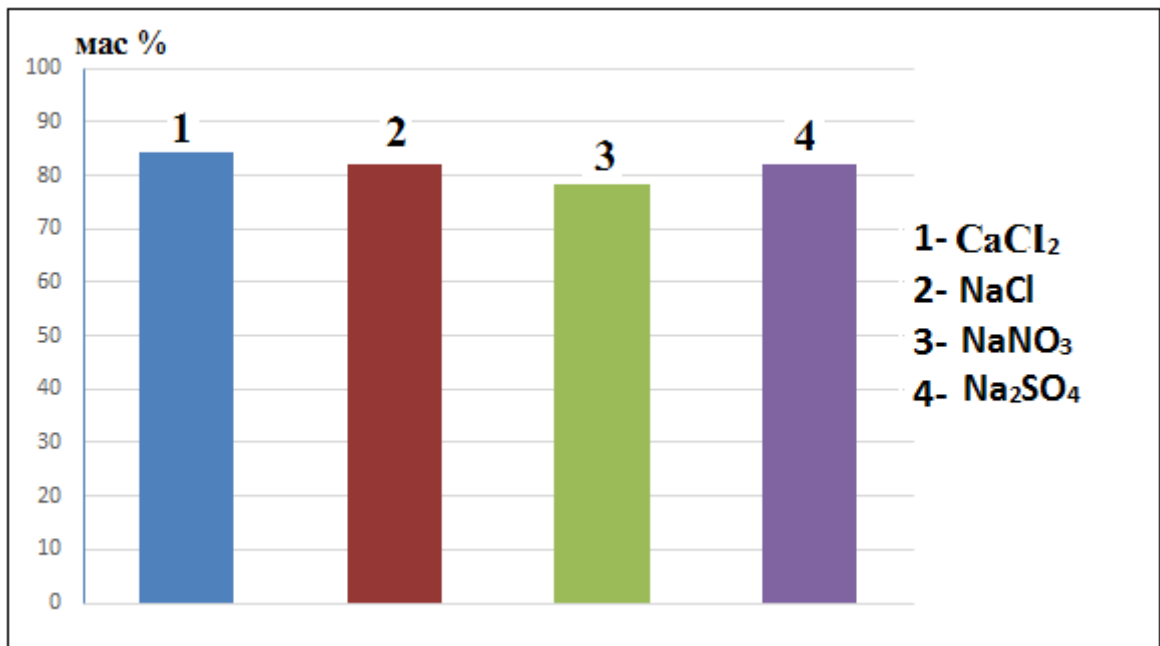


Рисунок 5.11 – Степень извлечения оксида B_2O_3 методом спекания исходной боросиликатной руды с различными реагентами.

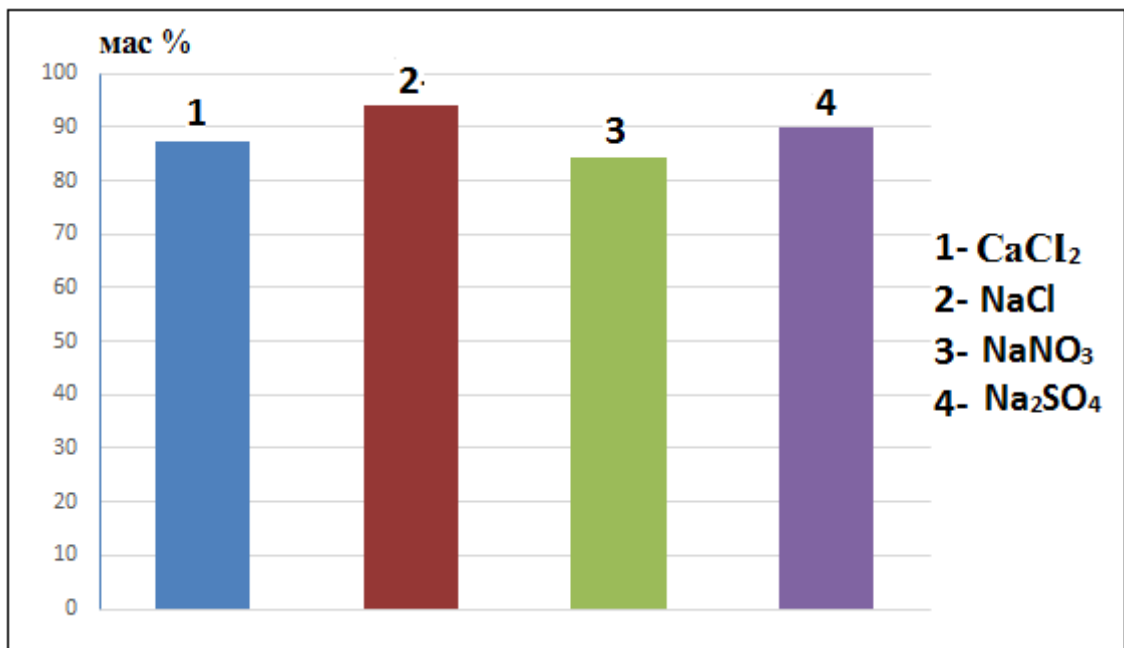


Рисунок 5.12 – Степень извлечения оксида Al_2O_3 методом спекания исходной боросиликатной руды с различными реагентами.

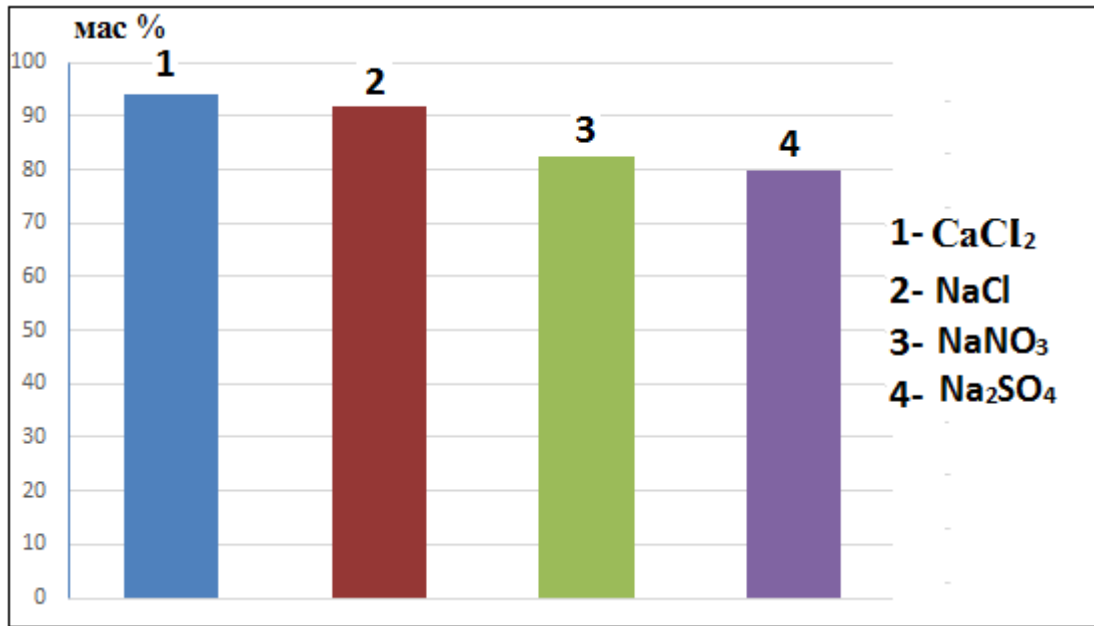


Рисунок 5.13 – Степень извлечения оксида Fe₂O₃ методом спекания исходной боросиликатной руды с различными реагентами.

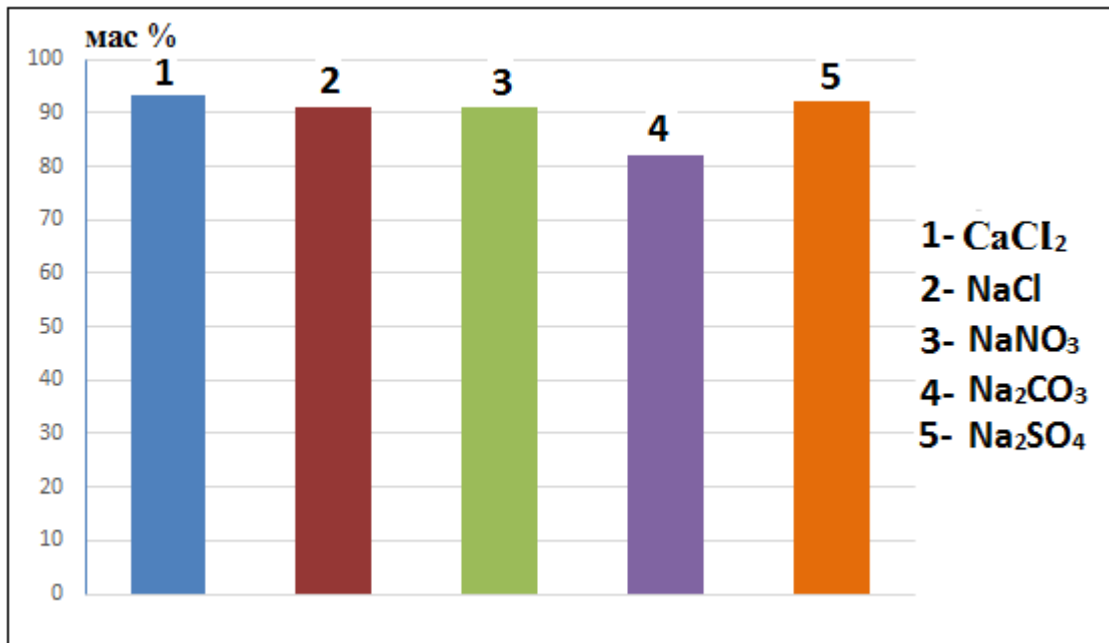


Рисунок 5.14 – Степени извлечения B₂O₃ из концентрата боросиликатной руды методом спекания с различными реагентами.

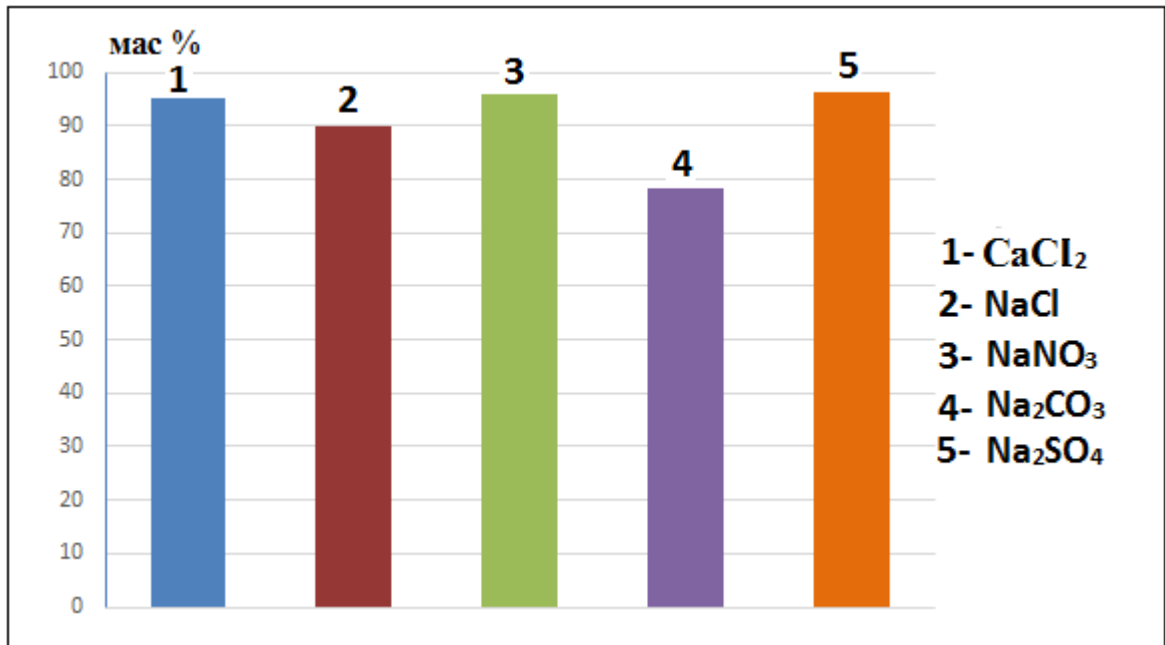


Рисунок 5.15 – Степени извлечения Al_2O_3 из концентрата боросиликатной руды методом спекания с различными реагентами.

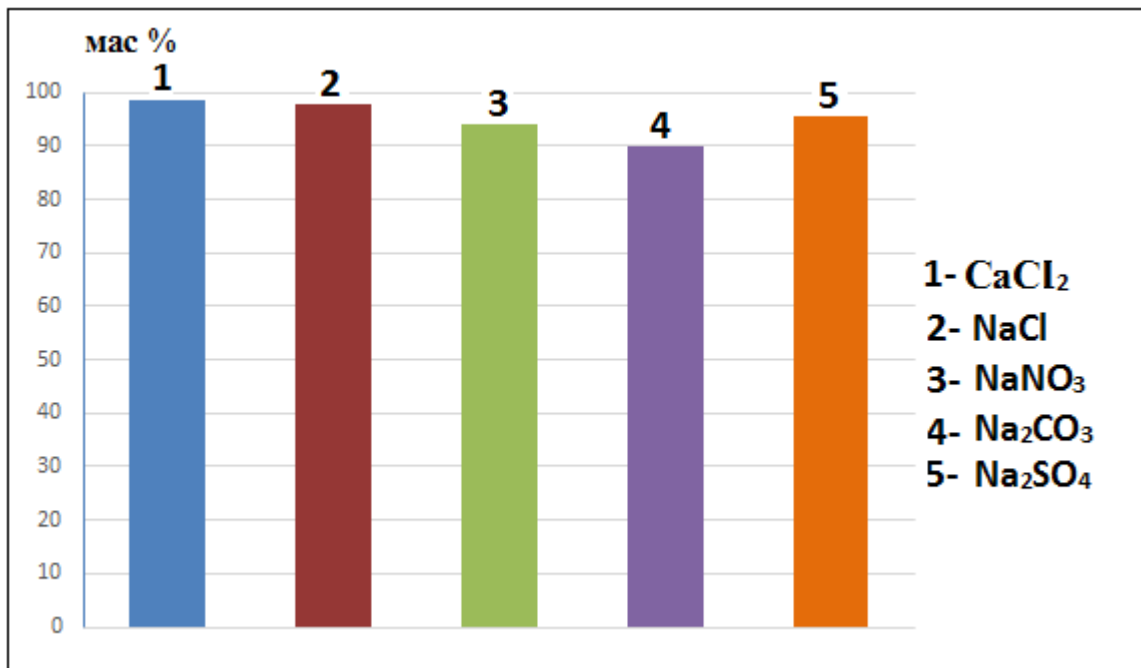


Рисунок 5.16 – Степени извлечения Fe_2O_3 из концентрата боросиликатной руды методом спекания с различными реагентами.

Можно отметить, что спекание борного сырья с натрий- и кальцийсодержащими реагентами выгодно отличается от спекания с другими реагентами простым оперированием процесса и возможностью увеличения степени извлечения полезных компонентов.

ВЫВОДЫ

1. Дан литературный анализ соединений бора и их применения в различных областях промышленности и сельского хозяйства, а также проведён анализ методов разложения боросиликатных руд и показано преимущество использования хлоридов кальция и натрия для спекания борного сырья.
2. Проведены химический и минералогический анализы исходного борного сырья и его концентрата физико-химическими методами.
3. Найдены оптимальные параметры спекания исходной боросиликатной руды с использованием CaCl_2 и NaCl :
 - при спекании руды с CaCl_2 найдены оптимальные параметры: температура - 90°C ; продолжительность процесса 1 час; соотношение реагентов – руда : $\text{CaCl}_2 = 1:2$. При этом степень извлечения составляет (в %): $\text{B}_2\text{O}_3 - 84,7$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 87,3$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 94,2$, $\text{CaO} - 90,6$;
 - при спекании руды с NaCl найдены оптимальные параметры: температура - 90°C ; продолжительность процесса 1 час; соотношение реагентов – руда : $\text{NaCl} = 1:2$. При этих параметрах степень извлечения оксидов составляет (в %): $\text{B}_2\text{O}_3 - 82,7$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 91,5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 84,1$; $\text{CaO} - 86,8$.
4. Найдены оптимальные параметры спекания концентрата боросиликатной руды с использованием CaCl_2 и NaCl : температура 90°C , продолжительность процесса – 1 час; соотношение концентрат руды : натрийсодержащие реагенты – 1:2.
5. Исследованы кинетические процессы спекания боросиликатной руды и её концентрата с CaCl_2 , найдены числовые величины энергии активации и определено, что процесс протекает в диффузионно контролируемой области.
6. Разработана принципиальная технологическая схема по переработке боросиликатных руд и их концентратов методом спекания с кальций- и

натрийсодержащими реагентами по отдельности, включающая следующие этапы: спекание сырья при температуре 800-850°C, воднокислотное выщелачивание после процесса спекания, фильтрация пульпы, разделение и кристаллизация полезных компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бор, его соединения и сплавы / Г.В. Самсонов, Л.Я. Марковский, А.Ф. Жигач, М.Г. Валяшко. -Киев: АН УССР, 1960. -590 с.
2. Некоторые свойства сплавов боридов тугоплавких переходных металлов: В кн.: Бор / Г.А. Меерсон, Г.В. Самсонов, Р.К. Котельников [и др.] // Труды конференции по химии бора и его соединений. -М., 1958. -С.58-59.
3. Кешан, А.Д. Синтез боратов в водных растворах и их исследование / А.Д. Кешан. -Рига: АН ЛатвССР, 1955. - 180 с.
4. Берлин, Л.Е. Производство борной кислоты, буры и борных удобрений / Л.Е. Берлин. -М.-Л.: Химия, 1950. -С.9-10.
5. Технология соединений бора / Е.К. Каверзин, А.Я. Футарянский, Ю.С. Плышевский [и др.]. - Л.: Химия, 1974. - 117 с.
6. Об ингибиторных и умягчающих свойствах комплексных поли-оксисоединений бора / В.М. Кадек, Е.М. Шварц, А.Х. Бауманис [и др.] // Известия АН ЛатвССР. Серия химия. -1970. -№3. -С.238-239.
7. Мельников, Н.Н. Химия гербицидов и регуляторов роста растений / Н.Н. Мельников, Ю.А. Баскоков. -М.: 1ЖЕХЛ, 1962. - 52 с.
8. А.с. 186812 (СССР). Способ обработки семян борсодержащими удобрениями / Е.М. Шварц, М.Е. Томилова, А.Ф. Иевиньп [и др.]. -Заявл. 17.04.65, № 1004041/30-15; Оpubл. в Б.И., 1966, №19; МКИ С 07 №5/04.
9. А.с. 350771 (СССР). Способ получения комплексного соединения бора с пентаэритритом / Е.М. Шварц, Р.Г. Белоусова, А.Ф. Иевиньп [и др.]. - Заявл. 01.03.71, № 1626738/30-15; Оpubл. в Б.И., 1972, В 27; МКИ С 05 № 9/02.
10. Яковлева, В.В. Борные удобрения и их применение / В.В. Яковлева. -М.: Сельхозгиз, 1954. - 22 с.
11. Школьник, М.Я. Роль и значение бора и других микроэлементов в жизни растений / М.Я. Школьник. -М.-Л.: АН СССР, 1939. - 222 с.

12. Школьник, М.Я. Микроэлементы в жизни растений / М.Я. Школьник. Л.: Наука, 1974. - 324 с.
13. Пейве, Я.В. Роль микроэлементов в питании растений и животных / Я.В. Пейве. -М.: АН СССР, 1955. - 28 с.
14. Пейве, Я.В. Микроэлементы регуляторы жизнедеятельности и проективности растений / Я.В. Пейве. - Рига: Зинатне, 1971. -249 с.
15. Шварц, Е.М. Бор и его соединения / Е.М. Шварц. -Рига: Зинатне, 1966. - 30 с.
16. Пат. 917651 (Англия). Liquid Fuel containing a Boron Compound / C.W. Liao, N. Visnapuu. -Заявл. 15.04.58; №12029/58; Оpubл. 06.02.63. НКU 91 JAJ.
17. Пат. 3011880 (США). Uowel Boron compounds and Motor Fuel containing the same / C.W. Liao, D.D. Emrick, E.O. Hook. -Заявл. 03.05.60; №26438; Оpubл. 05.12.61; НКU CJ 44-63.
18. Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия // М.Х.Карапетьянц, С.И.Дракин. – М.: Химия, 2000. – 592 с.
19. Борсодержащий антисептик для защиты древесины и изделий из целлюлозы / Е.М. Шварц, Р.Т. Игнаш, А.Ф. Иевиньш [и др.] // Известия АН ЛатвССР. Серия общая. -1972. -№1. -С.38-40.
20. Jones, T.M. Formamide as a component of Liquid Fertilizers / T.M. Jones, H.T. Lewis, J.G. Getsinger // J. Agric. Food Chem. -1966. –V.14. -№1. - P.20-23.
21. Закиров, В.С. Политерма растворимости тройной системы тиокарбамид – нитрат аммония – вода / В.С. Закиров, С.Т. Тухтаев, Б.М. Беглов // Журнал неорганической химии. – 1976. –Т.21. -№9. -С.2540-2543.
22. Закиров, Б.С. Политерма растворимости тройной системы ацетамид – нитрат аммония – вода / Б.С. Закиров, С.Т. Тухтаев, Б.М. Беглов // Журнал неорганической химии. – 1978. -Т.23. -№6. -С.1690-1700.

23. Анतिकоррозионное действие некоторых производных уротропина / С.С. Кирилок, И.К. Титакова, А.Л. Корсунская, С.П. Мискиджьян // Защита металлов. -1980. -Т.16. -№2. -С.180-181.
24. Ингибиторы кислотной коррозии и их влияние на механические характеристики высокопрочной стали / Е.С. Иванов, С.А. Балезин, С.С. Иванов // Защита металлов. – 1980. –Т.16. -№1. -С.80-83.
25. Алцыбеева, А.И. Ингибиторы коррозии металлов / А.И. Алцыбеева, С.З. Левин. -Л.: Химия, 1968. -114 с.
26. Перегудова, Т.А. Анतिकоррозионные свойства смесей аминов с органическими перекисями / Т.А. Перегудова Т.А. // Труды Челябинского института механизации и электрификации сельского хозяйства. -1971. - №126. -С.37-42.
27. Брусков, В.А. Исследование компонентов летучего ингибитора / В.А. Брусков, И.В. Шишкалова, О.М. Ковалева // Труды Челябинского института механизации и электрификации сельского хозяйства. -1971. -№126. -С.61-63.
28. Толстоусов, А.В. Исследование и разработка новых охлаждающих сред для термической обработки металлов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А.В. Толстоусов. – М., 1978. – 23 с.
29. Николаев, А.В. Физико-химическое изучение природных боратов / А.В. Николаев. - М.-Л.: АН СССР, 1947. -240 с.
30. Zaehariasen, W.H. The precise structure of orthoboric acid / W.H. Zaehariasen // J. Acta. Crystal. -1954. -V.7. -P.305-310.
31. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. -М.-Л.: Химия, 1964. - Т.2.
32. Петрова, О.В. Взаимодействие борной кислоты с некоторыми алифатическими амидами и аминами: автореф. дис. ... канд. хим. наук / О.В. Петрова. – М., 1984. – 25 с.
33. Джерард, В. Химия органических соединений бора / В. Джерард. – М.: Химия, 1961.

34. Топчиев, А.В. Трёхфтористый бор и его соединения, как катализаторы в органической химии / А.В. Топчиев, С.В. Завгородний, Ю.М. Паушкин. – М.: Изд-во АН СССР, 1957.
35. Михайлов, Б.М. Химия бороводородов / Б.М. Михайлов. – М.: Наука, 1967.
36. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – М.: Мир, 1969.
37. Годе, Г.К. Синтез боратов / Г.К. Годе. – Рига, 1971. – Ч.2. – 580 с.
38. Ткачев, К.В. Технология неорганических соединений бора / К.В. Ткачев, Ю.С. Плышевский. – Л.: Химия, 1983. – 208 с.
39. Бораты – народному хозяйству / Под ред. Г.К. Годе // Сборник научных трудов. – Рига, 1982. – 135 с.
40. Технология борных соединений // Труды УНИХИМ. – Свердловск, 1976. – Вып.40. – 92 с.
41. Мирсаидов, У.М. Борогидриды переходных металлов / У.М. Мирсаидов, Т.Н. Дымова. – Душанбе: Дониш, 1985. – 123 с.
42. Мирсаидов, У.М. Борогидриды металлов / У.М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2004. – 138 с.
43. Мирсаидов, У.М. Синтез, свойства и химические превращения боро- и алюмогидридов металлов / У.М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2005. – 295 с.
44. Особенности процесса солянокислотного разложения бор- и алюминий-содержащего сырья Таджикистана / Э.Д. Маматов, У.Х. Усмонова, Ш.Б. Назаров [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. -2012. - №4(149). -С.51-55.
45. Усмонова, У.Х. Разложение обожжённого исходного данбурита соляной кислотой / У.Х. Усмонова, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2012. –Т.55. -№5. -С.378-381.
46. Сравнительная оценка разложения обожжённого исходного данбурита и данбуритового концентрата соляной кислотой / У.Х. Усмонова, Н.А.

- Ашуров, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. -2012. -№2(147). -С.71-76.
47. Выщелачивание исходного и обожжённого данбурита серной кислотой / У.Х. Усмонова, Э.Д. Маматов, А. Курбонбеков, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2013. –Т.56. -№4. -С.305-309.
48. Изучение взаимодействия данбуритовой породы с соляной кислотой / Э.Д. Маматов, У.Х. Усмонова, А.Н. Ашуров, Машаллах Сулаймони // Республиканская научно-практическая конференция «Вклад биологии и химии в обеспечение продовольственной безопасности и развитие инновационных технологий в Таджикистане», посвященной 80-летию ХГУ имени академика Б.Гафурова и 80-летию факультета биологии и химии. -Худжанд, 2012. -С.231-233.
49. Усманова, У.Х. Получение борной кислоты – материала для защиты от нейтронов из данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана / У.Х. Усманова, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Международный семинар «Урановое наследие Советского Союза в Центральной Азии: проблемы и решения». -Душанбе, 2012. -С.76-78.
50. Кинетика соляно- и сернокислотного разложения обожжённой боросиликатной руды месторождения Ак-Архар / У.Х. Усмонова, Э.Д. Маматов, З.Т. Якубов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2011. –Т.59. -№3-4. –С.138-141.
51. Усмонова, У.Х. Физико-химические основы разложения боросиликатных руд соляной и серной кислотами: автореф. дис. ... канд. хим. наук / У.Х. Усмонова. – Душанбе, 2015. – 22 с.
52. Маматов, Э.Д. Изучение химического и минералогического состава данбурита и выщелачивания серной и соляной кислотами / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А. Шарипов // Международная научно-практическая конференция «Сино и мировая цивилизация». –Душанбе, 2006. - С.79-81.

53. Солянокислотное разложение данбурита месторождения Ак-Архар / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А.С. Курбонов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2008. - Т.51. - №4. - С.271-273.
54. Солянокислотное разложение предварительно обожжённого данбурита месторождения Ак-Архар / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А.С. Курбонов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2008. - Т.51. - №5. - С.356-361.
55. Сернокислотное разложение данбурита / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, А.С. Курбонов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2008. - Т.51. - №6 - С.432-435.
56. Сернокислотное разложение данбурита месторождения Ак-Архар с последующим обжигом / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, А.С. Курбонов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2008. – Т.51. -№9. - С.672-676.
57. Ашуров, Н.А. Сернокислотное разложение предварительно обожжённого данбурита месторождения Ак-Архар // Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов // Международная конференция «Наука и современное образование: проблемы и перспективы», посвященная 60-летию ТГНУ. –Душанбе, 2008. - С.131-132.
58. Кинетика сернокислотного разложения предварительно обожжённого данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол и техн. наук. – 2008. - №4(133). –С.42-47.
59. Ашуров, Н.А. Кислотное разложение данбурита месторождения Ак-Архар (Таджикистан): автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н.А. Ашуров. – Душанбе, 2009. – 23 с.
60. Курбонов, А.С. Разложение данбурита выщелачиванием азотной кислотой / А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов // Республиканская научно-практическая конференция, посвящённая 100-летию академика АН РТ С.М.Юсуповой «Горные, геологические, экологические аспекты и раз-

вития горнорудной промышленности в XXI веке». – Душанбе, 2010. - С.126-128.

61. Рентгенофазовый анализ исходного и прокалённого данбурита месторождения Ак-Архар / А.С. Курбонов, Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов [и др.] // Республиканская научно-практическая конференция «Роль образования и науки в учении и воспитании молодого поколения». - Курган-Тюбе, КТГУ, 2010. - С.271-273.
62. Разложение исходного данбурита азотной кислотой / А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов, Б.А. Машаллах Сулеймани, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2010. - Т.52. -№12. -С.865-869.
63. Разработка принципиальной технологической схемы переработки данбурита кислотными способами / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А.С. Курбонов, Д.Е. Малышев // IV Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования». - Душанбе, ТТУ, 2010. - С.211-213.
64. Разложение данбуритового концентрата азотной кислотой / А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов, Б.А. Машаллах Сулеймани, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2011. -Т.53. -№1. -С.42-45.
65. Курбонов, А.С. Азотнокислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / А.С. Курбонов. – Душанбе, 2011. – 25 с.
66. Сравнительная оценка процесса разложения обожжённого боросиликатного концентрата уксусной кислотой и щёлочью / А.С. Курбонов, Д.Н. Худоёров, З.Т. Якубов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2015. -№2. –С.29-32.
67. Влияние температурного режима на степень извлечения боросиликатных руд Таджикистана / А.С. Курбонов, У.Х. Усмонова, К.М. Назаров [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2015. -№2. –С.39-42.

68. Оценка процесса разложения обожжённого боросиликатного концентрата минеральными кислотами и уксусной кислотой / А.С. Курбонов, З.Т. Якубов, Ф.А. Назаров [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2014. -№2(159). –С.43-46.
69. Якубов, З.Т. Азотно- и уксуснокислотное разложение боросиликатных руд Таджикистана / З.Т. Якубов, А.С. Курбонов, У.М. Мирсаидов / Материалы XII Нумановских чтений. – Душанбе, 2015. –С.49-51.
70. Хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, А.С. Курбонов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2009. -Т.52. -№2. -С.95-98.
71. Хлорирование предварительно обожжённого концентрата данбурита и расчёт кинетических параметров / У.М. Мирсаидов, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -2013. - №2(151). -С.79-84.
72. Хлорирование концентрата данбурита / У.М. Мирсаидов, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -2014. - №1(154). -С.84-87.
73. Ашуров, Н.А. Хлорирование исходного данбурита месторождения Ак-Архар / Н.А. Ашуров, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов // Вестник Таджикского национального университета (научный журнал). Серия естественных наук. -2014. - №1/3(134). -С.120-124.
74. Переработка борсодержащих руд газообразным хлором / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А. Тагоев // Вестник Курган-Тюбинского государственного университета имени Носира Хусрава (научный журнал). -2014. - №1(27). -С.29-32.
75. Ятимов, П.М. Разложение данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана хлорным способом / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов // Республиканская научно-практическая конференция, посвящ. 100-летию академика АН РТ С.М. Юсуповой «Горные, геологические, экологические ас-

пекты и развитие горнорудной промышленности в XXI веке». -Душанбе, 2010. -С.129-132.

76. Разработка принципиальной технологической схемы переработки данбурита месторождения Ак-Архар / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, Р.Г. Шукуров [и др.] // Республиканская конференция «Новые теоретические и прикладные исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан». –Душанбе, 2010. –С.139-142.
77. Ятимов, П.М. Хлорирование данбуритового концентрата месторождения Ак-Архар / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Материалы семинаров «2011 год - Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». -Душанбе, 2011. -С.71-73.
78. Маматов, Э.Д. Низкотемпературное хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана / Э.Д. Маматов, П.М. Ятимов / V Международная научно-практическая конференция «перспективы применения инновационных технологий в усовершенствовании технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». – Душанбе, 2011. –С.299-301.
79. Ятимов, П.М. Перспективы переработки данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана хлорным методом / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Республиканская научно-практическая конференция, посвящ. 16-ой сессии Верховного Совета, 15-летию мира и национального согласия Республики Таджикистан и 2012 году - году развития энергетики. - Курган-Тюбе, 2012. -С.345-347.
80. Особенности хлорирования борсодержащего сырья Таджикистана / Э.Д. Маматов, П.М. Ятимов, Н.А. Ашуров, А. Тагоев // Международная научно-практическая конференция «От кризиса к модернизации: мировой опыт и российская практика фундаментальных и прикладных научных разработок в экономике, проектном менеджменте, образовании, юриспруденции, языкознании, культурологии, экологии, зоологии, химии, биологии, филологии, философии, медицине, психологии, политологии» // Душанбе, 2012. -С.10-12.

логии, социологии, градостроительстве, информатике, технике, математике, физике, истории, растениеводстве»: Сб. научных статей. - Санкт-Петербург, 2014. -С.80-88.

81. Ятимов, П.М. Получение борной кислоты хлорным методом – материала для защиты от нейтронов / П.М. Ятимов, З.Т. Якубов // Республиканская конференция «Ядерно-физические методы анализ состава биологических, геологических, химических и медицинских объектов», посвящённая 55-летию кафедры ядерной физики и 75-летию со дня рождения профессорско-преподавательского состава С. Шухиева, О. Аббосова, Я. Шукурова, С. Кодир и Х. Назриева. – Душанбе, 2014. –С.135-138.
82. Мирсаидов, У.М. Особенности процесса хлорного разложения бор- и алюмосиликатных руд // У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов, Х. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 2013. – 78 с.
83. Изучение физико-химических основ щелочной обработки данбуритов / Э.Д. Маматов, Д.Н. Худоёров, А.С. Курбонов, Н.А. Ашуров // Вестник Таджикского национального университета. -2012. - №1/2(88). -С.122-126.
84. Мирсаидов, У.М. Щелочное разложение данбуритового концентрата / У.М. Мирсаидов, Д.Н. Худоёров, Э.Д. Маматов // Докл. АН Республики Таджикистан, 2013, т.56, №5, с. 395-398.
85. Кинетика щелочной обработки обожжённого данбуритового концентрата / Э.Д. Маматов, Д.Н. Худоёров, А.С. Курбонов, М.С. Пулатов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2013. -Т.56. -№11. -С.889-892.
86. Переработка боросиликатной руды с гидроксидом натрия / Д.Н. Худоёров, А.М. Баротов, А.С. Курбонов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2015. - №2(159). –С.12-15.
87. Кинетика разложения обожжённой исходной борсодержащей руды с гидроксидом натрия / Д.Н. Худоёров, А.М. Баротов, А.С. Курбонов [и

- др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -2015. -№2(159). –С.55-58.
88. Маматов, Э.Д. Разложение данбуритов щёлочью (NaOH) / Э.Д. Маматов, Д.Н. Худоёров, У.М. Мирсаидов // Материалы семинаров «2011 год - Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». - Душанбе, 2011. -С.57-61.
89. Худоёров, Д.Н. Щелочная обработка данбурита месторождения Ак-Архар / Д.Н. Худоёров, Э.Д. Маматов // V Международная научно-практическая конференция «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». -Ч.2. -Душанбе, 2011. -С.140-142.
90. Худоёров, Д.Н. Щелочная переработка борсодержащих руд Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Д.Н. Худоёров. – Душанбе, 2015. – 22 с.
91. Ткачѳв, К.В. Технология неорганических соединений бора / К.В. Ткачѳв, Ю.С. Плышевский. – Л.: Химия, 1983. – 208 с.
92. Фурман, А.А. Неорганические хлориды / А.А. Фурман. - М.: Химия, 1980. - 416 с.
93. Фурман, А.А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие вещества / А.А. Фурман. – М: Химия, 1976. - 86 с.
94. Гудима, Н.В. Краткий справочник по металлургии цветных металлов / Н.В. Гудима, Я.П. Шейн. – М., 1975.
95. Морозов, И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов / И.С. Морозов. – М., 1966.
96. Назаров, Ш.Б. Исследование селективных методов разложения высококремнистых алюминиевых руд минеральными кислотами: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Душанбе, 2003. – 53 с.
97. Самихов, Ш.Р. Применение хлоридовозгонки для золотых мышьякосодержащих концентратов месторождений «Тарор» и «Чоре» (Таджики-

- стан) / Ш.Р. Самихов, З.А. Зинченко, Ю.Б. Азизкулов // Золотодобыча. - 2011. - №149.
98. Зинченко, З.А. Комбинированная технология переработки золотосодержащей руды месторождения Чоре / З.А. Зинченко, Ш.Р. Самихов // Горный журнал. - 2006. - №6. - С.99-100.
99. Зинченко, З.А. Переработка упорных золотосодержащих руд Таджикистана / З.А. Зинченко, Ш.Р. Самихов // Горный журнал. - 2011. - №4. - С.97-98.
100. Самихов, Ш.Р. Изучение процесса хлоридовозгонки золото-, медь- и мышьяксодержащих флотационных концентратов / Ш.Р. Самихов, З.А. Зинченко, Б.А. Бобохонов // Горный журнал. - 2011. - №11. - С.59-61.
101. Самихов, Ш.Р. Применение хлоридовозгонки для золотомышьяксодержащих концентратов месторождения Чоре / Ш.Р. Самихов, З.А. Зинченко, Ю.Б. Азизкулов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2010. – №4(141). – С.72-77.
102. Самихов, Ш.Р. Исследование влияния хлоринаторов на процесс хлоридовозгонки золото-, медно-, мышьяксодержащих концентратов месторождения Тарор / Ш.Р. Самихов, З.А. Зинченко, Ю.Б. Азизкулов // Вестник Таджикского национального университета. – 2012. - №1/1(77). – С.152-156.
103. Маматов, Э.Д. Спекание боросиликатной руды АК-Архарского месторождения с нитратом натрия / Э.Д. Маматов, М.М. Тагоев, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2015. – Т.58. - №3. – С.232-234.
104. Кинетика процесса спекания обожжённой исходной боросиликатной руды в присутствии с NaOH / А.С. Курбонов, Ф.А. Назаров, З.Т. Якубов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. – №9. – С.443-446.
105. Спекательный способ переработки концентрата борсодержащей руды Таджикистана в присутствии с NaOH / Ф.А. Назаров, А.С. Курбонов,

- Дж.Д. Джураев [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2016. – №3. –С.84-86.
106. Переработка боросиликатной руды методом спекания / Ф.А. Назаров, А.С. Курбонов, А.М. Баротов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. -Т.60. – №7-8. –С.329-332.
107. Яковлев, П.Я. О методах определения бора в сталях и сплавах / П.Я. Яковлев, Г.В. Козина / Заводская лаборатория. – 1963. –Т.28. -№8. – С.920-922.
108. Немодорук, А.А. Аналитическая химия бора / А.А. Немодорук, З.К. Карапова. – М.: Наука, 1964. – 283 с.
109. Васильева, М.Г. Анализ бора и его соединений / М.Г. Васильева, В.М.ладынина, Н.А. Махарапшвили. – М.: Атомиздат, 1965. – 268 с.
110. Gast, J. Determination of the Alkalinity and Borate Concentration of Sea Water / J. Gast., T. Tompson // J. Anal. Chem. – 1958. –V.30. –P.1549.