

На правах рукописи



УДК 546.621

КУРБОНОВ Амиршо Сохибназарович

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ
БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД КИСЛОТНЫМИ И СПЕКАТЕЛЬНЫМИ
МЕТОДАМИ**

05.17.01 – технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
доктора химических наук

Душанбе - 2019

Работа выполнена в лаборатории «Переработки минерального сырья и отходов» Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан.

Научный консультант: Доктор химических наук, профессор, академик академии наук РТ, главный научный сотрудник Агентства по ядерной и радиационной безопасности АН Республики Таджикистан
Мирсаидов Ульмас Мирсаидович

Официальные оппоненты: Доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Агентства по ядерной и радиационной безопасности АН Республики Таджикистан
Назаров Холмурод Марипович
Доктор технических наук, профессор кафедры «Вычислительной математики и механики» Таджикского национального университета
Шерматов Нурмахмад
Доктор технических наук, доцент кафедры «Прикладной химии» Таджикского национального университета
Рузиев Джура Рахимназарович

Ведущая организация: Кафедра «Общей и неорганической химии» Таджикского технического университета им. акад. М.С.Осими

Защита состоится 15 мая 2019 года в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 6D.KOA-007 при Институте химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, Республика Таджикистан г.Душанбе, ул. Айни 299/2, E-mail: z.r.obidov@rambler.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан www.chemistry.tj

Автореферат разослан «__» _____ 2019г.

Учёный секретарь

диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент

Обидов З.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Бор и борные соединения используются в различных отраслях промышленности, сельского хозяйства и медицины. Учитывая, что в Таджикистане на Памире имеются крупные месторождения борного сырья - боросиликатные руды, содержащие более 10% B_2O_3 , по содержанию бора данные месторождения являются уникальными, поэтому 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 с целью разработки технологических основ переработки сырья.

Учитывая, что месторождение Ак-Архар на Памире предложено для подготовки к промышленному освоению, целесообразны различные подходы к переработке борного сырья – кислотные, спекательные и хлорные методы.

В районе месторождения проведена геологическая съёмка, осуществлена топографо-маркшейдерская привязка выработок, изучены условия залегания, вещественный состав, морфология рудных залегающих и т.д. Выделен и откартирован объём технолого-минералогических разновидностей руд.

Для месторождения разработана суспензионно-магнитно-флотационная схема для получения концентрата. При освоении месторождения началось решение вопросов водо-, электроснабжения и др.

При постанове НИР по борной технологии особое внимание уделено разработке и освоению безотходных технологий, которые занимают особое место и чрезвычайно важны для предприятий различных отраслей промышленности – металлургической, химической, горно-химической.

В созданной лаборатории Института химии им.В.И.Никитина 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 и актуальной.

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 частично кислотный метод (HNO_3 и CH_3COOH) и спекательный способ получения борных продуктов.

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

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, борного стекла и др.

Целью настоящей работы является изучение процессов, протекающих при разложении боратных руд с реагентами - азотной и уксусной кислотами, разработка основ разложения боросиликатного сырья спекательным способом с участием реагентов – щёлочи и хлоридов кальция, натрия. Поиск наиболее рациональных параметров для разложения, изучение

кинетики протекающих процессов разложения, разработка технологических основ комплексной переработки боратных руд.

Основными задачами исследования являются:

- исследование химического и минералогического составов боросиликатного сырья - руд месторождения Ак-Архар Республики Таджикистан;
- исследование разложения боратного сырья азотной и уксусной кислотами;
- изучение процесса обжига боратных руд высокой температурой;
- исследование влияния обжига на спекание боратных руд с применением натрий- и кальцийсодержащих реагентов;
- исследование кинетических процессов, протекающих при разложении боратных руд кислотным методом и спеканием с NaOH, NaCl и CaCl₂, а также при обработке полученных спёков с NaCl, CaCl₂ кислотными методами;
- разработка технологических основ по переработке боратных руд уксусной и азотной кислотами;
- разработка принципиальной технологической схемы переработки боратных руд спеканием с NaOH;
- разработка технологических схем переработки боратных руд спеканием с хлоридами кальция и натрия с дальнейшей обработкой полученного спёка соляной кислотой.

Научная новизна работы.

Исследована переработка боросиликатного сырья с участием реагентов - азотной и уксусной кислот, и спекание с NaOH, а также с хлоридами кальция и натрия, раскрыты механизмы, происходящие при разложении указанных руд, полученные результаты подтверждены химическими и физико-химическими методами анализа. Разработана технологическая схема по переработке борсодержащих руд с использованием различных реагентов.

Практическая значимость работы.

Результаты, полученные в настоящей диссертационной работе, возможно использовать при получении различных полезных продуктов из боросиликатного сырья, при разработке технологических основ комплексной переработки боратных руд, в стекольной промышленности при получении борного стекла (Акт испытаний от 15.09.2018), в сельском хозяйстве при получении комплексных удобрений, в состав которых также включён бор (Акт испытаний от 25.11.2018 г.).

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты химических, физико-химических, минералогических исследований боратных руд и продуктов их разложения с NaOH, уксусной и азотной кислотами, также с хлоридами кальция и натрия с применением таких методов исследования, как ДТА и РФА;

- результаты кислотного и спекательного методов разложения боратной руды (исходной и предварительно обожжённой) с уксусной и азотной кислотами, NaOH, также с хлоридами кальция и натрия;

- оптимальные параметры, найденные для процесса кислотного разложения и спекательного метода (температурный режим, время протекания процесса и соотношение реагентов);

- результаты изучения кинетики протекающих процессов при разложении боратных руд методами кислотного разложения и спекания с натрий- и кальцийсодержащими реагентами;

- предложенная технологическая схема по переработке борсодержащих руд методами кислотного разложения и спекания с натрий- и кальцийсодержащими реагентами.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 57 работ, в том числе 38 статей в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан, а также в материалах 10 международных и республиканских конференций. Получен 1 Малый патент Республики Таджикистан и опубликована 1 монография.

Апробация работы.

Основные результаты работы обсуждались на: республиканской научно-практической конференции «Материалы VI Нумановских чтений» (Душанбе, 2009); республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, 2009); республиканской научно-практической конференции «Горные, геологические, экологические аспекты и развития горнорудной промышленности в XXI веке» (Душанбе, 2010); республиканской научно-практической конференции «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ» (Душанбе, 2011); республиканской конференции «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов» (Душанбе, 2011); республиканской научно-практической конференции «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан» (Душанбе, 2015); республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан» (Душанбе, 2016); IV Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, Таджикский технический университет, 2010); Международной научно-практической конференции «Бъдещето въпроси от света на науката» (Болгария, София, 2011); VII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, Таджикский технический университет, 2016).

Объём диссертации. Диссертационная работа состоит из 4 глав, введения, литературного обзора, методики эксперимента и химического анализа, представляет собой рукопись, изложенную на 235 страницах

компьютерного набора, и включает 26 таблиц, 102 рисунков, а также список литературы из 146 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** отражена актуальность проблемы отрасли и практическая значимость выбранной темы исследования.

В **первой главе** диссертации приводится краткий обзор по переработке боросиликатных руд. Освещены вопросы хлорной переработки борного сырья, низко- и высокотемпературные методы хлорирования боросиликатных руд. Соляно- и сернокислотное разложение борного сырья, кинетика кислотного разложения исходного боросиликатного сырья и его концентрата, технологические основы переработки руды минеральными кислотами.

В литературном обзоре также обобщены некоторые спекательные способы переработки борного сырья, обсуждено применение борных соединений в отраслях промышленности и сельского хозяйства.

Во **второй главе** приведены методики проведения химических и физико-химических анализов, геологические характеристики и химико-минералогические составы борсодержащих руд, приведены результаты термодинамических оценок разложения боросиликатных руд азотной и уксусной кислотами, NaOH, спеканием боросиликатных руд с NaOH и хлоридом кальция, выполнены стехиометрические расчёты указанных кислоты и реагентов при разложении исходного сырья и его концентрата.

В **третьей главе** обобщены результаты исследования по азотнокислотному разложению исходных и обожжённых боросиликатных руд, приведена кинетика азотнокислотного разложения обожжённого боросиликатного сырья месторождения Ак-Архар, разработана принципиальная технологическая схема переработки борного сырья азотнокислотным методом. Также приводятся результаты разложения боросиликатных руд и их концентратов и предварительно обожжённых концентратов уксусной кислотой. Изучена кинетика уксуснокислотного разложения обожжённой исходной борсодержащей руды и кинетика уксуснокислотного разложения обожжённого борсодержащего концентрата. Разработана принципиальная технологическая схема переработки борсодержащих руд уксусной кислотой.

В **четвёртой главе** изучены спекательные способы переработки боросиликатных руд. Рассмотрено спекание исходных и обожжённых боросиликатных руд с NaOH. Также спекательный способ переработки концентрата и обожжённого концентрата борсодержащей руды в присутствии гидроксида натрия. Изучена кинетика процесса спекания обожжённой исходной боросиликатной руды в присутствии NaOH, а также кинетика спекания обожжённого боросиликатного концентрата с NaOH.

Разработана принципиальная технологическая схема переработки борного сырья спекательным способом с NaOH.

Изучен спекательный способ переработки боросиликатных руд Таджикистана хлорсодержащими реагентами, в частности, переработка исходной боросиликатной руды и её концентрата методом спекания с CaCl₂, переработка исходной боросиликатной руды и её концентрата методом спекания с NaCl. Изучена кинетика процесса солянокислотного разложения спека исходной боросиликатной руды и её концентрата с хлоридами кальция и натрия. Разработаны принципиальные технологические схемы переработки боросиликатных руд методом спекания с CaCl₂ и хлоридом натрия.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД, МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, АНАЛИЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ РУДЫ

В процессе исследования изучены химический состав и содержание минералов исходных боросиликатных руд и их концентратов Ак-Архарского месторождения Таджикистана, результаты приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Химический состав борной руды Ак-Архарского месторождения и её концентрата

| Наименование | 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 | Ппп |
| 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 | 17.1 | 46.8 | 2.45 | 2.67 | 1.68 | 23.6 | 0.86 | 0.17 | 0.33 | 0.11 | 0.05 | 0.12 | 4.06 |

Таблица 2 - Содержание минералов в составе борсодержащих руд

| № | Наименование минералов | Содержание минералов в составе руды (мас%) |
|----|------------------------|--|
| 1. | Данбурит | 20 |
| 2. | Датолит | 10 |
| 3. | Гранат | 29 |
| 4. | Пироксены | 10 |
| 5. | Кварц | 17 |
| 6. | Кальцит | 7 |

Проведён рентгенофазовый анализ исходной боратной руды и её концентрата, результаты которого приведены на рисунках 1 и 2.

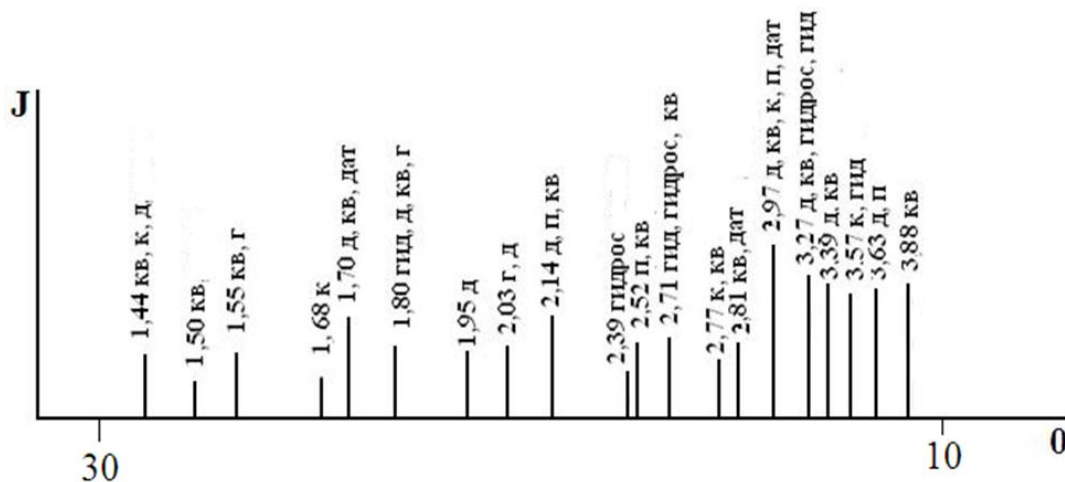


Рисунок 1 - Штрих-диаграмма исходной борсодержащей руды: гид – гидроборатит, дат - датолит, д – данбурит, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, п – пироксены, г – гидрослюда.

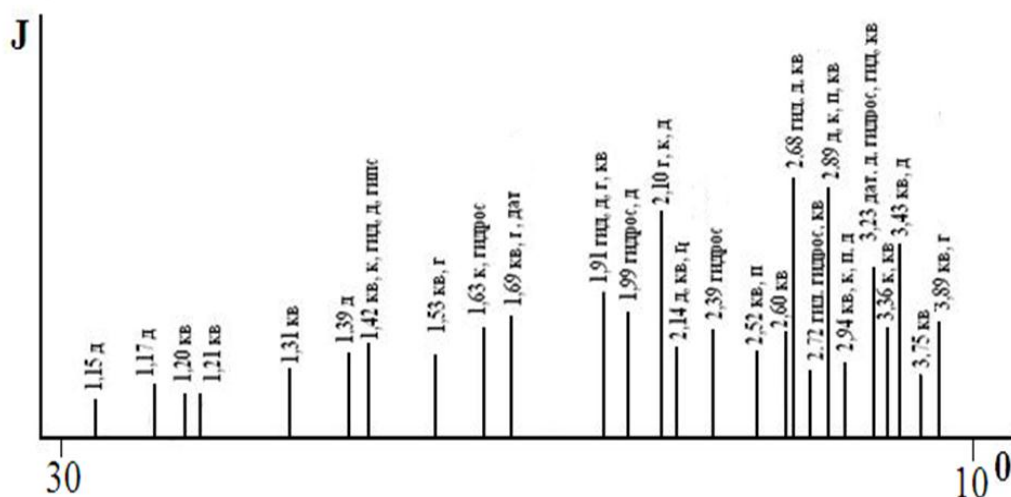


Рисунок 2 - Штрих-диаграмма борсодержащего концентрата: гид – гидроборатит, дат - датолит, д – данбурит, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, п – пироксены, гидрос – гидрослюда.

РФА показал, что главными рудообразующими минералами являются: гранат, кальцит, датолит, данбурит, кварц и др.

Также была сделана и изучена термограмма исходного и концентрата борсодержащей руды при более медленной скорости нагрева (10°C/мин), результаты которой приведены на рисунках 3 и 4.

На термограммах образцов боросиликатных руд отмечены эндоэффекты при 860, 950 и 1020°C, которые соответствуют фазовым превращениям и расплавлению руды.

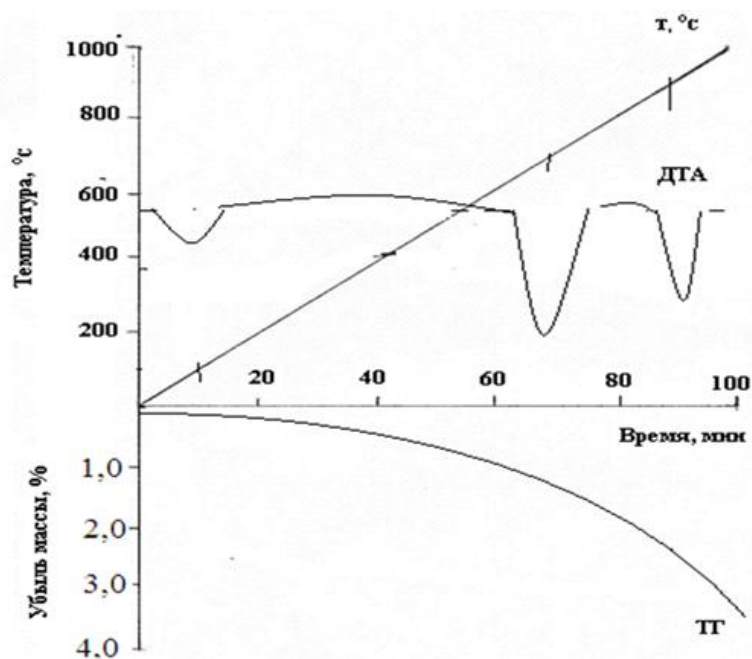


Рисунок 3 - Дериватограмма исходной борсодержащей руды (данбурита).

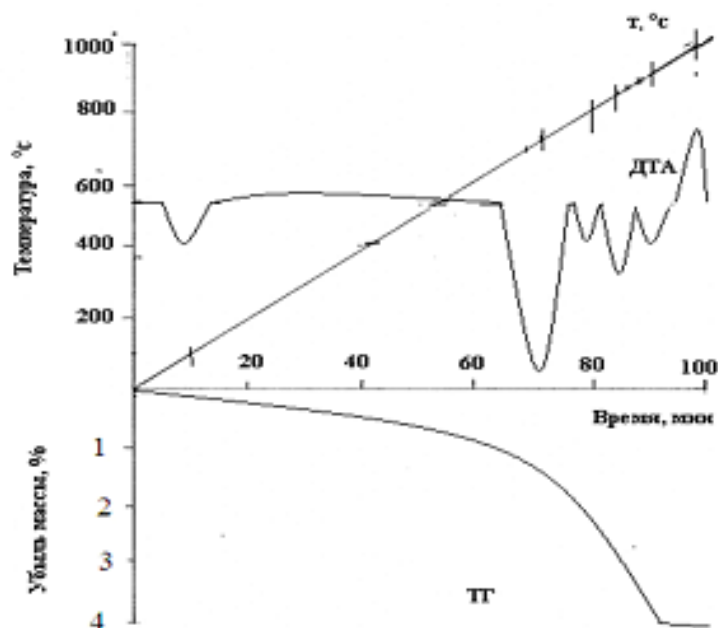


Рисунок 4 - Дериватограмма концентрата борсодержащей руды.

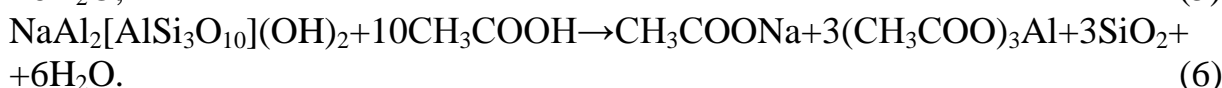
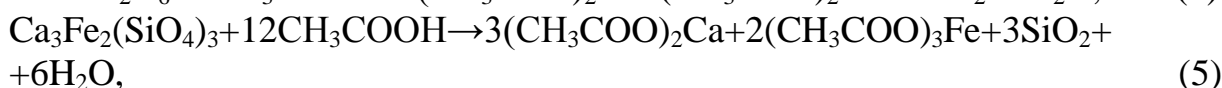
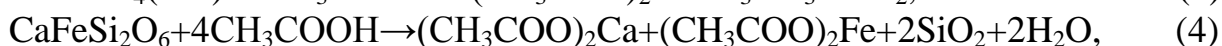
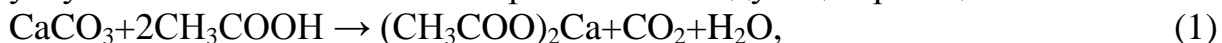
Термодинамическая оценка разложения боросиликатных руд

Для установления возможности протекания реакций оксидов, входящих в состав борного сырья, рассчитаны стандартные термодинамические величины. Возможные реакции разложения борного сырья с азотной кислотой являются предпочтительными. В данном случае рассмотрены только оксиды веществ, которые, возможно, входят в состав борных руд.

Однако боросиликатная руда содержит различные минералы бора, а также примеси пустой породы – гранат ($3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$), геденберgit ($\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$), кальцит, волластонит, поэтому при разложении протекают

сложные гетерогенные реакции, и возможно, что для некоторых минералов ΔG будет положительно.

При разложении минералов, входящих в состав борсодержащих руд, уксусной кислотой возможно протекание следующих реакций:



Как известно, основными функциями, характеризующими состояние системы, являются следующие термодинамические характеристики: энтальпия, энтропия и энергия Гиббса. Термодинамическое обоснование вышеприведённых реакций проведено с использованием следующих уравнений:

$$\Delta H_p = \sum \Delta H_{\text{кон}} - \sum \Delta H_{\text{нач}}, \quad (7)$$

$$\Delta S_p = \sum \Delta S_{\text{кон}} - \sum \Delta S_{\text{нач}}, \quad (8)$$

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p. \quad (9)$$

При расчётах использованы справочные значения стандартных термодинамических характеристик (таблица 3).

Таблица 3 - Термодинамические величины веществ

| № | Вещество | $\Delta H^0_{\text{обр}}$, кДж/моль | S^0 , Дж/моль·град |
|----|---|---|-------------------------|
| 1 | $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_{8\text{кр}}$ | -3882,75 | 154,8 |
| 2 | $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})_{\text{кр}}$ | -2465,60 | 110,0 |
| 3 | $\text{CaFeSi}_2\text{O}_{6\text{кр}}$ | -2849,30 | 166,5 |
| 4 | $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{3\text{кр}}$ | -5806,56 | 341,0 |
| 5 | $\text{NaAl}_3\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ | -5932,50 | 284,5 |
| 6 | $\text{CaCO}_{3\text{кр}}$ | -1206,83 | 91,7 |
| 7 | $\text{CO}_2_{\text{газ}}$ | -393,50 | 213,6 |
| 8 | $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ | -285,84 | 70,0 |
| 9 | $\text{SiO}_{2\text{кр}}$ | -905,40 | 43,5 |
| 10 | CH_3COOH_p | -485,64 | 87,6 |
| 11 | $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe}_p$ | -1503,27 | -46,2 |
| 12 | $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}_p$ | -1986,60 | -38,5 |
| 13 | $\text{CH}_3\text{COONa}_p$ | -726,05 | 146,5 |
| 14 | $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}_p$ | -1514,36 | 118,7 |
| 15 | $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}_p$ | -1058,38 | 44,3 |
| 16 | H_3BO_3_p | -1094,00 | 88,7 |

Наиболее благоприятный интервал температур для обработки уксусной кислотой лежит в пределах от 298 до 368 К, так как при более низких температурах скорость реакции замедляется, а при более высоких - раствор начинает закипать. Из-за небольшого интервала изменения температуры влиянием теплоёмкости на энтальпию веществ можно пренебречь.

Результаты исследования термодинамических характеристик предполагаемых реакций при уксуснокислотном разложении боросиликатных руд приведены в таблице 4.

Из таблицы 4 видно, что благоприятное сочетание термодинамических факторов имеется для реакции (1) ($\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$), которые способствуют самопроизвольному протеканию процесса. Для других реакций энтропийный фактор ($\Delta S < 0$) является доминирующим, особенно при более высоких температурах, при расчёте энергии Гиббса реакций по формуле (9).

На основе изменения энтальпии (7) и энтропии (8) реакций были рассчитаны изменения энергии Гиббса в интервале температур 298-368 К (таблицы 4 и 5) и построен график зависимости ΔG от температуры (рисунок 5).

Таблица 4 – Термодинамические характеристики рассматриваемых реакций при разложении боросиликатных руд уксусной кислотой

| № реакции | ΔH^0_{298} , кДж/моль | ΔS^0_{298} , Дж/моль·град | ΔG^0_{298} , кДж/моль |
|-----------|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| (1) | -15,59 | 135,35 | -55,9243 |
| (2) | -87,45 | -86,74 | -61,6015 |
| (3) | -76,88 | -34,26 | -66,6705 |
| (4) | -163,36 | -126,96 | -125,526 |
| (5) | -346,62 | -578,18 | -174,322 |
| (6) | -328,19 | -579,11 | -155,615 |

Таблица 5 - Изменения энергии Гиббса (ΔG^0_T , кДж/моль) при различных температурах при разложении боросиликатных руд уксусной кислотой

| № 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) | -55,92 | -57,27 | -58,63 | -59,98 | -61,33 | -62,69 | -64,04 | -65,39 |
| (2.2) | -61,60 | -60,73 | -59,86 | -58,99 | -58,13 | -57,26 | -56,39 | -55,52 |
| (2.3) | -66,67 | -66,32 | -65,98 | -65,64 | -65,30 | -64,95 | -64,61 | -64,27 |
| (2.4) | -125,52 | -124,25 | -122,98 | -121,71 | -120,44 | -119,17 | -117,9 | -116,63 |
| (2.5) | -174,32 | -168,54 | -162,75 | -156,97 | -151,19 | -145,41 | -139,63 | -133,85 |
| (2.6) | -155,61 | -149,82 | -144,03 | -138,24 | -132,45 | -126,66 | -120,86 | -115,07 |

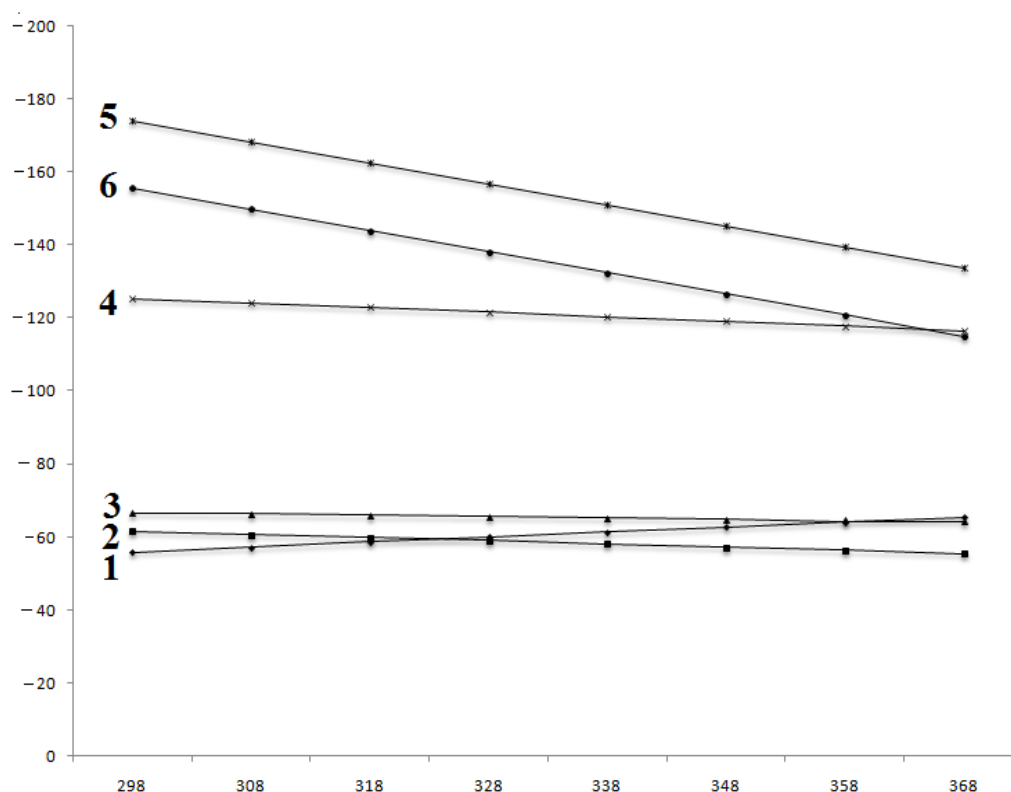


Рисунок 5 - Зависимости ΔG реакций от температуры (1 - кальцит, 2 - данбурит, 3 - датолит, 4 - пироксены, 5 - гранат, 6 – гидрослюда).

Как видно из таблицы 5 и рисунка 5, первая реакция, которая протекает с увеличением энтальпии ($\Delta S > 0$) и повышением температуры, приводит к увеличению отрицательного значения энергии Гиббса, что благоприятствует протеканию процесса. Для остальных реакций, которые протекают с уменьшением энтропии, с повышением температуры отрицательные значения ΔG снижаются. Следовательно, в этом случае высокотемпературный режим препятствует протеканию процесса. При более высоких температурах ΔG приобретает положительное значение. Но в данных системах процессы разложения происходят при не очень высоких температурах и изменения энергии Гиббса незначительны. Поэтому имеется термодинамическая возможность протекания всех рассмотренных реакций.

В диссертации приведены термодинамические характеристики процесса разложения борного сырья спеканием с NaOH , CaCl_2 , NaCl , а также стехиометрические расчёты используемых реагентов при разложении боросиликатных руд.

КИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД

Азотнокислотное разложение боросиликатных руд

Изучено разложение исходной борной руды и обожжённой руды азотной кислотой.

На рисунке 6 приведены результаты разложения предварительно обожжённой боросиликатной руды азотной кислотой.

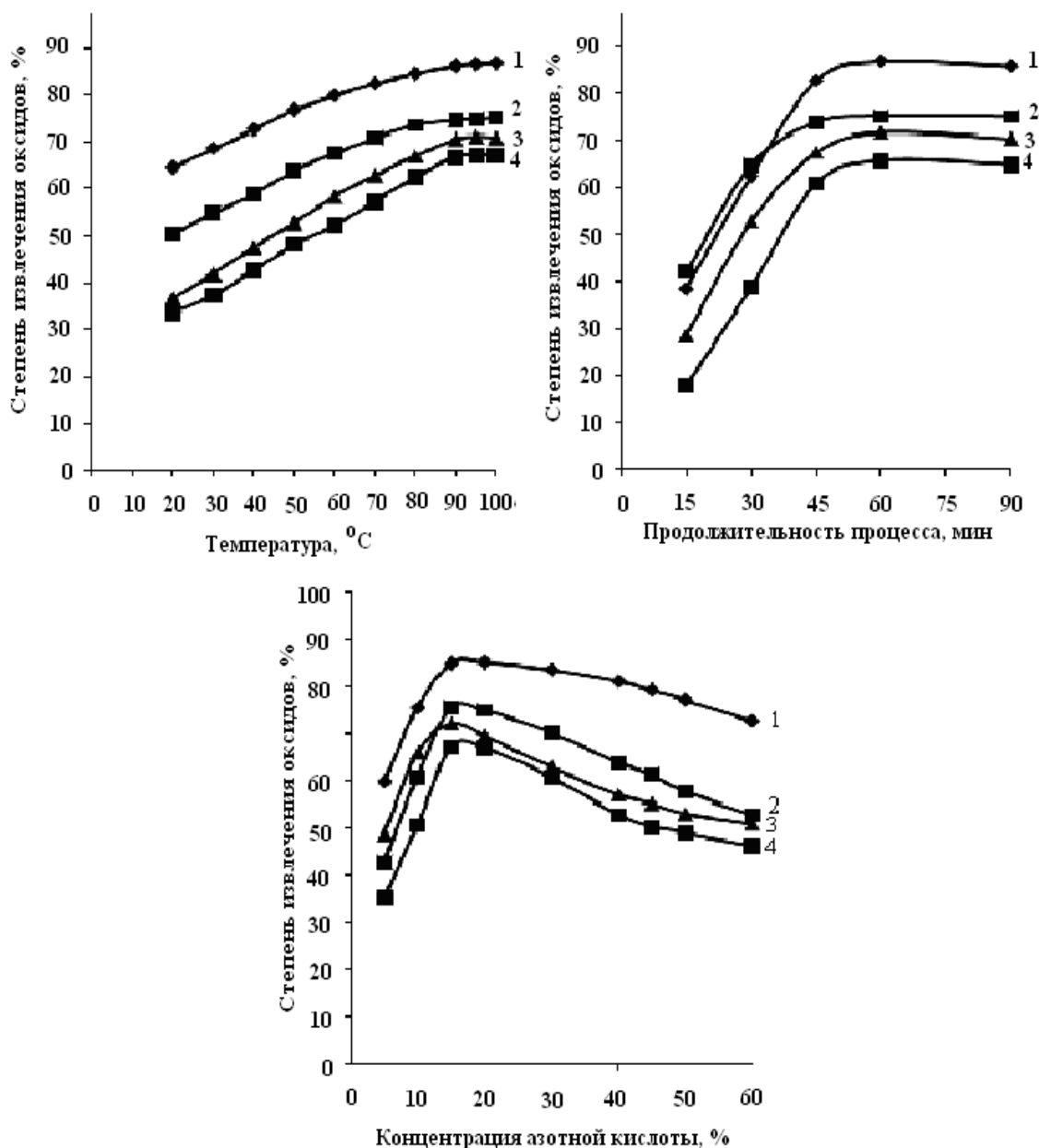


Рисунок 6 - Зависимости степени извлечения оксидов из состава исходного обожжённого борного сырья от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HNO₃ (размер частиц <0.1 мм; температура – 95°C; продолжительность процесса – 60 мин; C_{HNO₃} – 20 мас%). 1 – Fe₂O₃; 2 – V₂O₃; 3 – CaO; 4 - Al₂O₃.

Степень извлечения оксидов V₂O₃, Al₂O₃, Fe₂O₃ и CaO с повышением температуры до 95°C достигает максимального значения, составляя при этом (в мас%): V₂O₃ – 75, 4; Fe₂O₃ – 86,7; Al₂O₃ – 68,9 и CaO – 72,5.

Зависимость степени извлечения компонентов при вскрытии борного сырья от продолжительности процесса изучена при 95°C и концентрации кислоты – 15% (рисунок 6б). При увеличении времени кислотной обработки сырья от 30 до 60 мин степень извлечения всех компонентов увеличивается

и достигает максимального значения (в %): V_2O_3 – 75,7; Fe_2O_3 – 86,4; Al_2O_3 – 65,7 и CaO – 71,8.

Для разложения борсодержащего сырья большую роль играют влияние концентрации азотной кислоты и ее дозирование (рис.6в). С ростом концентрации азотной кислоты до 5-15% степень извлечения оксидов возрастает, составляя (в %): V_2O_3 – 42,8-76,1; Fe_2O_3 – 59,8-86,7; Al_2O_3 – 35,1-68,2 и CaO – 48,6-71,7.

По результатам азотнокислотного разложения обожжённого борного сырья рекомендованы следующие условия: длительность термической обработки – 50-60 мин; температура термообработки – 950-980°C; продолжительность кислотного разложения – 60 мин; температура - 95°C; концентрация азотной кислоты - 15-20 мас%; размер частиц данбурита - 0.1 мм; дозирование азотной кислоты – 140% от стехиометрического количества.

Азотнокислотное разложение концентрата боросиликатных руд

Изучено разложение концентрата и обожжённого концентрата боросиликатной руды азотной кислотой. Результаты исследования азотнокислотного разложения обожжённого концентрата боросиликатной руды приведены на рисунке 7.

Изучено влияние температуры на ход реакции от 20 до 100°C (рисунок 7а). Руду обрабатывали 12-15% азотной кислоты в течение 1 ч. С ростом температуры степень извлечения компонентов в раствор возрастает, и при 95°C составляет (в %): V_2O_3 – 94,6; Fe_2O_3 – 98,6; Al_2O_3 - 83,5 и CaO – 90,4.

Изучение зависимости степени извлечения компонентов при разложении обожжённого концентрата боросиликатной руды от продолжительности процесса при 95°C и 12-15% азотной кислотой показало (рисунок 7б), что уже при продолжительности процесса от 30 до 60 мин степень извлечения всех компонентов увеличивается и достигает максимального значения (в %): V_2O_3 – 93,9; Al_2O_3 - 84,1; Fe_2O_3 – 98,2 и CaO – 91,2. Дальнейшее увеличение длительности процесса не привело к увеличению степени разложения оксидов.

Результаты исследования влияния концентрации азотной кислоты и ее дозировки показывают, что увеличение концентрации существенно изменяет степень вскрытия руды. Выявлено, что оптимальной концентрацией кислоты, вводимой в реакционную массу, является ~15%, при этом степень извлечения достигает максимальных значений (в %): V_2O_3 – 90,8; Al_2O_3 - 83,6; Fe_2O_3 – 96,5 и CaO – 89,2 (рисунок 7в).

Рекомендованы следующие оптимальные условия разложения обожжённого борного концентрата: продолжительность кислотной обработки – 60 мин; продолжительность обжига – 60 мин; температура обжига – 950-980°C; температура разложения – 95°C; дозировка азотной кислоты - 100-140% от стехиометрического количества и концентрация кислоты – 12-15 мас%.

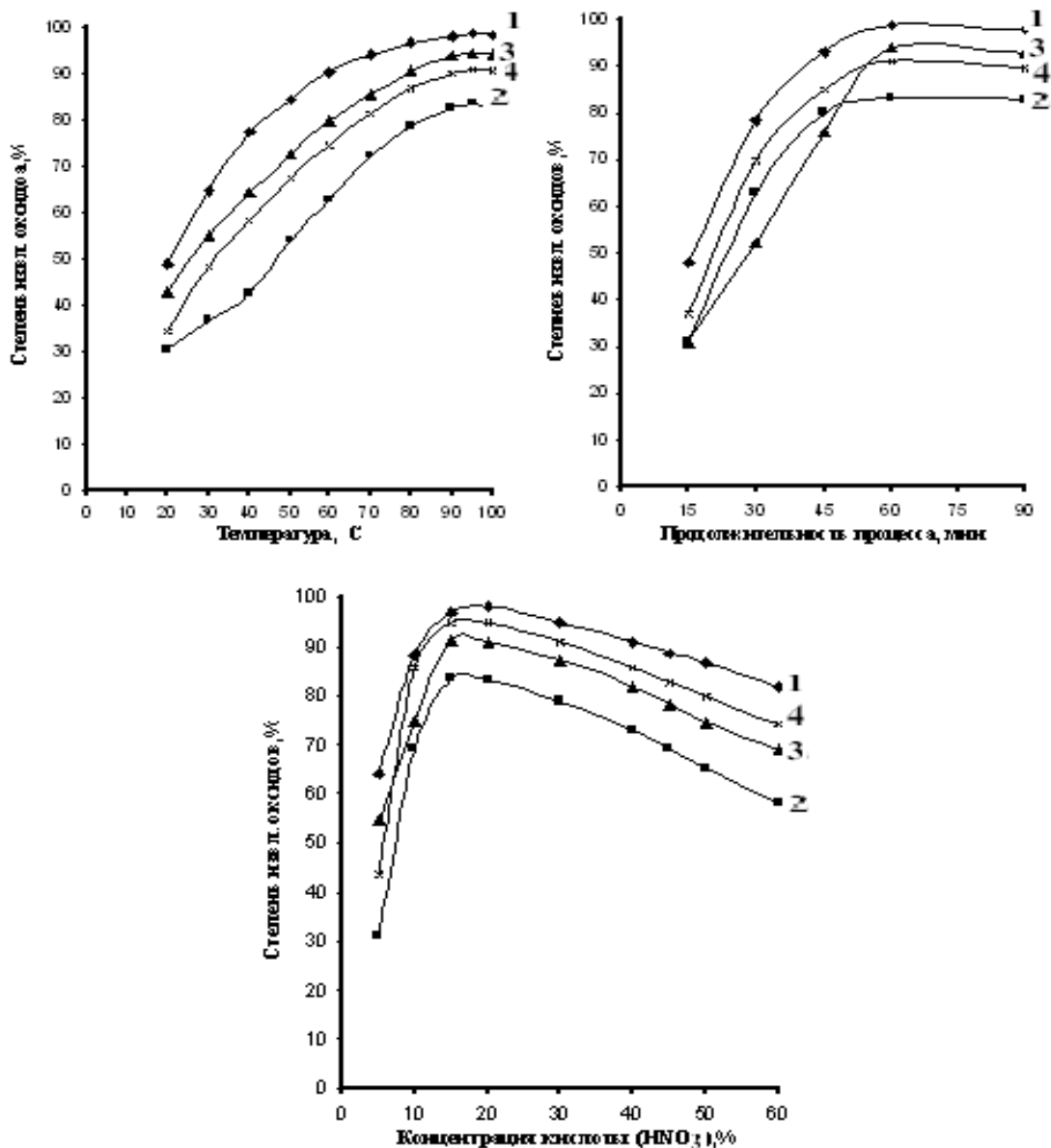


Рисунок 7 - Зависимости степени извлечения оксидов из состава обожжённого концентрата боросиликатной руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HNO₃ (размер частиц <0.1 мм; температура – 95°C; продолжительность процесса – 60 мин; C_{HNO₃} – 15 мас%). 1 – Fe₂O₃; 2 – CaO; 3 – B₂O₃; 4 – Al₂O₃.

Изучена кинетика азотнокислотного разложения концентрата боросиликатной руды. Вычислена экспериментальная энергия активации, равная 14,83 кДж/моль, которая свидетельствует, что процесс протекает в смешанной области.

Разработана принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из данбурита месторождения Ак-Архар азотнокислотным способом (рисунок 8), где предлагается до начала кислотного разложения данбуриты обжигать при температуре 950-980°C в течение 60 мин. После термической обработки данбуриты измельчали до размера частиц 0,1-0,3 мм и выщелачивали 15-20% азотной кислотой.

Борную кислоту из раствора выкристаллизовывали, фильтровали и сушили. Предлагается также отделение нитратов алюминия, железа и кальция. Твёрдый остаток состоит из оксида кремния и оксида кальция и неразложившихся частей других минералов, которые можно использовать, как сырьё в промышленности строительных материалов.

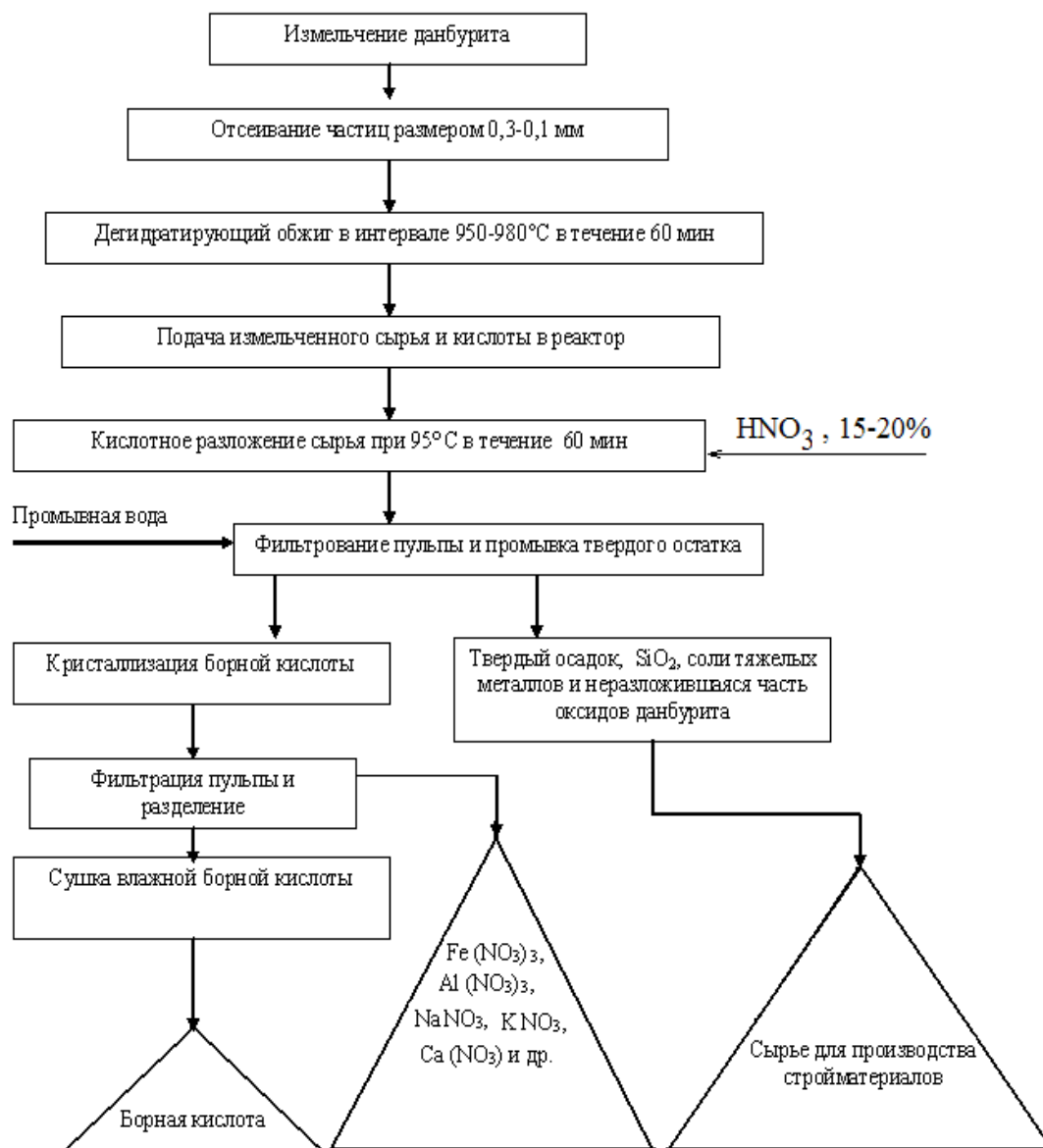


Рисунок 8 - Принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из исходного данбурита и данбуритового концентрата азотнокислотным способом.

Разложение боратных руд уксусной кислотой

Изучено разложение исходной и обожжённой боросиликатной руды уксусной кислотой.

На рисунке 9 приведены результаты разложения обожжённой боросиликатной руды уксусной кислотой.

По результатам проведённых исследований по уксуснокислотному разложению предварительно обожжённой борсодержащей руды можно

рекомендовать следующие условия: продолжительность процесса кислотного разложения – 60 мин; продолжительность обжига – 60 мин; температура обжига – 950-980°C; температура разложения кислотного разложения – 90°C; стехиометрическое количество уксусной кислоты - 140-150% и концентрация кислоты – 15-20 мас%.

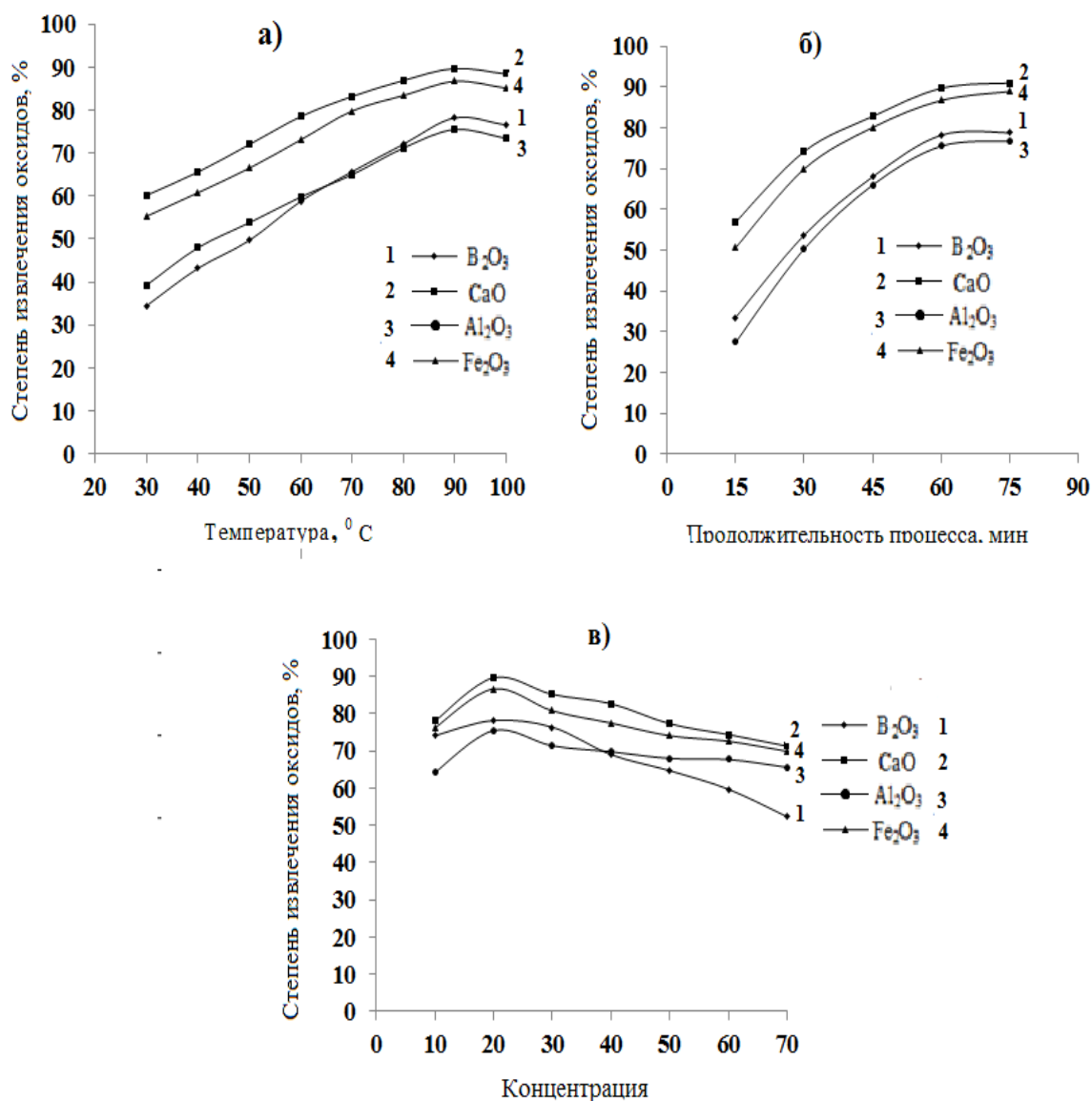


Рисунок 9 - Зависимости степени извлечения оксидов B₂O₃, Fe₂O₃, Al₂O₃ и CaO из состава обожжённой борсодержащей руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации СН₃СООН (размер частиц < 0.1 мм; температура – 90°C; продолжительность процесса – 60 мин).

При уксуснокислотном разложении борного сырья борсодержащая руда химически обогащается, балластные примеси выводятся из технологического цикла, с извлечением в раствор полезных компонентов.

Исследуя результаты химического анализа, выявлено, что при уксуснокислотном разложении степень извлечения оксидов Fe₂O₃, B₂O₃ и CaO достигает максимальных значений. Результаты химических анализов были подтверждены исследованием штрих-диаграммы остатка

борсодержащей руды после проведения уксуснокислотного разложения (рисунок 10).

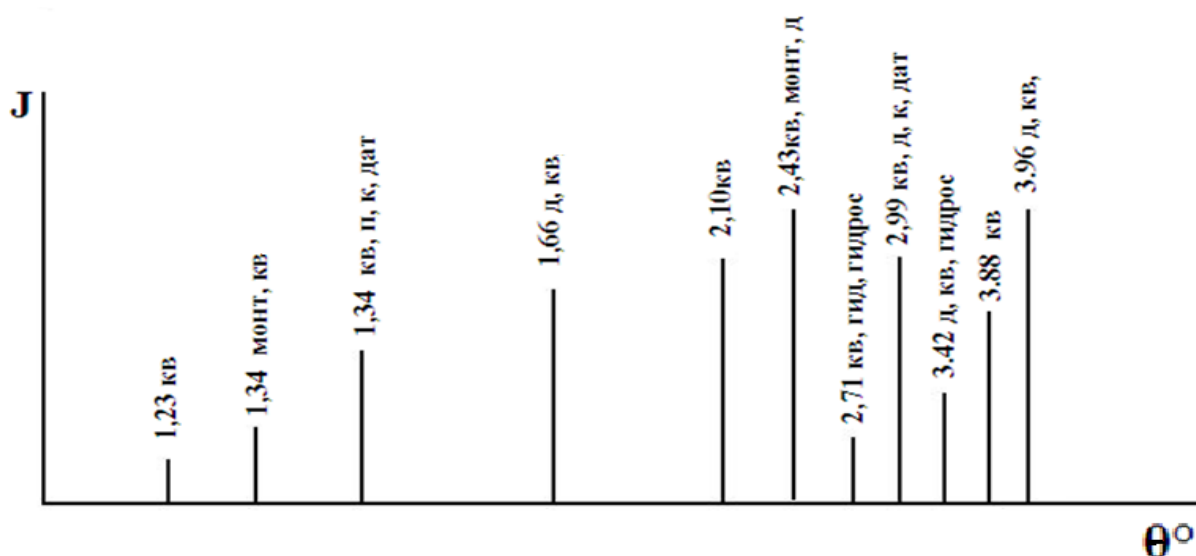


Рисунок 10 - Штрих-диаграмма остатка после уксуснокислотного разложения исходной обожженной боросиликатной руды: кв – кварц, д - данбурит, дат – датолит, к - кальцит, п - пироксен, гид - гидроборацит, гидрос – гидрослюда, м –монтмориллонит.

Разложение концентрата борсодержащей руды уксусной кислотой

Изучено разложение концентрата и обожжённого концентрата борной руды уксусной кислотой.

На рисунке 11 приведены зависимости степени извлечения полезных компонентов от различных параметров процесса.

По результатам проведённых исследований по уксуснокислотному разложению предварительно обожжённого концентрата борсодержащей руды можно рекомендовать следующие условия: продолжительность процесса – 45 мин; продолжительность обжига – 60 мин; температура обжига – 950-980°C; температура разложения – 100°C; стехиометрическое количество уксусной кислоты - 140-150% и концентрация кислоты – 15-20 мас%. Достоверность результатов химических анализов подтверждает штрих-диаграмма остатка борсодержащего концентрата после уксуснокислотного разложения, приведённая на рисунке 12, из которой видно, что пики, относящиеся к железосодержащим минералам: гранату и пироксену, а также к данбуриту, исчезают, а пики, подтверждающие наличие кварца, наоборот увеличиваются. В раствор переходят бор- и железосодержащие минералы – гранат, пироксены, гидроборацит и данбурит.

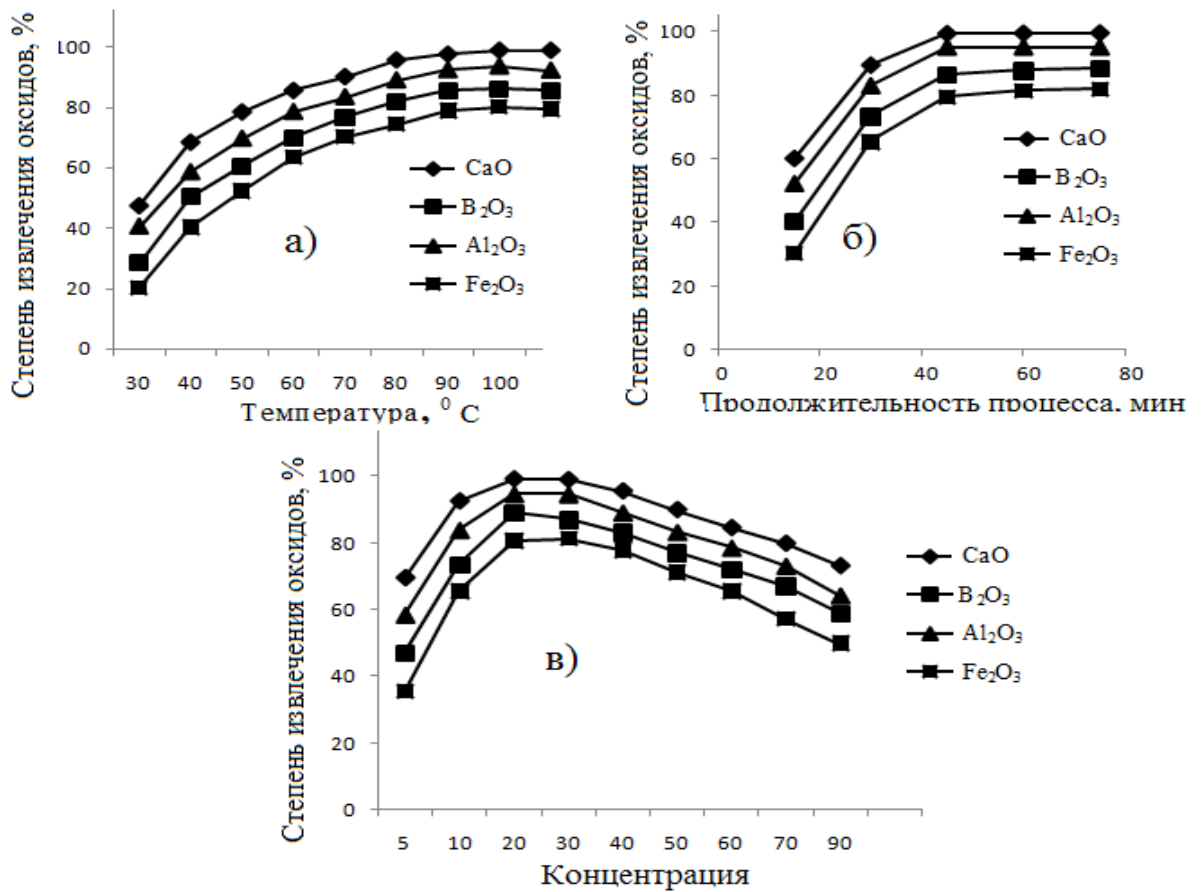


Рисунок 11 - Зависимости степени извлечения оксидов B₂O₃, Fe₂O₃, Al₂O₃ и CaO из состава обожжённого концентрата борсодержащей руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации СН₃СООН (размер частиц < 0.1 мм; температура – 100°С; продолжительность процесса – 45 мин).

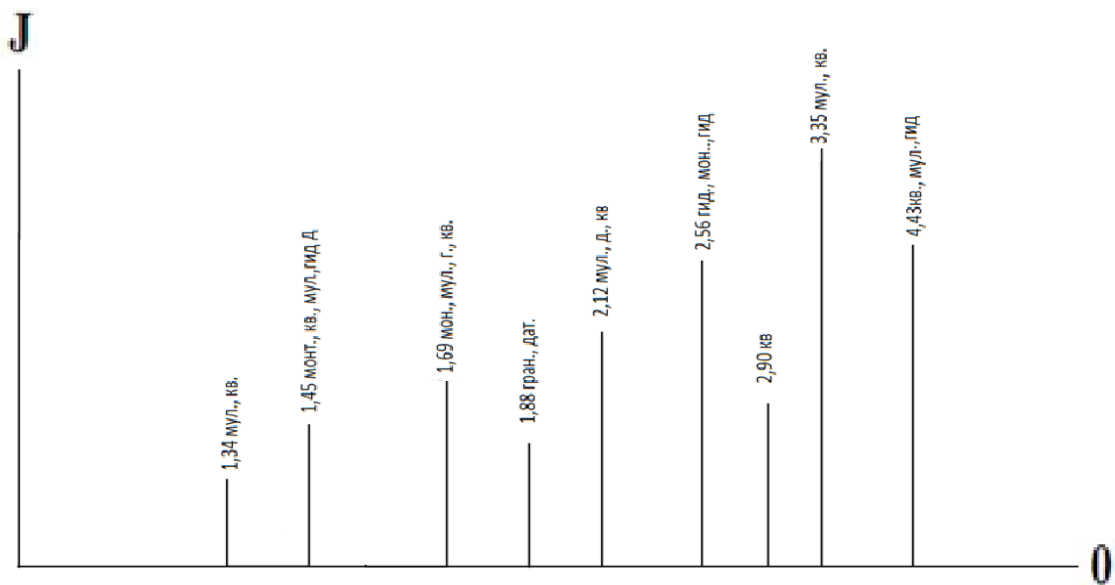


Рисунок 12 - Штрих-диаграмма остатка борсодержащего концентрата после уксуснокислотного разложения: кв – кварц, д – данбурит, дат – датолит, к – кальцит, гидрос – гидрослюда, монт - монтмориллонит, мул - муллит.

Изучена кинетика уксуснокислотного разложения обожжённой руды и обожжённого концентрата.

На рисунке 13 приведены зависимости степени разложения оксида бора от времени (рисунок 13а) и $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (рисунок 13б) при уксуснокислотном разложении концентрата борсодержащей руды.

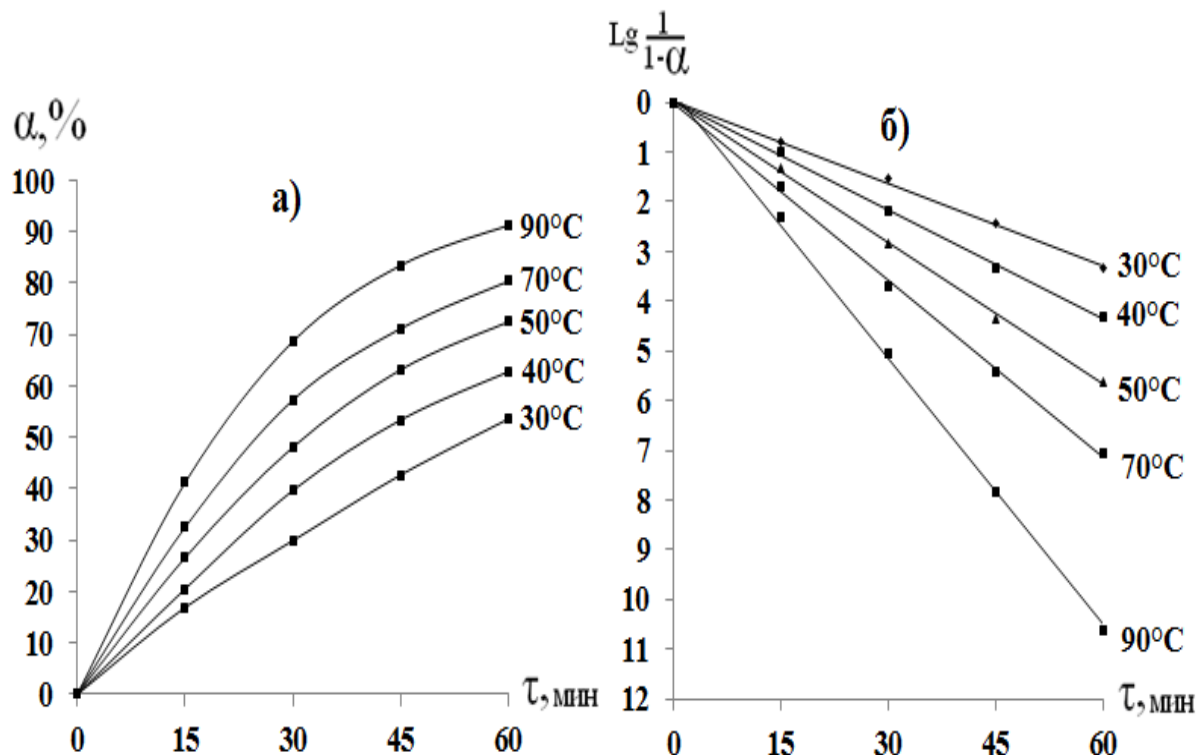


Рисунок 13 - Зависимость степени разложения (α) оксида бора от времени (а) и $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (б) при уксуснокислотном разложении концентрата борсодержащей руды.

Характер кинетических кривых (рисунок 13а) разложения указывает на то, что в течение 60 мин при температуре 90°C степень извлечения B_2O_3 достигает 90.1%.

Константы скорости разложения обожжённого концентрата борсодержащей руды рассчитывали с учетом того, что реакция разложения отвечает уравнению первого порядка.

Из графика зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (рисунок 13б) видно, что экспериментальные точки при различных температурах удовлетворительно укладываются на прямую линию и имеют отрицательный наклон.

Энергию активации определяли построением графика зависимости $\lg k$ от $(1/T \cdot 10^3)$, при этом получена прямая линия (рисунок 14).

Как видно из рисунка 14, точки удовлетворительно укладываются на прямую линию Аррениуса, по наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации, равная 18,36 кДж/моль. Численное значение энергии активации и зависимость скорости реакции от размера частиц и продолжительности процесса при уксуснокислотном разложении

обожжённого концентрата борсодержащей руды свидетельствуют о её протекании в диффузионной области.

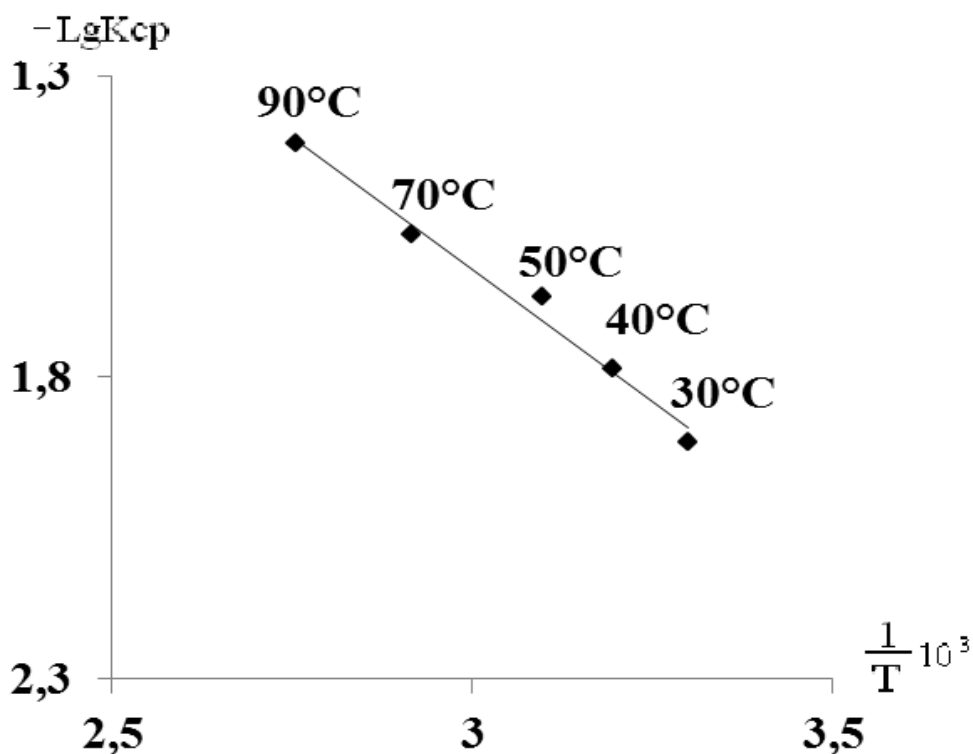


Рисунок 14 - Зависимость LgK от обратной абсолютной температуры при уксуснокислотном разложении концентрата борсодержащей руды.

Разработка принципиальной технологической схемы переработки борсодержащих руд уксусной кислотой

На рисунке 15 представлена принципиальная технологическая схема переработки борсодержащих руд - данбуритов (исходного данбурита и данбуритового концентрата) уксуснокислотным способом, где предлагается до начала кислотного разложения данбуритов обжигать их при температуре 950-980°C в течение 60 мин.

После термической обработки данбуриты измельчали до размера частиц 0,1-0,3 мм и выщелачивали 15-20% уксусной кислотой. Для растворения гидролизованных ацетатов после разложения уксусной кислотой в реакционную смесь добавляем разбавленную соляную кислоту.

Из раствора методом перекристаллизации выкристаллизовывали борную кислоту и фильтрованием отделяли из раствора. После высушивания получается сухая борная кислота. Предлагается также отделение хлоридов алюминия, железа и кальция. Твёрдый остаток состоит из оксидов кремния и кальция и неразложившихся других минералов, как кварц, кальцит, неразложившаяся часть данбурита и др., которых можно использовать, как сырье в промышленности строительных материалов.

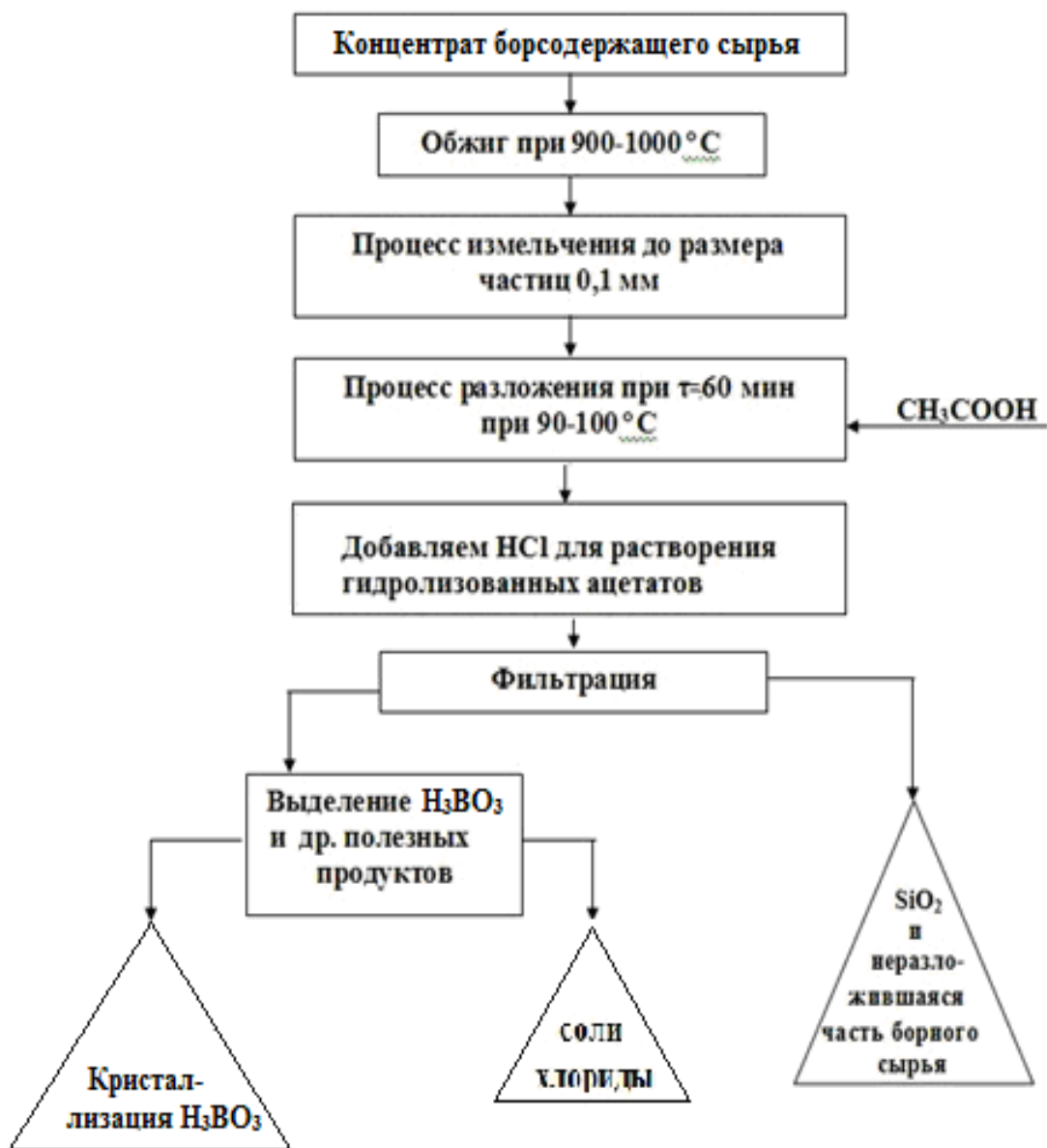


Рисунок 15 - Принципиальная технологическая схема переработки борсодержащих руд уксуснокислотным способом.

СПЕКАТЕЛЬНЫЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД

Спекание боросиликатных руд с NaOH

Изучена переработка исходной и обожжённой борной руды спеканием с NaOH. На рисунке 16 представлена зависимость извлечения оксидов из состава обожжённой борной руды в от различных факторов.

Исходя из полученных результатов, наиболее оптимальными параметрами спекания обожжённых боросиликатных руд являются: температура спекания - 800-850°C, продолжительность процесса спекания - 60 мин и массовое соотношение руды к NaOH, равное 1:1. При таких условиях степень извлечения составляет: B_2O_3 – 79.58%, Al_2O_3 – 78.43%.

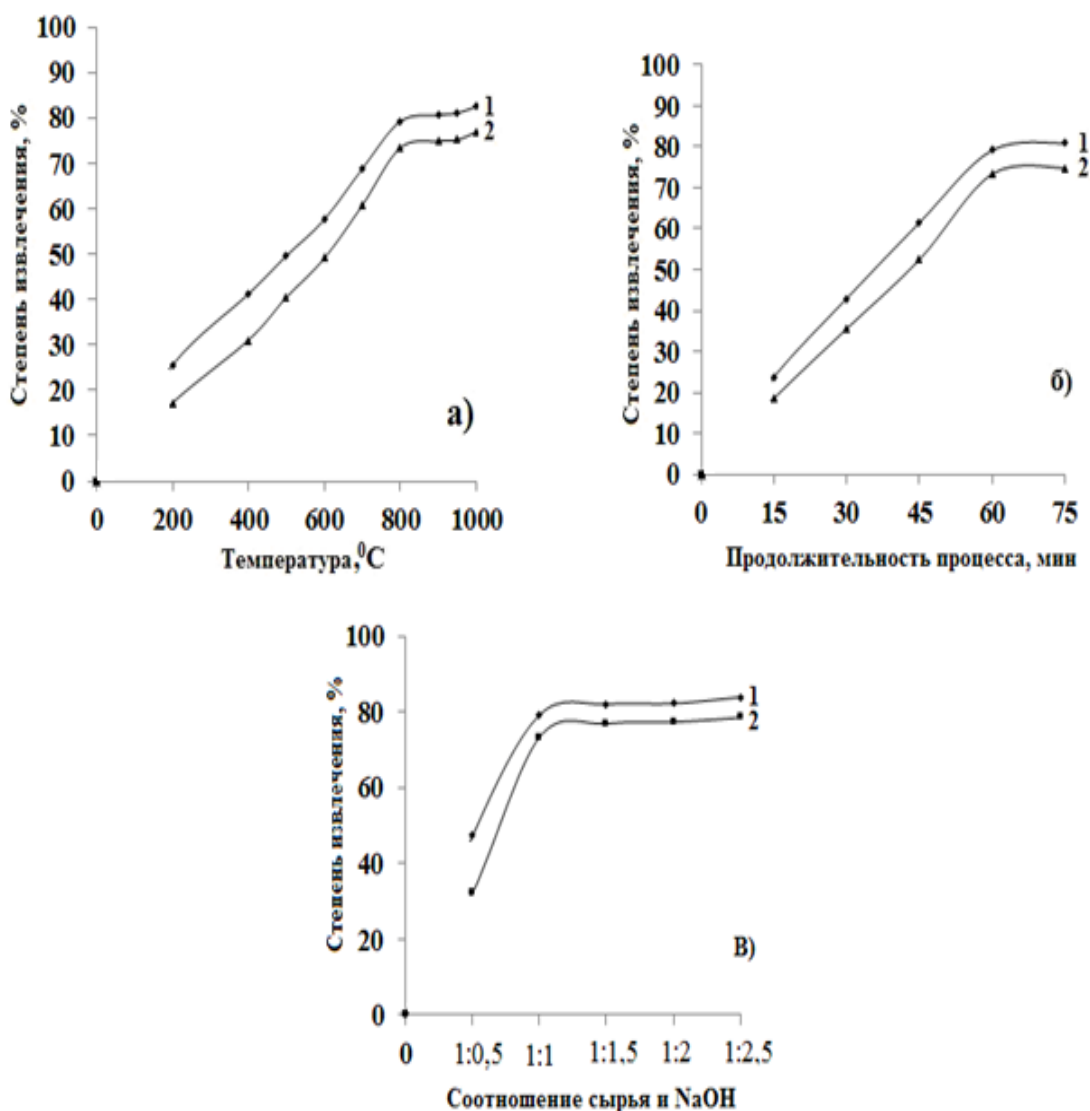


Рисунок 16 - Зависимости степени извлечения оксидов V_2O_5 (1) и Al_2O_3 (2) из состава обожжённой исходной боросиликатной руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) соотношения сырья и NaOH.

В работе также изучена переработка концентрата и обожжённого концентрата борной руды с NaOH.

На рисунке 17 представлены результаты разложения обожжённого концентрата боросиликатной руды с NaOH. Как видно из рисунка 16, при спекании обожжённого концентрата борной руды с гидроксидом натрия, NaOH расходуется в два раза меньше, чем при разложении необожжённой руды. При 750-800 $^{\circ}C$ и массовом соотношении NaOH к сырью, равном 1:1, степень извлечения компонентов достигает максимальных значений.

Изучена кинетика процесса спекания обожжённой исходной боросиликатной руды в присутствии NaOH. Вычисленная энергия активации процесса равна 14,39 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области.

В работе также изучена кинетика процесса спекания обожжённого концентрата боросиликатной руды с NaOH. Экспериментальное значение энергии активации процесса равно 14,11 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области.

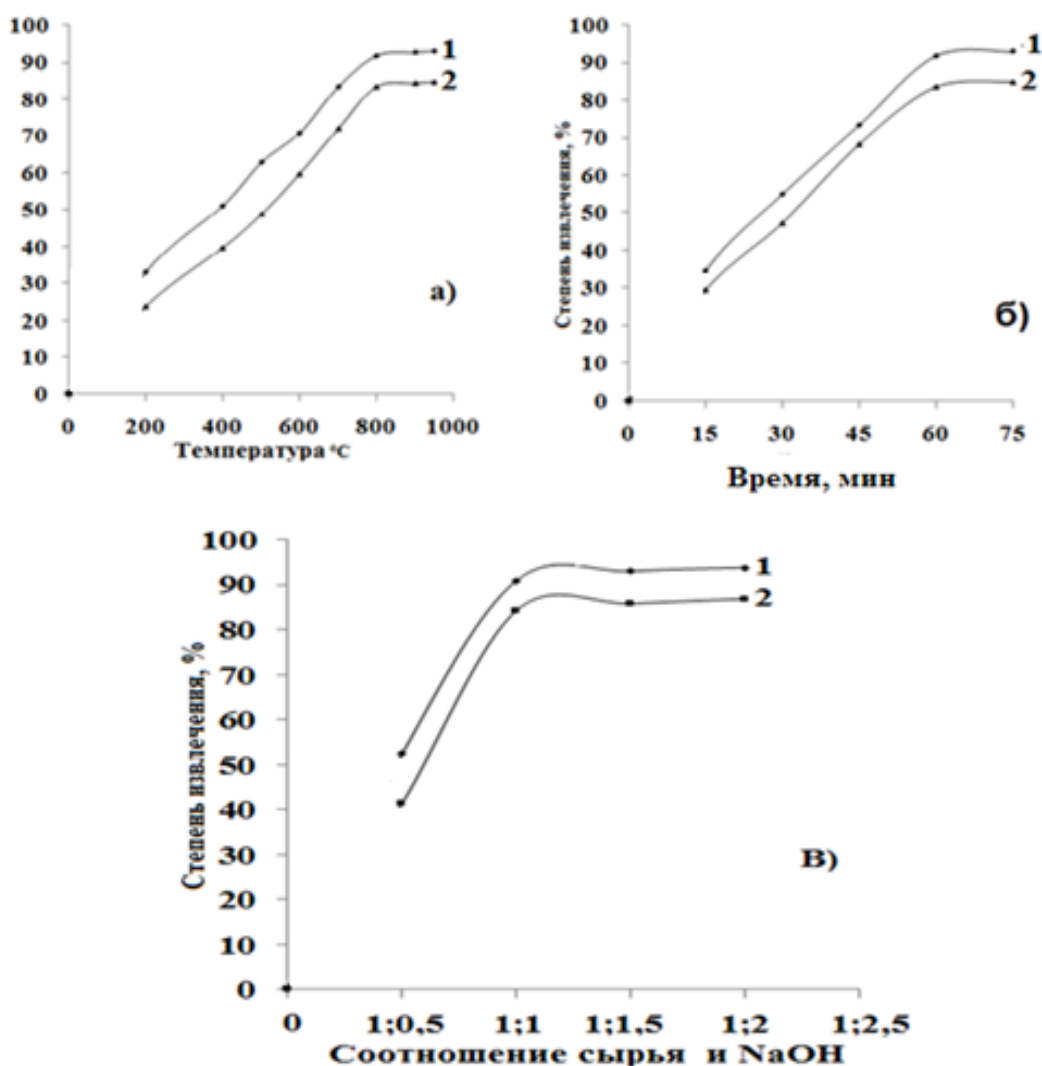


Рисунок 17 - Зависимости степени извлечения оксидов из обожжённого концентрата борного сырья от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) соотношения руды и NaOH (1- V₂O₅, 2 - Al₂O₃).

Разработка принципиальной технологической схемы переработки борного сырья спекательным способом с NaOH

На основании полученных результатов спекания боросиликатных руд с NaOH и водного выщелачивания спека предложена принципиальная технологическая схема (рисунок 18).

Смесь предварительно обожжённой борсодержащей руды и NaOH в соотношении 1:1 загружается на ленточный транспортёр и направляется в реактор для спекания. После процесса спекания при температуре 750-800°C,

который продолжается 60 мин, смесь направляется для измельчения до размера частиц 0,1 мм.

Затем полученный спёк обрабатывают водой для разделения образовавшихся продуктов.

Водную обработку спёка проводят при температуре 80°C, при этом полезные компоненты переходят в раствор, в осадке остаётся большое количество кремнезёма, который облегчает переработку раствора путём кристаллизации и разделения с получением NaBO_2 и NaAlO_2 .

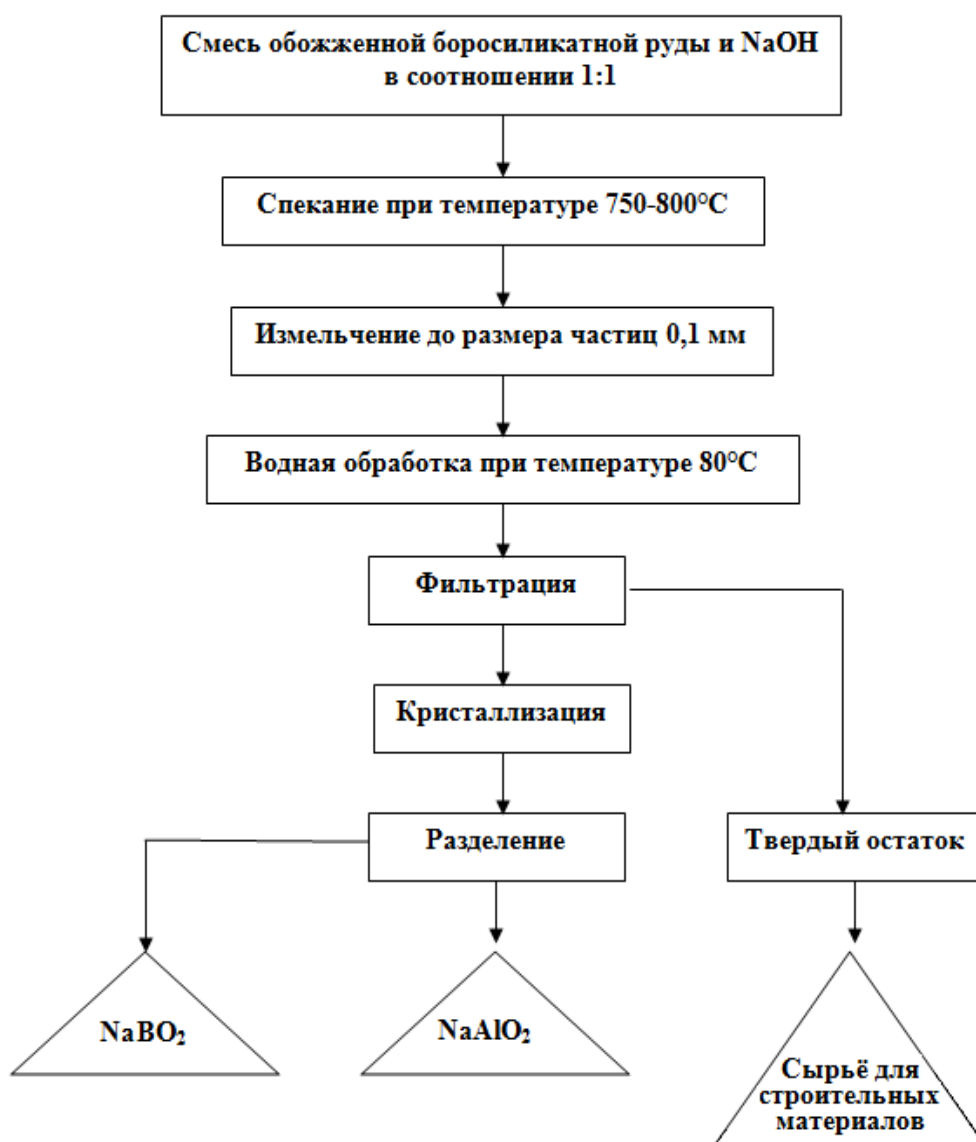


Рисунок 18 – Принципиальная технологическая схема переработки борного сырья спекательным способом с NaOH.

Необходимо отметить, что при водной обработке размер частиц спёка составлял 0,1 мм, соотношение жидкой и твёрдой фаз - (3:1)-(4:1). Пульпу, полученная при этом, была перекачана на нучт-фильтр, где происходило разделение жидкой и твёрдой фаз. В жидкую фазу переходили бор- и алюмосодержащие компоненты.

Степень извлечения полученных компонентов зависит от соблюдения оптимальных параметров процесса спекания.

Переработка исходной боросиликатной руды и её концентрата 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.

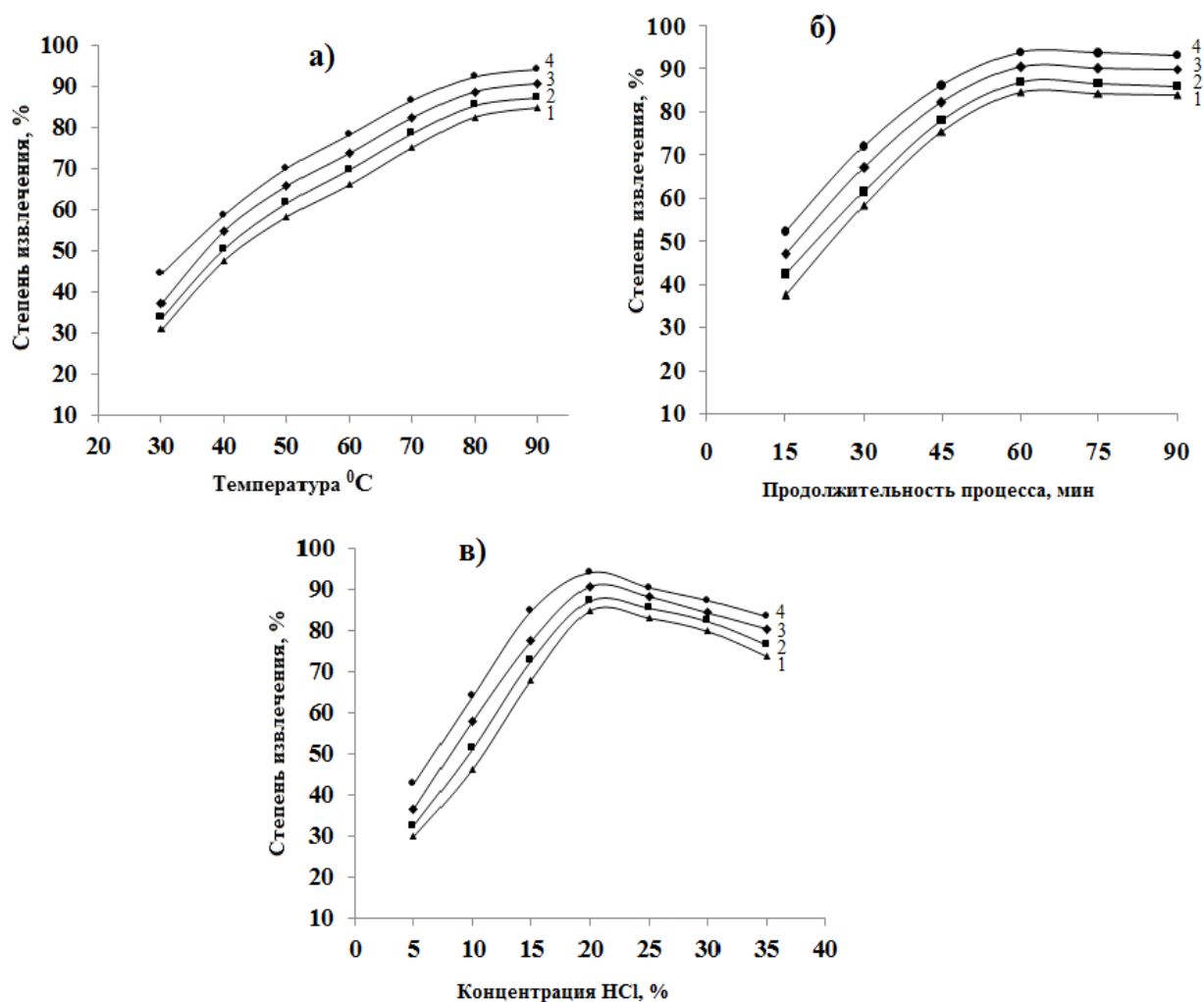


Рисунок 19 – Зависимость степеней извлечения оксидов из спека исходной боросиликатной руды с CaCl_2 от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl (1 – V_2O_5 ; 2 – Al_2O_3 ; 3 – CaO ; 4 – Fe_2O_3).

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 процесса солянокислотную обработку полученного спёка при спекание исходной боросиликатной руды и хлорида кальция, результаты которого приведены на рисунке 19.

Результаты исследования влияние различных физико-химических факторов на процесса солянокислотного разложения спёка концентрата боросиликатной руды с хлоридом кальция приведены на рисунке 20.

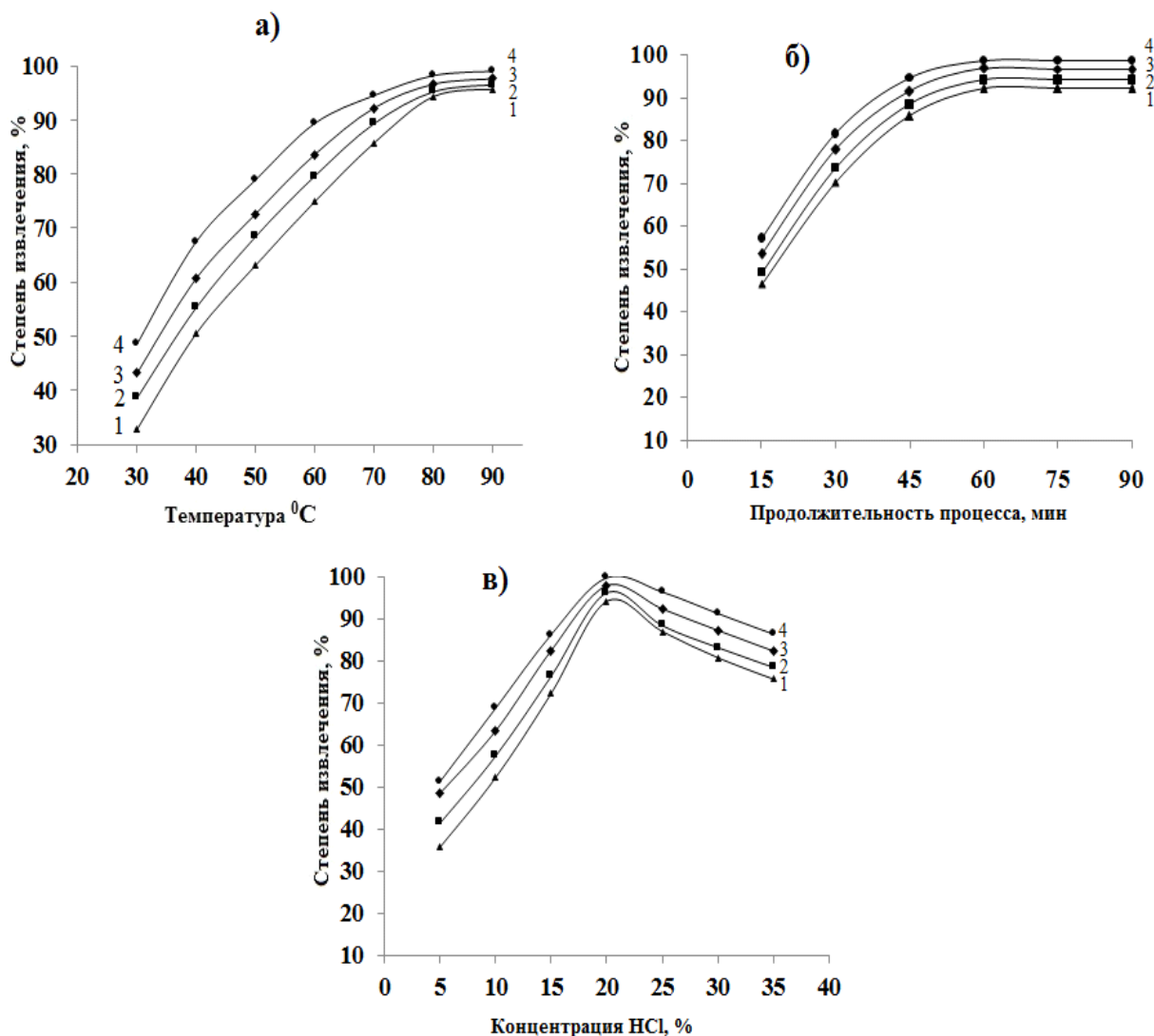


Рисунок 20 - Зависимость степеней извлечения оксидов из спёка концентрата боросиликатной руды с CaCl_2 от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl (1 – B_2O_3 ; 2 – Al_2O_3 ; 3 – CaO ; 4 – Fe_2O_3).

Согласно проведённых опытов и полученных результатов, наиболее эффективными условиями разложения концентрата боросиликатных руд при спекании с хлоридом кальция можно рекомендовать: температура спекания 800-850°C, продолжительность процесса спекания 60 мин, массовое соотношение руды к $\text{CaCl}_2 = 1:2$. При таких условиях в раствор переходит 93.58% V_2O_5 , 95.23% Al_2O_3 и 98.86% Fe_2O_3 .

Изучена кинетика процесса солянокислотного разложения спёка исходной и концентрата борной руды с CaCl_2 .

Величина кажущейся энергии активации - (E) определяли графическом методом, с использованием уравнением Аррениуса, которая при разложения спёка исходной борной руды составила 23,07 кДж/моль, а при разложения спёк концентрата борной руды составило 21,9кДж/мол.

Переработка исходной и концентрата боросиликатной руды методом спекания с NaCl

В диссертационной работе также изучена переработка исходной руды и концентрата спеканием с NaCl .

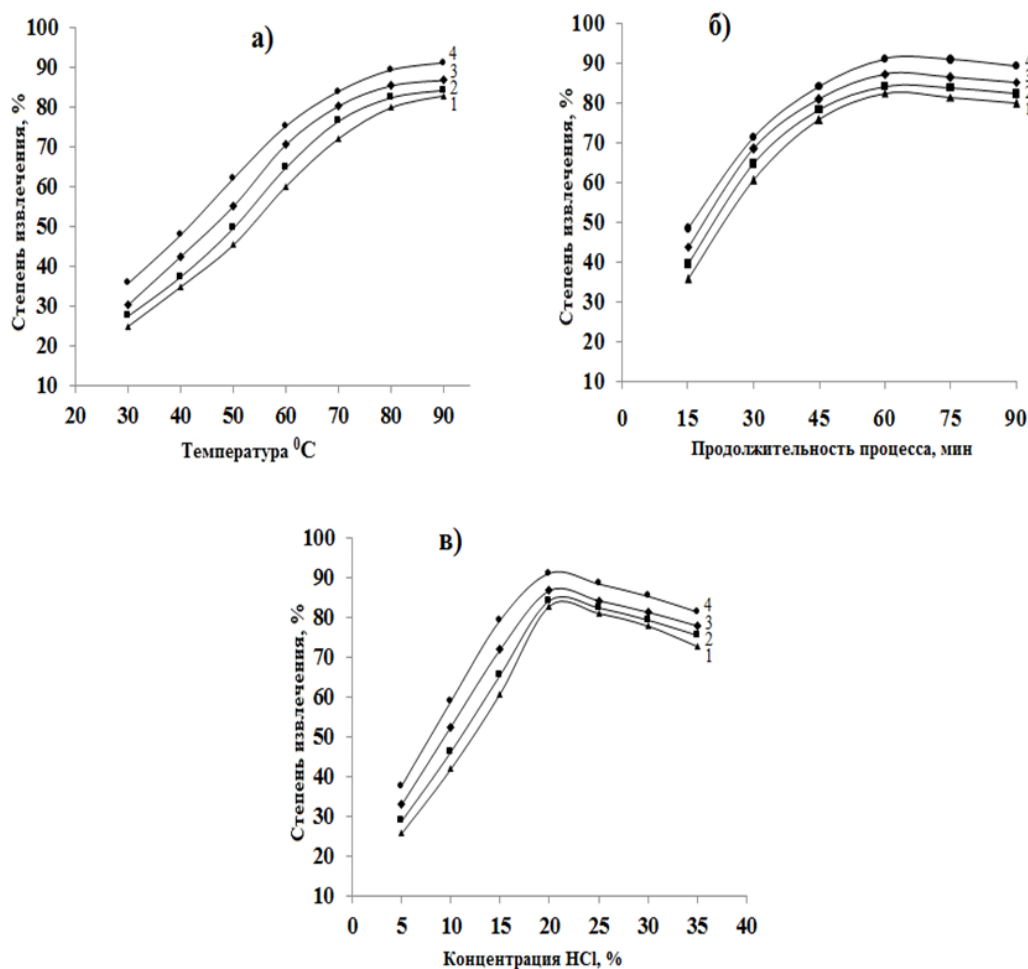


Рисунок 21 - Зависимость степеней извлечения оксидов из спёка исходной боросиликатной руды с NaCl от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl (1 – V_2O_5 ; 2 – Al_2O_3 ; 3 – CaO ; 4 – Fe_2O_3).

Результаты исследования влияния различных физико-химических факторов на процесс солянокислотной обработки спека исходной боросиликатной руды с хлоридом натрия приведены на рисунке 21.

Также изучено солянокислотное разложение спека концентрата боросиликатного сырья с NaCl, результаты которого приведены на рисунке 22.

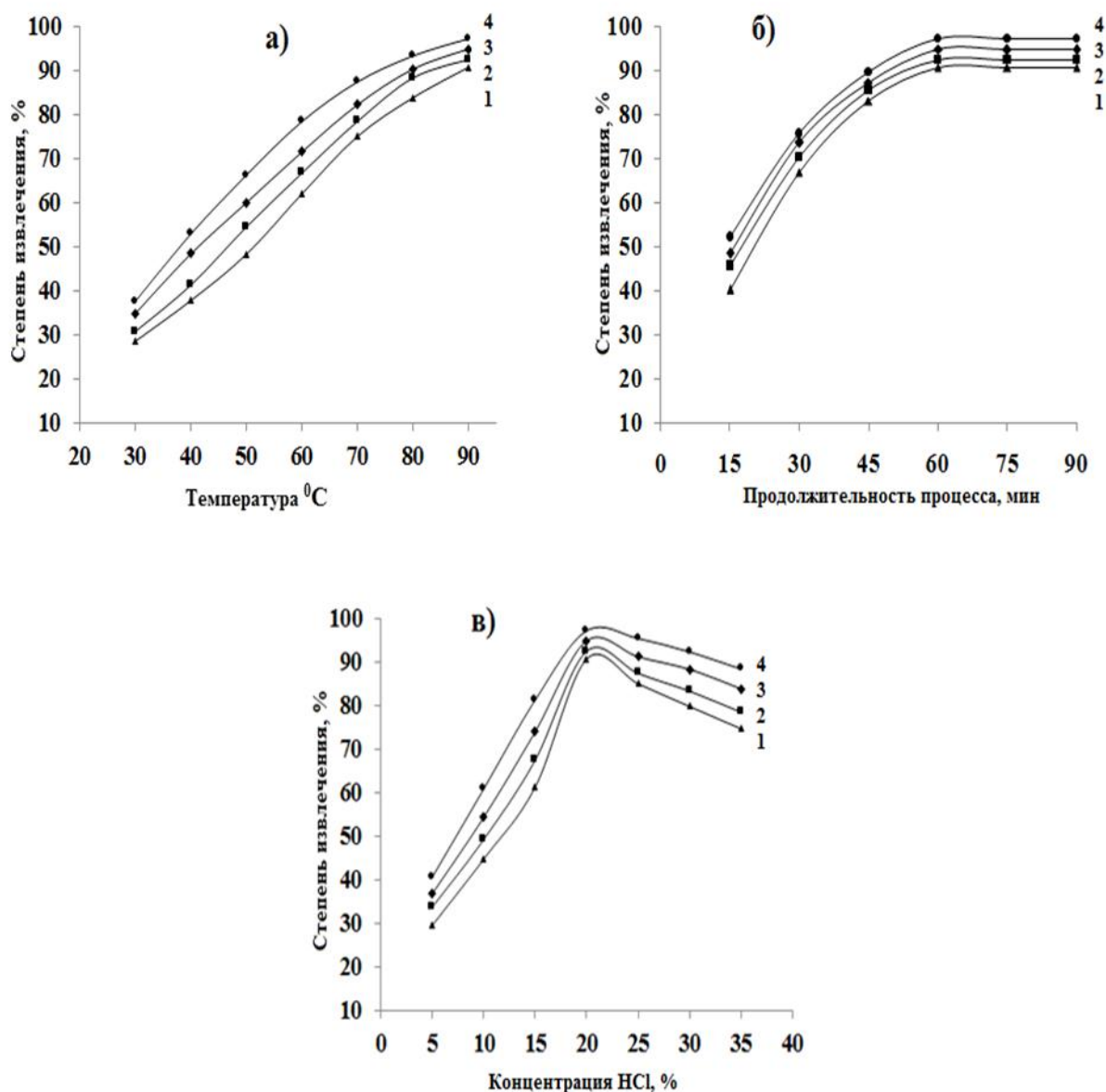


Рисунок 22 - Зависимости степеней извлечения оксидов из спека концентрата боросиликатной руды с NaCl от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl (1 – B_2O_3 ; 2 – Al_2O_3 ; 3 – CaO; 4 – Fe_2O_3).

В ходе проведения экспериментов для процесса солянокислотной обработки спека исходной боросиликатной руды и её концентрата с NaCl найдены рациональные условия проведения процесса: температура спекания 800-850°C, температура кислотного разложения – 90°C; время проведения

процесса – 1 час; при этих условиях извлечение полезных компонентов из состава спёка исходной боросиликатной руды составляет более 82%, а в случае концентрата боросиликатной руды - более 90%

На основе полученных значений и известных уравнений (уравнение Аррениуса и кинетические уравнения) вычислена кажущаяся энергия активации процесса солянокислотного разложения спёка исходной боросиликатной руды с NaCl, которая составила 27,0 кДж/моль.

Величина энергии активации для спёка концентрата боросиликатного сырья с NaCl, рассчитанная по прямой линии Аррениуса, составляет 22,07 кДж/моль.

Принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд методом спекания с CaCl₂

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 CaCl₂ и NaCl включает следующие основные стадии:

- подготовка смеси борного сырья и CaCl₂ после измельчения;
- спекание смеси при 750-850°C;
- процесс измельчения спёка;
- водная обработка для удаления остатков хлоридов;
- фильтрация после водной обработки;
- кислотное разложение соляной кислотой;
- выделение полезных компонентов (B₂O₃, FeCl₃, AlCl₃);
- выделение остатков CaCl₂ после водной обработки для повторного использования.

На рисунке 23 представлена разработанная принципиальная технологическая схема по переработке борсодержащего сырья (исходного борсодержащего 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 спёк дробили до размеров частиц около 0.1 мм и обрабатывали водой при температуре 80°C для устранения избыточного количества хлоридов кальция.

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

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

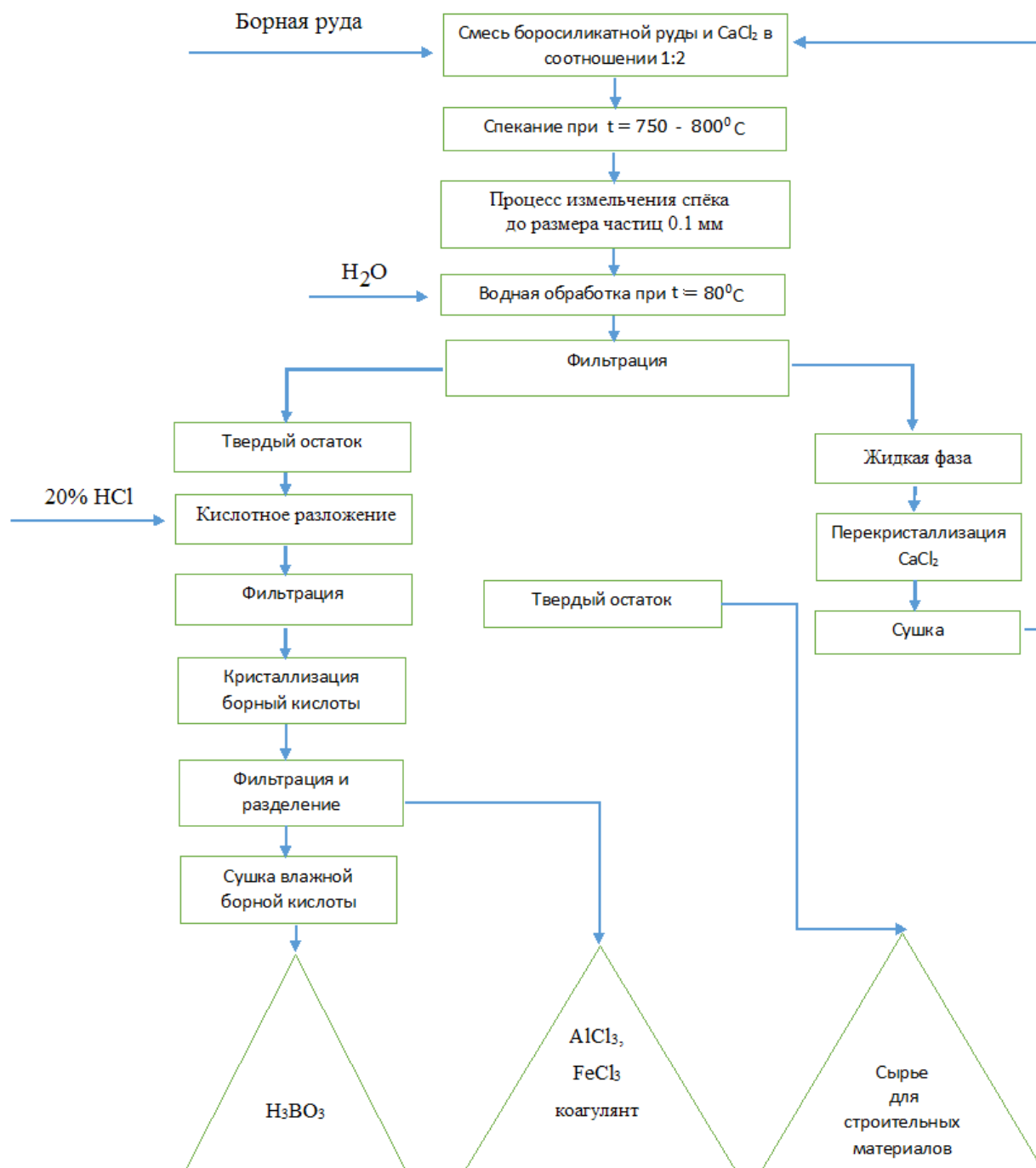


Рисунок 23 – Принципиальная технологическая схема по переработке боросиликатных руд спеканием с хлоридом кальция.

Принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд методом спекания с хлоридом натрия

На рисунке 24 представлена разработанная принципиальная технологическая схема переработки боросодержащего 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.

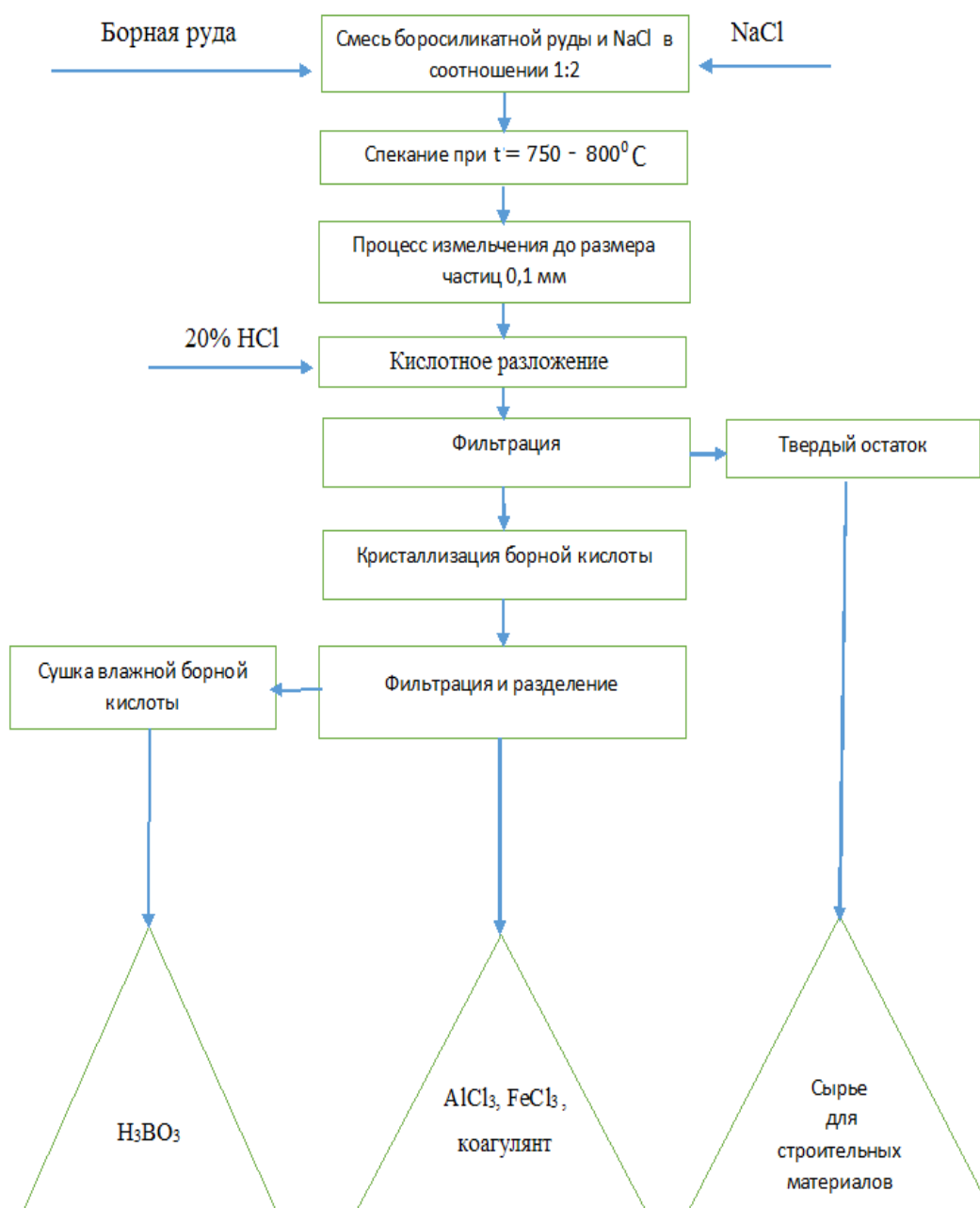


Рисунок 24 - Принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд методом спекания с хлоридом натрия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе рассмотрен вопрос переработки боросиликатных руд Таджикистана азотной и уксусной кислотами. Изучены процессы разложения борного сырья в широком интервале параметров технологического процесса: температура, концентрация кислоты, продолжительность процесса и размер частиц.

Проведённые исследования по разработке физико-химических основ и технологии кислотного разложения борного сырья позволили найти оптимальные условия выделения полезных компонентов и выбрать наиболее подходящую кислоту для разложения.

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

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

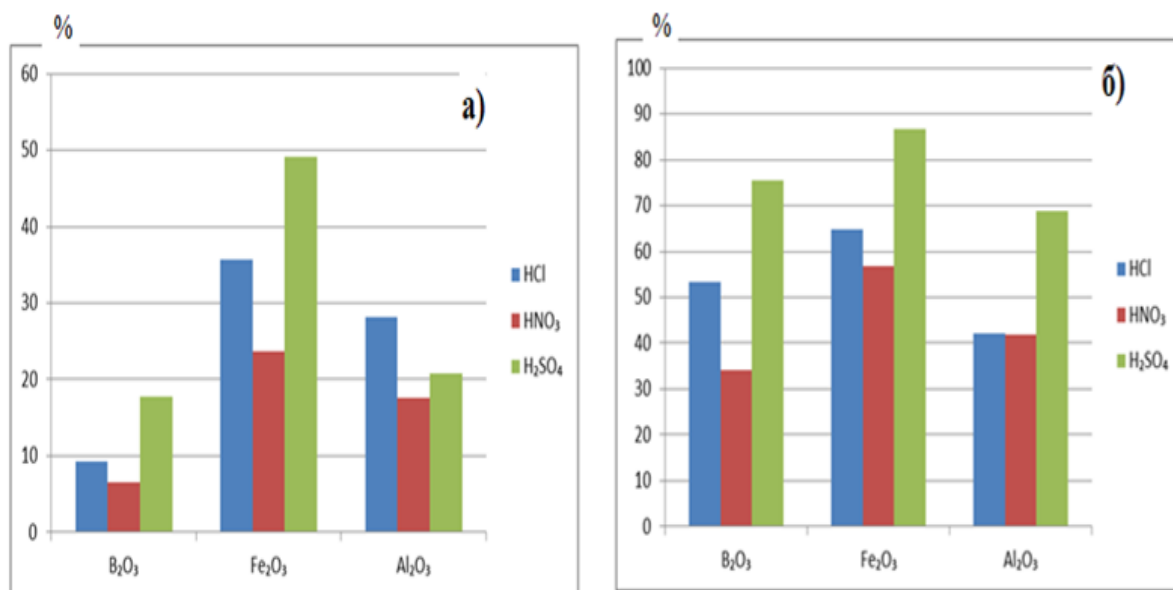


Рисунок 25 – Извлечение полезных компонентов из боросиликатных руд: а) исходная руда; б) обожжённая исходная руда.

В таблице 6 приведены результаты разложения боросиликатных руд кислотами при оптимальных параметрах. Как видно из таблицы 6, максимальное извлечение оксида бора (93,9%) наблюдается при извлечении азотной кислотой и при следующих оптимальных условиях: температура процесса - 95°C, продолжительность процесса – 60 мин, концентрация кислоты – 15%. Борная руда была предварительно термически обработана при 950°C.

В таблице 6 и на рисунках 25 и 26 систематизированы полученные экспериментальные данные по разложению боросиликатных руд минеральными кислотами – HCl, H₂SO₄, HNO₃, а также уксусной кислотой.

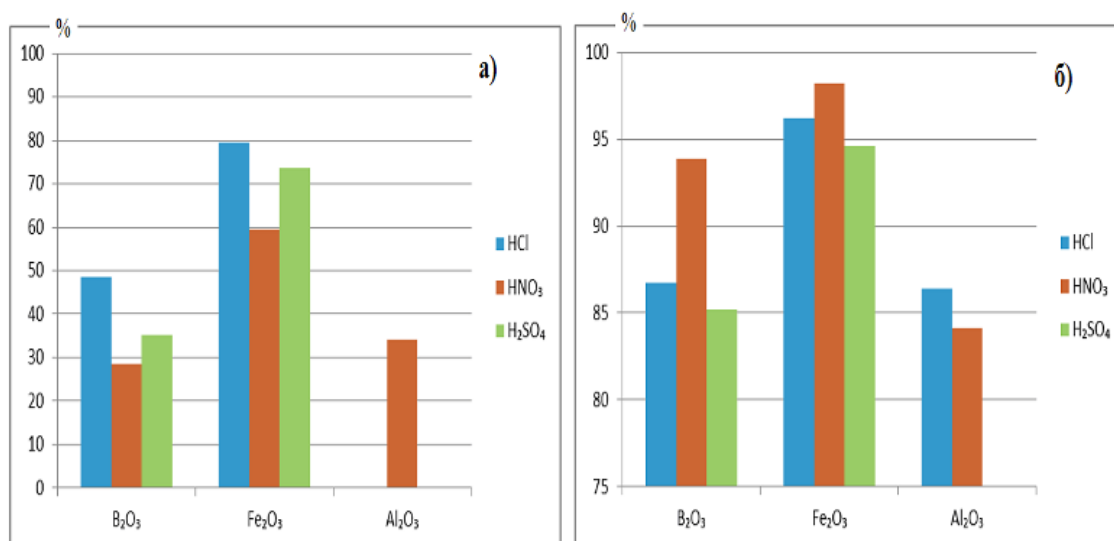


Рисунок 26 – Извлечение полезных компонентов из концентрата боросиликатной руды: а) концентрат; б) обожжённый концентрат.

Как видно из таблицы 6, наиболее подходящими кислотами являются HNO₃ и CH₃COOH. При оптимальных параметрах разложения: температуре 95°C, продолжительности процесса 60 мин извлечение B₂O₃ в случае обожжённого концентрата боросиликатной руды составляет более 90%.

Обобщая данные по разложению боросиликатных руд, необходимо отметить, что для переработки наиболее подходящим сырьём является обожжённый концентрат боросиликатной руды.

В данной работе также обобщены результаты сравнительной оценки спекания борной руды Ак-Архарского месторождения Таджикистана щёлочью и хлоридом кальция, найдены оптимальные параметры процесса спекания и предложены наиболее доступные реагенты для спекания.

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.

Выявлено, что 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% B₂O₃ и 73.43% Al₂O₃.

Как было отмечено, термическое спекание проводили в присутствии хлорида кальция и угля при температуре 800-850°C. После термической обработки спёк обрабатывали водой для удаления избытка CaCl₂. Затем пульпу отфильтровывали и обрабатывали 20% соляной кислотой.

Таблица 6 - Разложение боросиликатных руд кислотами при оптимальных параметрах

| Кислоты | Боросиликатная руда | | | | | | | | | | | |
|--|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|--------------------------------|
| | исходная боросиликатная руда | | | обоженная боросиликатная руда | | | концентрат боросиликатного сырья | | | обоженный концентрат боросиликатного сырья | | |
| | B ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | B ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | B ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | B ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ |
| HCl , оптимальные параметры разложения: t=80-90°C, τ=60 мин, C _{HCl} =20% | 9.28 | 35.6 | 28.1 | 53.2 | 64.7 | 42.2 | 48.6 | 79.4 | - | 86.7 | 96.2 | 86.4 |
| H₂SO₄ , оптимальные параметры разложения: t=90-95°C, τ=60 мин, C _{H₂SO₄} =30-40% | 6.5 | 23.6 | 17.6 | 34.1 | 56.8 | 41.9 | 35.1 | 73.6 | - | 85.2 | 94.6 | - |
| HNO₃ , оптимальные параметры разложения: t=95°C, τ=60 мин, C _{HNO₃} =15% | 17.7 | 49.1 | 20.8 | 75.4 | 86.7 | 68.9 | 28.5 | 59.6 | 34.2 | 93.9 | 98.2 | 84.1 |
| CH₃COOH , оптимальные параметры разложения: t=100°C, τ=45 мин, C _{CH₃COOH} =20% | 19,7 | 15,4 | 11,6 | 76,5 | 85,1 | 73,4 | 20,9 | 17,6 | 12,5 | 90,1 | 88,2 | 93,5 |

Нами после проведения опытов рекомендованы 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 CaCl₂ составляет 1:2.

После спекания и водно-кислотной обработки оптимальными условиями выделения полезных компонентов для исходного борного сырья и его концентрата являются: температура – 90°C; продолжительность процесса – 60 мин; концентрация соляной кислоты – 20%.

Таким образом, степень извлечения оксидов из спёка с участием исходного сырья и CaCl₂ составляет (в %): B₂O₃ – 84.3; Al₂O₃ – 87.3; Fe₂O₃ – 94.1. Для спёка с участием концентрата борного сырья и CaCl₂ составляет (в %): B₂O₃ – 93.2; Al₂O₃ – 95.3; Fe₂O₃ – 98.6.

В таблице 7 и на рисунках 27 и 28 систематизированы полученные данные по спеканию боросиликатных руд с различными реагентами.

Таблица 7 - Спекание боросиликатной руды с различными реагентами

| Реагенты | Исходная боросиликатная руда | | | Обожжённая боросиликатная руда | | Концентрат боросиликатного сырья | | | Обожжённый концентрат боросиликатного сырья | |
|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---|-------------------------------|
| | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | B ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | B ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | B ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | B ₂ O 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 | - | - | - | - | - | - | - |

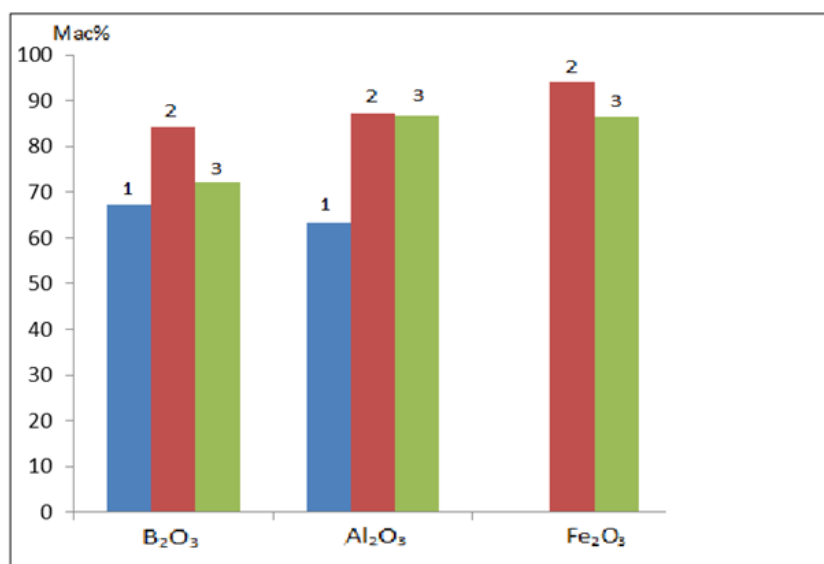


Рисунок 27 - Извлечение полезных компонентов из исходной боросиликатной руды методом спекания (1 – NaOH, 2 – CaCl₂, 3 – NaNO₃).

Как видно из таблицы 7 и рисунков 27 и 28, 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.

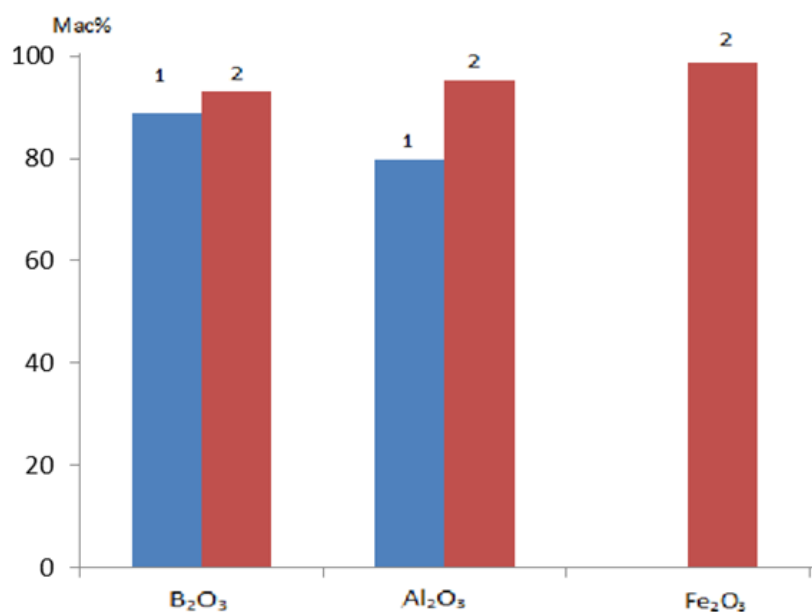


Рисунок 28 - Извлечение полезных компонентов из концентрата боросиликатной руды (1 – NaOH , 2 – CaCl_2).

Как видно из экспериментальной части, и из ряда работ по изучению кинетических процессов, разложение борной руды протекает, в зависимости от условий процесса, в диффузионной или кинетической областях.

Как известно, гетерогенные химические реакции протекают, когда имеет место молекулярная или конвективная диффузия веществ к поверхности веществ. Из значений энергии активации разложения боросиликатных руд, в случае с азотной кислотой численное значение энергии активации исходной руды выше, чем в случае концентрата руды, что закономерно.

В процессе разложения руды с соляной и серной кислотами значения энергии активации исходной боросиликатной руды ниже, чем в случае концентрата борной руды. Здесь, по-видимому, имеет значение предварительный обжиг исходной руды.

В случае разложения руды уксусной кислотой значения энергии активации практически не изменяются для исходной руды и её концентрата.

Таким образом, кинетика разложения борной руды минеральными кислотами показывает, что градиент концентрации реагирующих веществ является причиной возникновения диффузионных процессов.

Для спекательного процесса использование CaCl_2 и NaOH дают наибольший выход полезных продуктов.

ВЫВОДЫ

1. Выявлены минералогический и химический составы боросиликатных руд месторождения Ак-Архар Республики Таджикистан методами рентгенофазового, дифференциально-термического и химического анализа. Изучены физико-химические свойства исходного и обожжённого борсодержащего сырья, а также продуктов их переработки в процессе разложения азотной и уксусной кислотой.
2. Выявлены наиболее рациональные условия разложения обожжённой и необожжённой боросиликатной руды азотной и уксусной кислотой. Найдены оптимальные параметры процесса: температура разложения 90°C в течение одного часа, концентрация кислоты 20%.
3. Найдены наиболее рациональные условия процесса разложения борсодержащего концентрата азотной и уксусной кислотой: температура разложения 90°C в течение одного часа, концентрация HNO_3 – 15-20%, CH_3COOH – 15-20%, максимальное извлечение борного продукта равно для уксусной кислоты - 90,3%, для азотной кислоты – 93,9%.
4. Изучена кинетика разложения обожжённой и исходной борсодержащей руды азотной и уксусной кислотами. Процесс разложения протекает в диффузионной области, о чем свидетельствует кажущаяся энергия активации процесса, равная для уксусной кислоты 19,0 кДж/моль, для азотной кислоты – 21.19 кДж/моль.
5. Изучена кинетика азотно- и уксуснокислотного разложения обожжённого борсодержащего концентрата. Процесс разложения также протекает в диффузионной области, о чем свидетельствует кажущаяся энергия активации процесса, равная для уксусной кислоты – 18.6 кДж/моль, для азотной кислоты – 14.83 кДж/моль.
6. Разработана принципиальная технологическая схема уксуснокислотной и азотнокислотной переработки борсодержащей руды Ак-Архарского месторождения Таджикистана с получением борного продукта, включающая следующие этапы: обжиг при 950°C, измельчение руды, выщелачивание уксусной кислотной, фильтрация пульпы, кристаллизация продукта, разделение и сушка.
7. Найдены оптимальные параметры разложения боросиликатных руд с использованием NaOH, составившие:
 - для исходной руды: температура - 950°C, длительность обработки NaOH - 1 час, соотношение NaOH : сырьё - 2:1. Извлечение оксида бора при этих параметрах составило 68.1%;
 - для обожжённой руды: температура спекания - 800-850°C, продолжительность процесса спекания - 1 час и массовое соотношение руды к NaOH - 1:1. При таких условиях степень извлечения B_2O_3 равна 79.58%;
 - для концентрата руды: температура - 950°C, длительность обработки NaOH – 1 час, соотношение NaOH : сырьё - 2:1, при этих условиях степень извлечения B_2O_3 достигает более 88%;

для обожжённого концентрата: температура - 750-800°C, длительность обработки NaOH – 1 час, массовое соотношение руды к NaOH 1:1. При таких условиях в раствор переходит 91.58% V_2O_3

8. Исследована кинетика процессов разложения исходной и предварительно обожжённой боросиликатной руды спеканием с гидроксидом натрия, которые показывают, что процессы протекают в диффузионной и кинетической областях. Исследована также кинетика процессов разложения концентрата и обожжённого концентрата боросиликатной руды спеканием с гидроксидом натрия, которые показывают, что процессы протекают в диффузионной области.
9. Разработана принципиальная технологическая схема по переработке боросиликатной руды месторождения Ак-Архар спекательно-щелочным методом, включающая следующие этапы: обжиг сырья при температуре от 900 до 950°C, спекание со щёлочью, выщелачивание водой при 80°C, фильтрация полученной пульпы, кристаллизация полученных при разложении продуктов, их разделение и высушивание.
10. Найденены оптимальные параметры спекания исходной и концентрата боросиликатной руды с использованием $CaCl_2$ и $NaCl$, найдены оптимальные параметры процесса спекания и последующей кислотной обработки при следующих оптимальных параметрах: температура 90°C, продолжительность процесса – 1 час; соотношение концентрат руды : натрийсодержащие реагенты – 1:2.
11. 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.
12. 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, водно-кислотное выщелачивание после процесса спекания, фильтрация пульпы, разделение и кристаллизация полезных компонентов.

Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях:

Монография:

1. Мирсаидов, У.М. Кислотное разложение боросиликатных руд / У.М. Мирсаидов, **А.С. Курбонов**, Э.Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2015. – 96 с.

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан:

2. Маматов, Э.Д. Солянокислотное разложение данбурита месторождения Ак-Архар / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, **А.С. Курбонов**, П. Ятимов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. – Т.51. -№4. –С.271-273.
3. Маматов, Э.Д. Солянокислотное разложение предварительно обожжённого данбурита месторождения Ак-Архар / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, **А.С. Курбонов** // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. –Т.51. -№5. –С.356-361.
4. Ашуров, Н.А. Сернокислотное разложение данбурита / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, **А.С. Курбонов**, П. Ятимов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан.– 2008. –Т.51. -№6. –С.432-435.
5. Ашуров, Н.А. Сернокислотное разложение данбурита месторождения Ак-Архар с последующим обжигом / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, **А.С. Курбонов**, П. Ятимов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. –Т.51. -№9. –С.672-676.
6. Расулов, Д.Д. Хлорирование аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д.Д. Расулов, Э.Д. Маматов, **А.С. Курбонов**, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. –Т.51. -№10. –С.754-758.
7. Расулов, Д.Д. Хлорирование аргиллитов месторождения Зидды / Д.Д. Расулов, Э.Д. Маматов, **А.С. Курбонов**, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. –Т.51. -№11. –С.829-833.
8. Ашуров, Н.А. Хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, **А.С. Курбонов**, П. Ятимов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2009. –Т.52. -№2. –С.95-98.
9. **Курбонов, А.С.** Разложение данбуритового концентрата азотной кислотой / А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов, Сулаймони Боруджерди А., У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2010. –Т.53. -№11. –С.865-869.
10. **Курбонов, А.С.** Разложение данбурита азотной кислотой / А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов, Сулаймони Боруджерди А., У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2011. –Т.54. -№1. –С.42-45.
11. Маматов, Э.Д. 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.
12. Мирсаидов, У.М. Выщелачивание данбуритового концентрата минеральными кислотами / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, **А.С. Курбонов** // Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов. – Курск. – 2012. - №9. –С.62-66.
 13. **Курбонов, А.С.** Выщелачивание концентрата данбурита азотной кислотой / А.С. Курбонов, Н.А. Ашуров, П.М. Ятимов, Машаллах Сулаймони, Р.Г. Шукуров, У.М. Мирсаидов // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. Иркутский государственный технический университет. – 2012. –С.173-176.
 14. Маматов Э.Д. Выщелачивания данбурита минеральными кислотами / Э.Д. Маматов, **А.С. Курбонов**, Н.А. Ашуров, П.М. Ятимов, М. Сулаймони, У.М. Мирсаидов / Вестник ВГУИТ, Актуальная биотехнология.- Воронеж. -2012. -№4(3). -С.27-34.
 15. Маматов, Э.Д.. Кинетика щелочной обработки обожжённого данбуритового концентрата / Э.Д. Маматов, Д.Н. Худоёров, **А.С. Курбонов**, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов / Доклады АН Республики Таджикистан. – 2013. –Т.56. -№11. –С.889-893.
 16. **Курбонов, А.С.** Кинетика уксуснокислотного разложения обожжённого данбуритового концентрата / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, З.Т. Якубов, Ф.А. Назаров, У.М. Мирсаидов / Известия АН Республики Таджикистан. – 2014. №4(157). –С.73-75.
 17. **Курбонов, А.С.** Уксуснокислотное разложение обожжённого данбуритового концентрата / А.С.Курбонов , А.М.Баротов,З.Т. Якубов,Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов/ Доклады АН Республики Таджикистан. – 2015. –Т.58. -№5. –С.395-398.
 18. **Курбонов, А.С.** Сравнительная оценка процесса разложения обожженного боросиликатного концентрата уксусной кислотой и щёлочью / А.С. Курбонов, Д.Н. Худоёров, З.Т. Якубов, А.М. Баротов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. – 2015. - №2(159). -С.29-32.
 19. **Курбонов, А.С.** Влияние продолжительности процесса и концентрации минеральных кислот на степень извлечения боросиликатных руд / А.С. Курбонов, У.Х. Усманова, З.В. Кобулиев, Б.Б. Баротов // Известия АН РТ. – 2015. -№2(159). – С.33-38.
 20. **Курбонов, А.С.** Влияние температурного режима на степень извлечения боросиликатных руд Таджикистана / А.С. Курбонов, У.Х. Усманова, З.В. Кобулиев, Б.Б. Баротов // Известия АН Республики Таджикистан. – 2015. -№2(159). – С.39-42.
 21. **Курбонов, А.С.** Оценка процесса разложения обожжённого боросиликатного концентрата минеральными кислотами и уксусной кислотой / А.С. Курбонов, **З.Т. Якубов, Ф.А. Назаров, Т.П. Рачаби,**

- У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. -2015. - №2(159). -С.43-46.
22. Худоёров, Д.Н. Переработка боросиликатной руды с гидроксидом натрия / Д.Н. Худоёров, А.М. Баротов, **А.С. Курбонов**, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. – 2015. - №2(159). – С.12-16.
 23. Мирсаидов, У.М. Извлечение борного ангидрида из боросиликатных руд / У.М. Мирсаидов, **А.С. Курбонов**, Ж.А. Мисратов, З.Т. Якубов // Известия АН Республики Таджикистан. – 2015. -№2(159). -С.21-24.
 24. Мирсаидов, У.М. Извлечение полезных компонентов из боросиликатного сырья с различным содержанием бора кислотными методами / У.М. Мирсаидов, **А.С. Курбонов**, З.Т. Якубов, А. Курбонбеков, Э.Д. Маматов, Ш.Б. Назаров // Известия АН Республики Таджикистан. – 2015. -№2(159). -С.25-28.
 25. Худоёров, Д.Н. Кинетика разложения обожжённой исходной борсодержащей руды с гидроксидом натрия / Д.Н. Худоёров, А.М. Баротов, **А.С. Курбонов**, Э.Д. Маматов // Известия АН Республики Таджикистан. – 2015. - №2(159). –С.55-58.
 26. **Курбонов, А.С.** Разложение концентрата боросиликатной руды методом спекания с хлоридом кальция / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, Ф.А. Назаров, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2016. –Т.59. -№1-2. – С.53-57.
 27. **Курбонов, А.С.** Сравнительная оценка хлорного и уксуснокислотного разложения данбуритового концентрата / А.С. Курбонов, П.М. Ятимов, З.Т. Якубов, Э.Д. Маматов, А.М. Баротов // Известия АН Республики Таджикистан. – 2016. -№2(163). -С.76-80.
 28. Назаров, Ф.А. Сравнительная оценка разложения боросиликатных руд кислотами и щёлочью / Ф.А. Назаров, **А.С. Курбонов**, Ш.Б. Назаров, Ж.А. Мисратов, Г.У. Бахридинова // Известия АН Республики Таджикистан. – 2016. -№4(165). -С.71-75.
 29. **Курбонов, А.С.** Изучение особенностей разложения бор- и алюмосиликатных руд минеральными кислотами / А.С. Курбонов, Д.Х. Мирзоев, Ш.Б. Назаров, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. -2017. №1(166). –С.84-87.
 30. Назаров, Ш.Б., Изучение особенностей разложения бор- и алюмосиликатных руд спеканием с CaCl_2 / Ш.Б. Назаров, А.М. Баротов, **А.С. Курбонов**, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. -2017. -№2(167). –С.95-100.
 31. **Курбонов, А.С.** Кинетика процесса спекания обожжённого боросиликатного концентрата с NaOH / А.С. Курбонов, Ф.А. Назаров, З.Т. Якубов, Ш.Б. Назаров, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. –Т.60. -№9. –С.443-446.
 32. Тагоев М.М., Оценка процесса спекания боросиликатных руд с натрийсодержащими реагентами / М.М. Тагоев, А.М. Баротов, Ш.Б.

- Назаров, А.С. Курбонов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. -2017. -№4(169). –С.91-96.
33. Назаров, Ф.А. Спекательный способ переработки концентрата борсодержащей руды Таджикистана в присутствии едкого натрия / Ф.А. Назаров, А.С. Курбонов, Дж.Д. Джураев, Д.О. Давлатов, Ш.Б. Назаров, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. – Т.60. -№5-6. –С.242-246.
34. Назаров, Ф.А. Переработка боросиликатной руды методом спекания / Ф.А. Назаров, А.С. Курбонов, А.М. Баротов, Ш.Б. Назаров, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. –Т.60. -№7-8. –С.329-332.
35. Курбонов, А.С. Солянокислотное разложение спёка, полученного после совместного спекания исходной боросиликатной руды и её концентрата с хлористым натрием / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, Ж.А. Мисратов, Ф.А. Назаров, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2018. –Т.61. -№2. –С.167-171.
36. Давлатов, Д.О. Азотнокислотное разложение спёка, полученного совместной переработкой нефелиновых сиенитов Турпи и боросиликатных руд Ак-Архара с сульфатом натрия / Д.О. Давлатов, Р. Шамсулло, Б.Ш. Назаров, А.С. Курбонов, Ш.Б. Назаров Доклады АН Республики Таджикистан. -2018. –Т.61. -№5. –С.470-475.
37. Баротов, А.М. Оценка процесса спекания боросиликатной руды с различными реагентами / А.М. Баротов, Ф.А. Назаров, А.С. Курбонов, Ш.Б. Назаров, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан.– 2018. -№1(170). –С.73-77.
38. Kurbonov, A.S. Study of kinetics of the process of hydrochloric acid decomposition of the sinter of borosilicate ore concentrate with calcium chloride / A.S.Kurbonov, A.M. Barotov, J.D. Juraev, U.M. Mirsaidov // Applied Solid State chemistry. – 2018. -№3(4). -P.9-11.
39. Mirsaidov, U.M. Kinetics of acid decomposition of borosilicate ores of Tajikistan / U.M. Mirsaidov, A.S.Kurbonov, A.M. Barotov // Applied Solid State chemistry. -2018. -№3(4). -P.17-18.
- Публикации в материалах конференций и патенты на изобретение*
40. Маматов, Э.Д. Кинетика хлорирования аргиллитов месторождения Зидды / Э.Д. Маматов, Д.Д. Расулов, А.С. Курбонов // Республиканская научно-практическая конференция «Материалы VI Нумановских чтений». –Душанбе, 2009. –С.239.
41. Маматов, Э.Д. Кинетика хлорирования аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Э.Д. Маматов, Д.Д. Расулов, А.С. Курбонов // Там же. – С.241.
42. Мирзоев, Д.Х. Кислотное разложение каолиновых глин / Х.Э. Бобоев, М.А. Баротов, А.С. Курбонов // Республиканская научно-практическая конференция «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – Душанбе, 2009. –С.208-210.

43. Маматов, Э.Д. 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.
44. **Курбонов, А.С.** Разложение данбурита выщелачиванием азотной кислотой / А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов // Республиканская научно-практическая конференция, посвящ. 100-летию ак. АН РТ С.М. Юсуповой «Горные, геологические, экологические аспекты и развития горнорудной промышленности в XXI веке». –Душанбе, 2010. –С.126-128.
45. Ашуров, Н.А. Рентгенофазовый анализ исходного и прокалённого данбурита месторождения Ак-Архар / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, П.М. Ятимов, **А.С. Курбонов**, Ф. Кувватов // Республиканская научно-практическая конференция «Роль образования и науки в учении и воспитании молодого поколения». –Курган-Тюбе, 2010. –С. 271-273.
46. **Курбонов, А.С.** Азотнокислотное разложение обожжённого данбуритового концентрата Ак-Архар Таджикистана / А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов // Научно-практическая конференция «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». – Ч.2. –Душанбе, 2011. –С.123-127.
47. Худоёров, Д.Н. Коркарди данбурити ибтидои бо хлориди калсий дар харорати 800-1000°C / Д.Н. Худоёров, Э.Д. Маматов, **А.С. Курбонов** // Донишгохи миллии Тоҷикистон. Илм ва фановари. – Душанбе: Сино, 2014. -№1. –С.889-893.
48. Маматов, Э.Д. Выщелачивание данбуритов Ак-Архара серной кислотой / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, П.М. Ятимов, **А.С. Курбонов**, Машаллах Сулаймони, У.М. Мирсаидов // VII Международна научна практична конференция «Бъдещето въпроси от света на науката. –Т.26. -Болгария, София, 2011. –С.78-81.
49. Худоёров, Д.Н. Разложение концентрата данбурита в присутствии хлорида кальция / Д.Н. Худоёров, Э.Д. Маматов, **А.С. Курбонов** // Республиканская конференция «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов»: Сборник докладов. –Душанбе, 2013. –С.889-893.
50. Якубов, З.Т. Азотно- и уксуснокислотное разложение боросиликатных руд Таджикистана / З.Т. Якубов, **А.С. Курбонов**, У.М. Мирсаидов // Материалы республиканской научно-практической конференции: XII Нумановские чтения «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан». – Душанбе, 2015. -С.49-51.
51. **Курбонов, А.С.** Разложение борного концентрата месторождения Ак-Архара Таджикистана минеральными кислотами / А.С. Курбонов, Ф.А.

- Назаров, З.Т. Якубов, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Там же. - С.51-53.
52. **Курбонов, А.С.** Разложение боросиликатных руд минеральными кислотами / А.С. Курбонов, Ф.А. Назаров, У.Х. Усманова, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Там же. –С.53-55.
53. Назаров, Ф.А. Разложение борного концентрата методом спекания с NaOH / Ф.А. Назаров, **А.С. Курбонов**, Г.У. Бахриддинова, Д.О. Давлатов, У.М. Мирсаидов // Республиканская научно-практическая конференция «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан», посвящ. «Дню химика» и 80-летию со дня рождения д.т.н., проф., ак. Международной инженерной академии А.В.Вахобова. –Душанбе, 2016. –С.120-122.
54. Баротов, А.М. Спекание борного концентрата с хлоридом кальция / А.М. Баротов, **А.С. Курбонов**, Д.О. Давлатов, У.М. Мирсаидов // Там же. – С.126-128.
55. **Курбонов, А.С.** Уксуснокислотное разложения боросиликатного концентрата / А.С. Курбонов, З.Т. Якубов, Д.Дж. Джураев, У.М. Мирсаидов // Там же. –С.128-130.
56. **Курбонов, А.С.** Хлорное и кислотное разложение боросиликатных руд Таджикистана / А.С. Курбонов, З.Т. Якубов, Ф.А. Назаров, П.М. Ятимов, У.М. Мирсаидов // Материалы VIII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования». –Душанбе, 2016. -С.23-25.
57. Малый патент Республики Таджикистан ТЖ №848. Способ переработки боросиликатного сырья / **А.С. Курбонов**, А.М. Баротов, Ф.А. Назаров, Д.О. Давлатов, У.М. Мирсаидов. – Выдан 03.10.2017.

ШАРҲИ МУХТАСАР

ба дииссертатсияи Қурбонов Амиршо Соҳибназарович «Асосҳои технологии коркарди маъданҳои боросиликати бо методҳои кислотагӣ ва гудохтан» барои дарёфти дараҷаи илмии доктори илмҳои химия аз рӯи иҳтисоси 05.17.01- технологияи моддҳои ғайриорганикӣ

Мақсади корҳои таҳқиқотӣ ин аз омӯзиши равандҳое, ки ҳангоми таҷзияи маъдани боросиликати бо таъсири реагентҳои кислотаҳои нитрат ва атсетат ба амал меоянд ва коркарди усули гудозиши таҷзияи маъдани боросиликати дар иштироки реагентҳои ишқор ва намакҳои хлоридҳои калсий ва натрий, дарёфти параметрҳои оптималии равандҳои таҷзия, таҳқиқи равандҳои кинетикӣ ва коркарди асосҳои технологӣ барои истихроҷи самараноки конҳои бордор иборат мебошад.

Дар қори илмии мазкур масъалаи истихроҷи маъданҳои боросиликати Тоҷикистон бо таъсири кислотаҳои нитрат ва атсетат дида баромада шудааст. Равандҳои таҷзияи ашёи хоми бордошта дар ҳудуди васеи параметрҳои раванди технологӣ: ҳарорат, қосцентратсияи кислота, давомнокии раванд ва андозаи зарраҳо омӯхта шудааст.

Таҳқиқоти оид ба коркарди асосҳои физикӣ-химиявӣ ва технологияи таҷзияи кислотагии ашёи хоми бордошта гузаронидашуда имкон доданд, ки шароитҳои оптималии ҷудокунии компонентҳои фоидаовар ёфта, барои таҷзияи кислотаи нисбатан муносибтар интихоб карда шавад.

Ҳамчунин таъсири ҳарорат, давомнокии раванд, қосцентратсия ва андозагирии кислота дар раванди таҷзия омӯхта шуданд, ки ин барои ёфтани параметрҳои оптималии технологӣ нақши муҳим мебозанд.

Дар аксар равандҳои таҷзияи маъданҳои боросиликати суръати ишқорнокунӣ бо муодилаи тартиби якум тавсиф карда мешавад. Энергияи фаъолгардонии бо муодилаи Аррениус муқаррар карда шуд. Нишон дода шуд, ки таҷзияшавӣ дар ҳудудҳои кинетикӣ ва ё диффузионӣ мегузарад.

Усули гудозиши истихроҷи маъданҳои боросиликати Тоҷикистон бо таъсири реагентҳои хлордор, аз ҷумла коркарди маъданҳои боросиликати ибтидоӣ ва қосцентрати он бо методи гудозиш дар иштироки CaCl_2 , коркарди маъдани боросиликати ибтидоӣ ва қосцентрати он бо усули гудозиш дар иштироки NaCl омӯхта шудааст. Кинетикаи раванди бо таъсири кислотаи хлорид таҷзияшавии гудохтаи маъдани ибтидоии боросиликати ва қосцентрати он бо хлориди калсий ва натрий омӯхта шуданд. Тарҳи принсипиалии технологияи истихроҷи маъданҳои боросиликати бо усули гудозиш дар иштироки CaCl_2 ва хлориди натрий коркард ва пешниҳод гардид.

Рисолаи диссертатсионӣ аз ҷаҳор боб иборат буда, муқаддима, боби таҳлили адабиёт, се боби маводҳои эксперименталӣ, муҳокимаи натиҷаҳо, хулосаҳо, рӯйхати мақолаҳо ва замимаҳо дар бар мегирад. Диссертатсия дар 240 саҳифаи ҳурфчинии компютерӣ баён мегардад, ки дар он 26 ҷадвал, 102 расм, инчунин рӯйхати адабиёти истифодашуда иборат аз 146 сарчашма ҷой дода шудааст.

Аз рӯи мавзуи диссертатсия 57 интишороти илмӣ, аз ҷумла 39 мақола дар маҷалаҳои тақрибии бонуфуз, ки КАО-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон тавсия намудааст ва дар 10 конференсияҳои байналмилалӣ ва ҷумҳуриявӣ нашр шудаанд. Як нахустпатенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ба даст оварда шудааст ва 1 монография батабъ расидааст.

Калимаҳои калидӣ: маъдани ибтидоии боросиликати, фанигардонидашуда, данбурит, таҷзия бо кислотаи сирко, таҷзия бо кислотаи нитрат, ишқоронӣ, энергичи фаъолшавӣ, раванди гудозиш, маъдани тафсонидашудаи боросиликати, гидроксиди натрий, таҷзия бо кислотаи хлорид, дараҷаи ҷудошавӣ, нақшаи технологӣ, реагентҳои натрий ва калсийдошта, таҳлили диференсиало-термикӣ ва рентгено-фазавӣ

РЕЗЮМЕ

к диссертации Курбонова Амиршо Сохибпазаровича «Технологические основы переработки боросиликатных руд кислотными и спекательными методами», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.01- технология неорганических веществ

Целью настоящей работы является изучение процессов, протекающих при разложении боратных руд с реагентами - азотной и уксусной кислотами, разработка основ разложения боросиликатного сырья спекательным способом с участием реагентов – щёлочи и хлоридов кальция, натрия. Поиск наиболее рациональных параметров для разложения, изучение кинетики протекающих процессов разложения, разработка технологических основ комплексной переработки боратных руд.

В настоящей работе рассмотрен вопрос переработки боросиликатных руд Таджикистана азотной и уксусной кислотами. Изучены процессы разложения борного сырья в широком интервале параметров технологического процесса: температура, концентрация кислоты, продолжительность процесса и размер частиц.

Проведённые исследования по разработке физико-химических основ и технологии кислотного разложения борного сырья позволили найти оптимальные условия выделения полезных компонентов и выбрать наиболее подходящую кислоту для разложения.

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

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

Изучен спекательный способ переработки боросиликатных руд Таджикистана с хлорсодержащими реагентами, в частности, переработка исходной боросиликатной руды и её концентрата методом спекания с CaCl_2 , переработка исходной боросиликатной руды и её концентрата методом спекания с NaCl . Изучена кинетика процесса солянокислотного разложения спека исходной боросиликатной руды и её концентрата с хлоридами кальция и натрия. Разработаны принципиальные технологические схемы переработки боросиликатных руд методом спекания с CaCl_2 и хлоридом натрия.

Диссертационная работа состоит из четырёх глав, включает введение, обзор литературы, три главы экспериментального материала, обсуждение результатов, выводы, список литературы и приложений. Диссертации изложена на 235 страницах компьютерного набора, иллюстрирована 102 рисунками и содержит 26 таблиц. Список литературы включает 146 наименований.

По теме диссертации опубликованы 57 работ, в том числе 39 статей в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан, а также в материалах 10 международных и республиканских конференций. Получен 1 Малый патент Республики Таджикистан и опубликована 1 монография.

Ключевые слова: исходная боросиликатная руда, концентрат, данбурит, месторождения, уксуснокислотное разложение, азотнокислотное разложение, выщелачивание, энергия активации, процесс спекания, обожжённой боросиликатного руда, гидроксид натрия, соляно-кислотного разложения, степень извлечения, технологическая схема, натрий- и кальцийсодержащий реагенты, дифференциально-термический и рентгенофазовый анализ.

SUMMARY

to the dissertation of Kurbonov Amirsho Sohibnazarovich “Technological basis of the processing of borosilicate ores by acid and sintering methods” submitted for the degree of Doctor of Chemical Sciences in the specialty 05.17.01- technology of inorganic substances

The purpose of this work are to study the processes occurring during the decomposition of borate ores with reagents - nitric and acetic acids, the development of the basis for the decomposition of borosilicate raw materials by the sintering method with reagents - alkali and calcium, sodium chlorides. The search for the most rational parameters for decomposition, the study of the kinetics of the processes of decomposition, the development of technological bases for the integrated processing of borate ores.

This paper addresses the issue of processing borosilicate ores in Tajikistan with nitric and acetic acids. The processes of decomposition of boron raw materials are studied in a wide range of process parameters: temperature, acid concentration, process time, and particle size.

Conducted research on the development of physicochemical bases and the technology of acid decomposition of boron raw materials allowed us to find the optimal conditions for the separation of useful components and select the most suitable acid for decomposition.

The effect of temperature, duration of the process, concentration and dosage of the acid on the decomposition process, which plays an important role in finding the optimal technological parameters, is studied.

In many processes of decomposition of borosilicate ores, the leaching rate is described by a first-order equation. The activation energy is determined using the Arrhenius equation. It is shown that the decomposition proceeds in the kinetic or diffusion regions.

The sintering method of processing borosilicate ores of Tajikistan with chlorine-containing reagents was studied, in particular, the processing of the initial borosilicate ore and its concentrate by sintering with CaCl_2 , the processing of the original borosilicate ore and its concentrate by sintering with NaCl . The kinetics of the hydrochloric acid decomposition process of the sintering of the initial borosilicate ore and its concentrate with calcium and sodium chlorides was studied. The principal technological schemes for the processing of borosilicate ores by sintering with CaCl_2 and sodium chloride have been developed.

This dissertation work consists of four chapters, includes an introduction, a review of the literature, three chapters of experimental material, a discussion of the results, conclusions, a list of references and applications. The dissertation is presented on 235 pages of computer typing, illustrated with 102 figures and contains 26 tables. References include 146 items.

On the topic of the thesis, 57 papers were published, including 39 articles in journals recommended by the Higher Attestation Commission under the President of the Republic of Tajikistan, as well as in materials of 10 international and republican conferences. 1 Small patent of the Republic of Tajikistan was received and 1 monograph was published.

Key words: initial borosilicate ore, concentrate, danburite, deposits, acetic acid decomposition, nitric acid decomposition, leaching, activation energy, sintering process, burnt borosilicate ore, sodium hydroxide, hydrochloric acid decomposition, extraction rate, technological scheme, sodium hydroxide, calcium hydroxide, extraction hydrochloride, extraction rate, technological scheme, sodium calcium, calcium hydroxide, extraction level, technological scheme, sodium calcium, differential thermal and X-ray phase analysis.

Разрешено к печати 11.01.2019с. Подписано в печать
12.01.2019. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Формат 60x84 1/16. Гарнитура литературная
Усл.печ.л.3,1. Тираж 100 экз. Заказ №475

ОАО “Чопхонаи Дониш”: 734063,
г.Душанбе, улица Айни 299/4