

На правах рукописи



УСМОНОВА УМЕДА ХУРШЕДОВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗЛОЖЕНИЯ
БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД СОЛЯНОЙ
И СЕРНОЙ КИСЛОТАМИ**

02.00.01 - неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Душанбе — 2015

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

Научный руководитель: **Маматов Эргаш Джумаевич,**
кандидат технических наук, зав.лабораторией комплексной переработки минерального сырья и отходов Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан

Научный консультант: **Мирсаидов Ульмас Мирсаидович,**
академик АН Республики Таджикистан

Официальные оппоненты: **Юнусов Музаффар Мамаджанович,**
доктор химических наук, профессор кафедры экологии Горно-металлургического Института Таджикистана

Бобоев Худжаназар Эшимович,
кандидат химических наук, заместитель директора Государственного учреждения «НИИ металлургии» ГУП «Таджикская алюминиевая компания»

Ведущая организация: Таджикский технический университет им.акад.М.Осими, кафедра общей и неорганической химии, г. Душанбе

Защита состоится «__» _____ 2015 года в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.02 при Институте химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г.Душанбе, ул. Айни 299/2.
e-mail: gulchera@list.ru

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

Автореферат разослан «__» _____ 2015 г.

**Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук,
профессор**



Абулхаев В.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Настоящая работа является продолжением научно-исследовательских работ, проводимых в Институте химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан в области комплексной переработки боратных руд. Области применения борных соединений (боратов) чрезвычайно многочисленны и разнообразны.

Из всего многообразия областей применения боратов выделяются наиболее крупные: производство стекла, стекловолокна и других стекло-видных материалов (эмалей, глазурей и т.п.), моющих и отбеливающих средств.

Учитывая широкое использование борных соединений, переработка борсодержащих руд является актуальной. В Республике Таджикистан имеется Ак-Архарское месторождение боратных руд на Памире, содержащее данбурит. В исходной руде Ак-Архарского месторождения содержится более 10% B_2O_3 .

Комплексная разработка переработки борсодержащих руд Ак-Архарского месторождения позволит освоить новый вид борсодержащего сырья.

Поэтому разработка эффективных способов переработки данбуритовой руды соляной и серной кислотами с извлечением составляющих её полезных компонентов является актуальной **задачей**.

Цель настоящей работы – изучение процессов разложения борсодержащей руды – данбурита соляной и серной кислотами, нахождение оптимальных параметров процесса разложения, изучение кинетики процессов и разработка технологических основ переработки руды.

Основными задачами исследования являются:

- изучение химического и минералогического составов данбуритовой руды;
- изучение физико-химических свойств данбуритовой руды до и после обжига и конечных продуктов кислотной переработки на основании данных рентгенофазового и дифференциально-термического методов анализа с целью избирательного извлечения их составляющих;
- изучение влияния процесса термической обработки на переработку данбуритовой руды соляной и серной кислотами;
- изучение кинетики процесса разложения предварительно обожжённой данбуритовой руды соляной и серной кислотами;
- разработка принципиальной технологической схемы переработки данбуритовой руды соляной и серной кислотами.

Научная новизна работы.

Изучены процессы разложения данбуритовой руды соляной и серной кислотами. Показаны вероятности протекания реакции по изменению величины энергии Гиббса (ΔG) и установлены возможные механизмы химических реакций процесса кислотного разложения борсодержащей руды, результаты которых обоснованы физико-химическими

методами анализа. Разработана принципиальная технологическая схема переработки данбуритовой руды кислотными способами.

Практическая значимость работы.

Результаты исследования могут быть использованы при получении различных продуктов из боросиликатных и боратных руд, также при разработке технологии переработки борсодержащего сырья.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты химических, минералогических и физико-химических исследований данбуритовой руды и продуктов её разложения соляной и серной кислотами;
- результаты исследований кинетики процессов соляно- и сернокислотного разложения обожжённой данбуритовой руды;
- результаты комплексной переработки данбуритовых руд соляной и серной кислотами.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликованы 4 статьи и 3 тезиса докладов.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждались на: ежегодной научно-практической конференции Института химии им. В.И.Никитина АН РТ (Душанбе, 2013); Международном семинаре «Урановое наследие Советского Союза в центральной Азии: проблемы и решения» (Душанбе, 2012); Республиканской научно-практической конференции «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); Международной конференции «Комплексный подход к использованию и переработке угля» (Душанбе, 2013).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из 5 глав, введения, литературного обзора, методики эксперимента и химического анализа, разложения данбуритовых руд соляной и серной кислотами, представляет собой рукопись, изложенную на 103 страницах компьютерного набора, и включает 11 таблиц, 24 рисунка, а также список литературы из 134 библиографических названий.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, а также отражена научная новизна, практическая значимость, публикации, апробация работы и объем диссертации.

В первой главе рассмотрены имеющиеся в литературе данные о боратных месторождениях, физико-химические свойства данбурита, методы переработки минеральных и боратных руд, кислотное разложение данбуритовой руды. На основе литературного обзора сделаны соответствующие заключения и обоснование по выбору темы диссертационной работы.

Вторая глава посвящена различным методикам химических анализов. Определены химический и минералогический составы данбуритовой руды. Показаны вероятности протекания реакции солянокис-

лотного разложения по изменению величины энергии Гиббса (ΔG). Стехиометрический расчёт соляной и серной кислот при разложении данбуритовой руды.

В третьей главе изложены результаты солянокислотного разложения исходной и обожжённой данбуритовой руды. Изучена кинетика солянокислотного разложения обожжённой данбуритовой руды.

В четвертой главе изложены результаты сернокислотного разложения исходной и обожжённой данбуритовой руды. Изучена кинетика сернокислотного разложения обожжённой данбуритовой руды.

В пятой главе рассматривается сравнительная оценка разложения обожжённой данбуритовой руды и её концентрата соляной кислотой. Изучены особенности процесса солянокислотного разложения бор- и алюминийсодержащего сырья Таджикистана. Разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки данбуритовой руды соляно- и сернокислотными способами.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДАНБУРИТОВОЙ РУДЫ

1.1. Минералогическая и физико-химическая характеристика данбуритовой руды

Химический и минералогический составы данбуритовой руды были определены объемным, пламенно-фотометрическим и рентгенофазовым методами анализа. В таблице 1 приведён химический состав данбуритовой руды.

Таблица 1. Химический состав данбуритовой руды Ак-Архарского месторождения

Содержание, мас%	Компоненты												
	B_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	TiO_2	MnO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	П.п.п.
	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

Методом РФА установлено, что главными рудообразующими минералами данбуритовой руды являются: данбурит, датолит, гидрослюда, кальцит, кварц и др. Результаты РФА прокаленной данбуритовой руды при температуре 950-980°C приведены на рисунке 1.

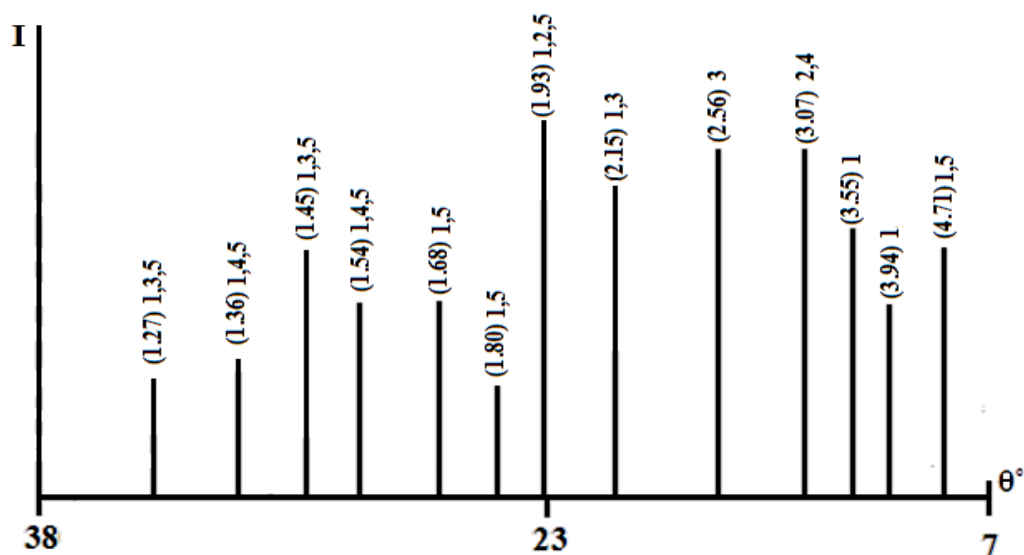


Рис.1. Штрих-диаграмма данбуритовой руды Ак-Архарского месторождения после предварительного обжига: 1 – данбурит, 2 – датолит, 3 – гидрослюда, 4 – кальцит, 5 – кварц.

Очевидно, что при прокаливании происходит термодеструкция этих минералов и перестройка кристаллической структуры α -модификаций в β - или γ -формы, которые отличаются хорошей растворимостью.

На рисунке 2 представлена термограмма данбуритовой руды, где имеются глубокие эндозффекты при 780 и 950°C, которые, по-видимому, связаны с удалением летучих компонентов и образованием дибората кальция.

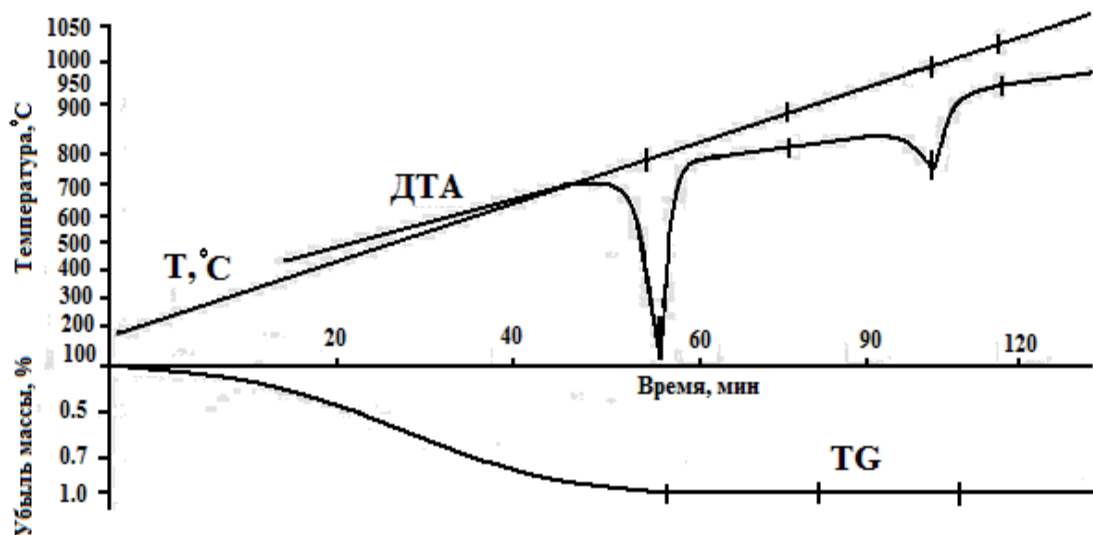


Рис.2. Термограмма данбуритовой руды.

1.2. Методика химического анализа

В работе использовали следующие методы химического анализа: перманганатометрию, комплексометрию, пламенную фотометрию.

Метод комплексометрии применён нами для количественного анализа алюминия, кальция и магния.

Содержание калия и натрия в образцах и породах определяли методом фотометрии пламени (ПФМ).

Перманганатометрическим методом определяли кальций.

Роданометрический метод использовали для определения Cl^- -иона. Определение проводили путем связывания Cl^- -иона азотнокислым серебром и оттитровыванием избытка реагента роданидом в присутствии ионов Fe^{3+} .

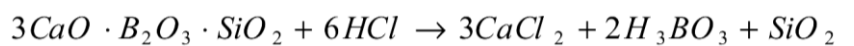
Для определения борной кислоты использовали её способность вступать во взаимодействие с многоатомными спиртами (глицерин, маннит, инвертный сахар, дульцит, сорбит) с образованием более сильных комплексных кислот, титрующихся растворами едкого натра или калия с применением подходящих индикаторов (бромфеноловый синий, фенолфталеин) или потенциометрическим методом, широко применяющимся в аналитической практике.

Содержание оксидов B , Al , Fe , Ti , Ca , Mg , K , Na , P и Si в исходном сырье определяли как весовым, так и комплексометрическим методами.

2. СОЛЯНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДАНБУРИТОВОЙ РУДЫ

2.1. Разложение данбуритовой руды соляной кислотой

Основные реакции, протекающие при разложении обожжённой данбуритовой руды соляной кислотой, по-видимому, можно представить в следующем виде с учётом образования в растворе $CaCl_2$ и других хлоридов:



Соляная кислота для разложения дозировалась из расчёта образования хлоридов кальция, алюминия, железа и борной кислоты. Проба данбуритовой руды измельчалась до размера частиц 0.1 мм и разложение проводили в термостатированном реакторе с мешалкой. Пульпу фильтровали и промывали дистиллированной водой. В растворе определяли содержание бора, железа, алюминия и кальция по известной методике.

Результаты исследования солянокислотного разложения данбуритовой руды приведены на рисунке 3.

Изучено влияние температуры на ход реакции от 30 до 100°C (рис.3а). Руду обрабатывали 20% соляной кислотой при продолжи-

тельности процесса 60 мин. С ростом температуры степень извлечения компонентов возрастает и при 95°C составляет (в %): V_2O_3 – 9.28; Fe_2O_3 – 35.58; Al_2O_3 – 28.08 и CaO – 8.57.

Зависимость степени извлечения компонентов при вскрытии данбуритовой руды от продолжительности процесса изучали при температуре 95°C в интервале от 15 до 90 мин 20% соляной кислотой (рис.3б).

Установлено, что при увеличении продолжительности кислотной обработки от 15 до 60 мин степень извлечения всех компонентов увеличивается и достигает максимального значения (в %): V_2O_3 – 9.28; Fe_2O_3 – 35.58; Al_2O_3 – 28.08 и CaO – 7.34. Концентрация соляной кислоты изменялась от 5 до 25 мас%, результаты исследований приведены на рисунке 3в. Установлено, что оптимальной концентрацией кислоты, вводимой в реакционную массу, является 20% и наилучшей дозировкой кислоты является ее 100-140% от стехиометрического количества.

На основании выполненных исследований определены следующие оптимальные условия процесса солянокислотной обработки данбуритовой руды: температура кислотного разложения – 95°C; длительность процесса – 60 мин; концентрация кислоты - 20%; дозировка кислоты – 100-140% от стехиометрического количества; размер частиц исходной руды – 0.1 мм.

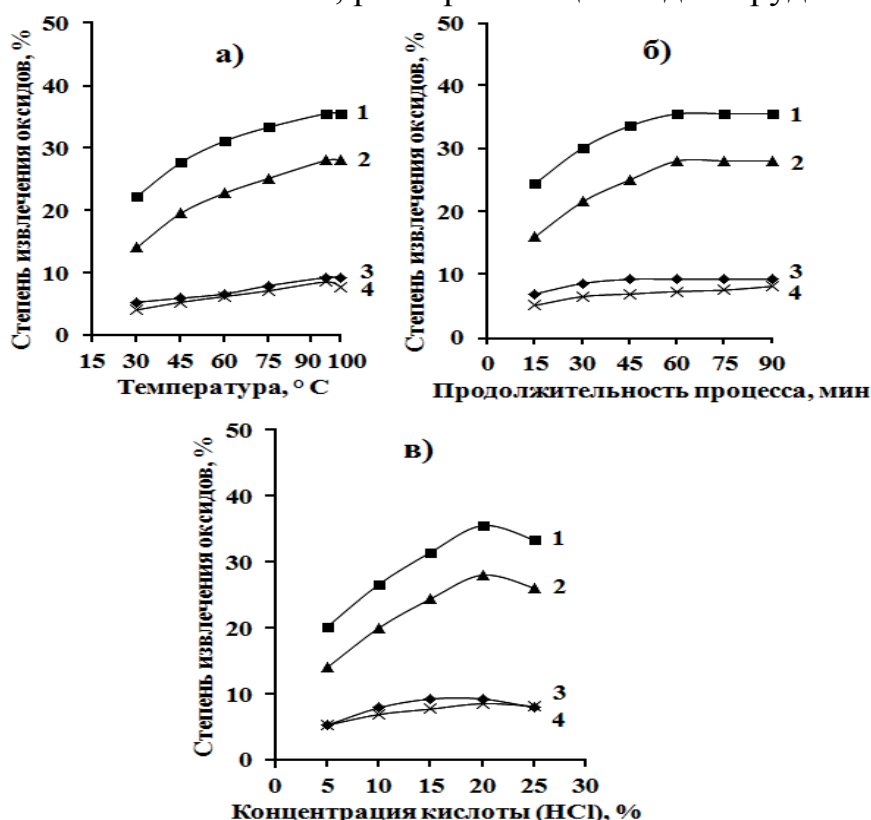


Рис.3. Зависимость степени извлечения оксидов из состава данбуритовой руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl (размер частиц <0.1 мм; температура – 95°C; продолжительность процесса – 60 мин; C_{HCl} - 20 мас%). 1 - Fe_2O_3 ; 2 - Al_2O_3 ; 3 - V_2O_3 ; 4 - CaO .

2.2.Разложение обожжённой данбуритовой руды соляной кислотой

Рациональными условиями термической обработки без полного плавления можно рекомендовать следующие условия: температура - 950-980°C, продолжительность процесса – 50-60 мин.

Исследования солянокислотного разложения данбуритовой руды с предварительным обжигом и результаты РФА остатка данбуритовой руды приведены на рисунках 4 и.5.

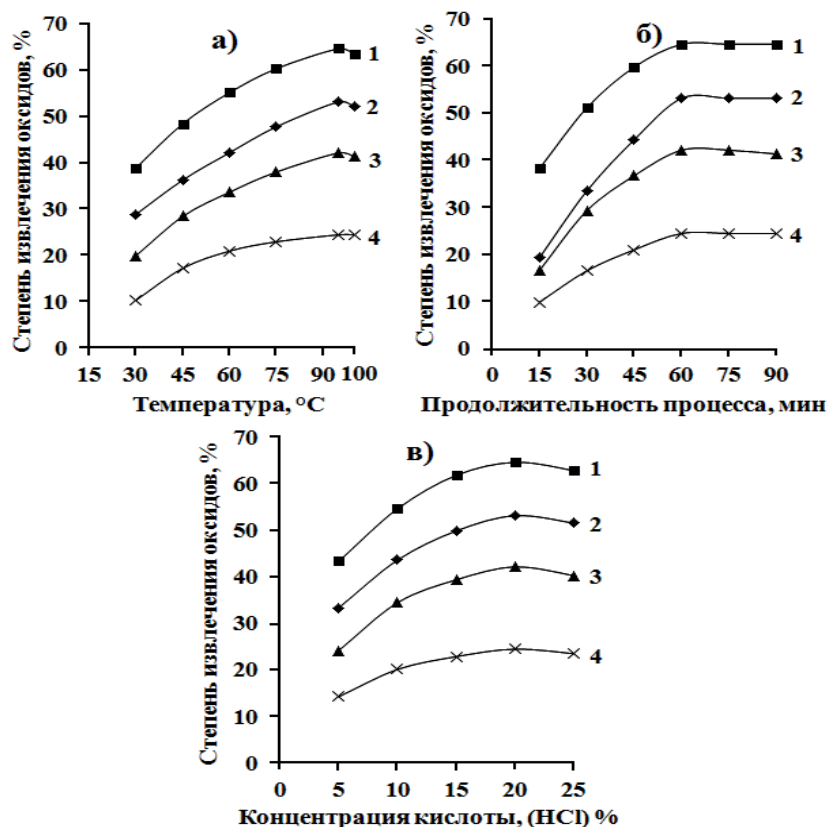


Рис.4. Зависимость степени извлечения оксидов из состава обожженной данбуритовой руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl (размер частиц <0.1 мм; температура – 95°C; продолжительность процесса – 60 мин; C_{HCl} – 20 мас%). 1 – Fe_2O_3 ; 2 – V_2O_3 ; 3 – CaO ; 4 – Al_2O_3 .

Изучено влияние температуры на ход реакции от 30 до 100°C (рис.4а).

Степень извлечения V_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO с повышением температуры до 95°C достигает максимального значения, составляя при этом (в мас%): V_2O_3 – 53.2; Fe_2O_3 – 64.68; Al_2O_3 – 42.17 и CaO – 24.48.

Зависимость степени извлечения компонентов при вскрытии данбуритовой руды от продолжительности процесса изучена при 95°C и концентрации кислоты – 20% (рис.4б). При увеличении времени кислотной обработки сырья от 15 до 60 мин степень извлечения всех компонентов увеличивается и достигает максимального значения (в %): V_2O_3 – 53.2; Fe_2O_3 – 64.68; Al_2O_3 – 42.17 и CaO – 24.48.

Для разложения борсодержащего сырья большую роль играют влияние концентрации соляной кислоты и ее дозирование (рис.5в). С ростом концентрации соляной кислоты до 5-20% степень извлечения оксидов возрастает, составляя (в %): B_2O_3 – 33.35-53.2; Fe_2O_3 – 43.37-64.68; Al_2O_3 – 24.16-42.17 и CaO – 14.22-24.48.

По результатам солянокислотного разложения обожжённой данбуритовой руды можно рекомендовать следующие условия: длительность термической обработки – 50-60 мин; температура термообработки – 950-980°C; продолжительность кислотного разложения – 60 мин; температура - 95°C; концентрация соляной кислоты – 20 мас%; размер частиц руды – 0.1 мм; дозирование соляной кислоты – 140% от стехиометрического количества.

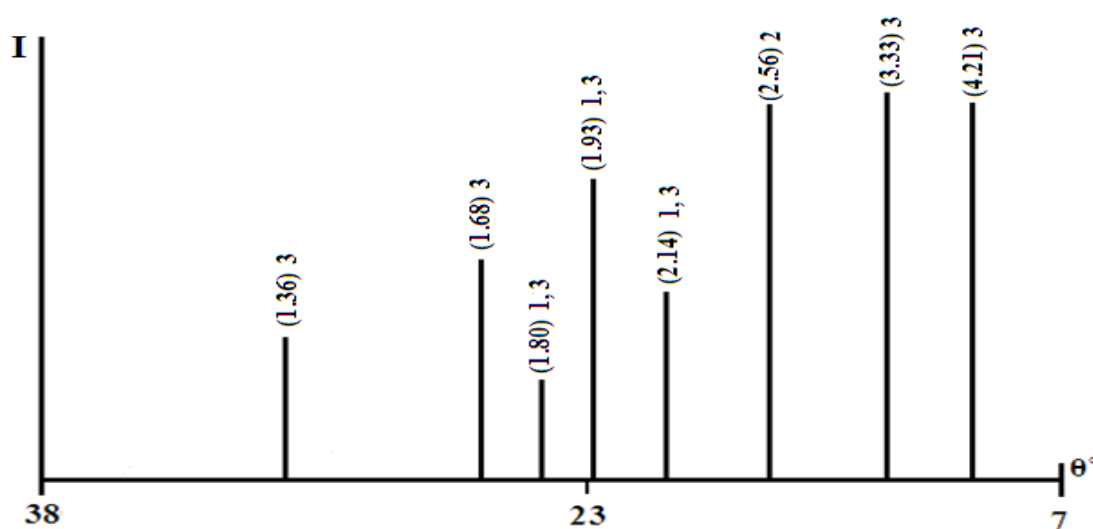


Рис.5. Штрих-диаграмма обожжённой данбуритовой руды месторождения Ак-Архар после солянокислотной обработки: 1 – данбурит, 2 – гидрослюда, 3 – кварц.

2.3. Кинетика солянокислотного разложения обожжённой данбуритовой руды

Экспериментальные данные зависимости солянокислотного разложения обожжённой данбуритовой руды для извлечения оксида бора, при температуре 30-95°C и продолжительности процесса от 15 до 60 мин, представлены на рисунке 6а, из которого видно, что при повышении температуры при продолжительности 60 мин извлечение оксида бора увеличивается от 28.9 до 53.2%.

Константы скорости разложения обожжённой данбуритовой руды рассчитывали по кинетическому уравнению Ерофеева-Колмогорова. Построенные графики зависимости (рис.6б) $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени удовлетворительно укладываются на прямую линию, имеющую отрицательный наклон.

Изменение константы скорости разложения обожженной данбуритовой руды соляной кислотой от температуры процесса подчиняется уравнению Аррениуса, что подтверждается прямолинейной зависимостью $-\lg K_{\text{ср}}$ от $1/T \cdot 10^3$ (рис.7).

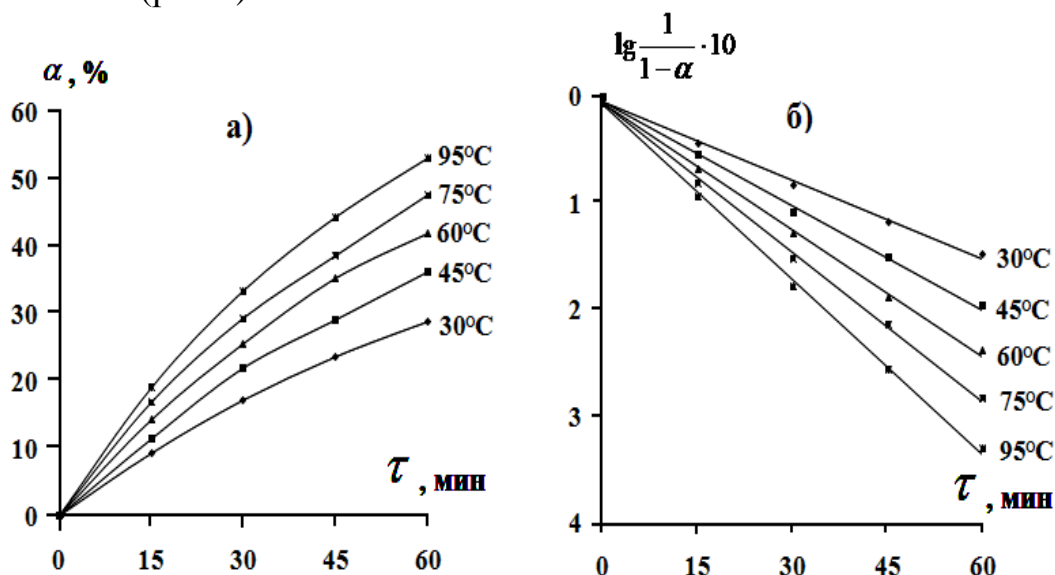


Рис.6. Зависимость степени разложения (α) оксида бора от времени (а) и $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (б) при солянокислотном разложении обожжённой данбуритовой руды.

Как видно из рисунка 7, точки удовлетворительно укладываются на прямую линию Аррениуса, по наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации солянокислотного разложения исходного обожженного данбурита, равная 11.72 кДж/моль, которая свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области.

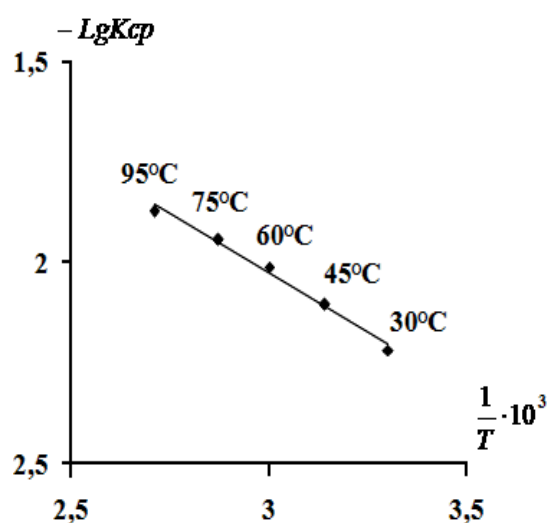


Рис.7. Зависимость $-\lg K_{\text{ср}}$ от обратной абсолютной температуры при солянокислотном разложении обожженной данбуритовой руды месторождения Ак-Архар.

3. СЕРНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДАНБУРИТОВОЙ РУДЫ

3.1. Разложение данбуритовой руды серной кислотой

Результаты исследования сернокислотного разложения данбуритовой руды приведены на рисунке 8.

При разложении данбуритовой породы серной кислотой протекает следующая реакция:



Реакция данбуритовой руды с серной кислотой изучена в интервале температур от 30 до 100°C при концентрации H_2SO_4 от 5 до 70 мас%. Руду обрабатывали стехиометрическим количеством серной кислоты в течение 15-90 мин. Извлечение оксидов железа, бора и алюминия в раствор с повышением температуры от 30 до 100°C изменяется следующим образом (рис.8а). При температуре 30°C степень извлечения оксидов составила (в %): B_2O_3 – 2.65; Fe_2O_3 – 13.56 и Al_2O_3 – 8.63 соответственно. При увеличении температуры до 95°C степень извлечения оксидов заметно возрастает, составляя (в %): B_2O_3 – 6.5; Fe_2O_3 – 23.57 и Al_2O_3 – 17.65. Дальнейшее повышение температуры не приводит к увеличению степени разложения оксидов данбуритовой руды.

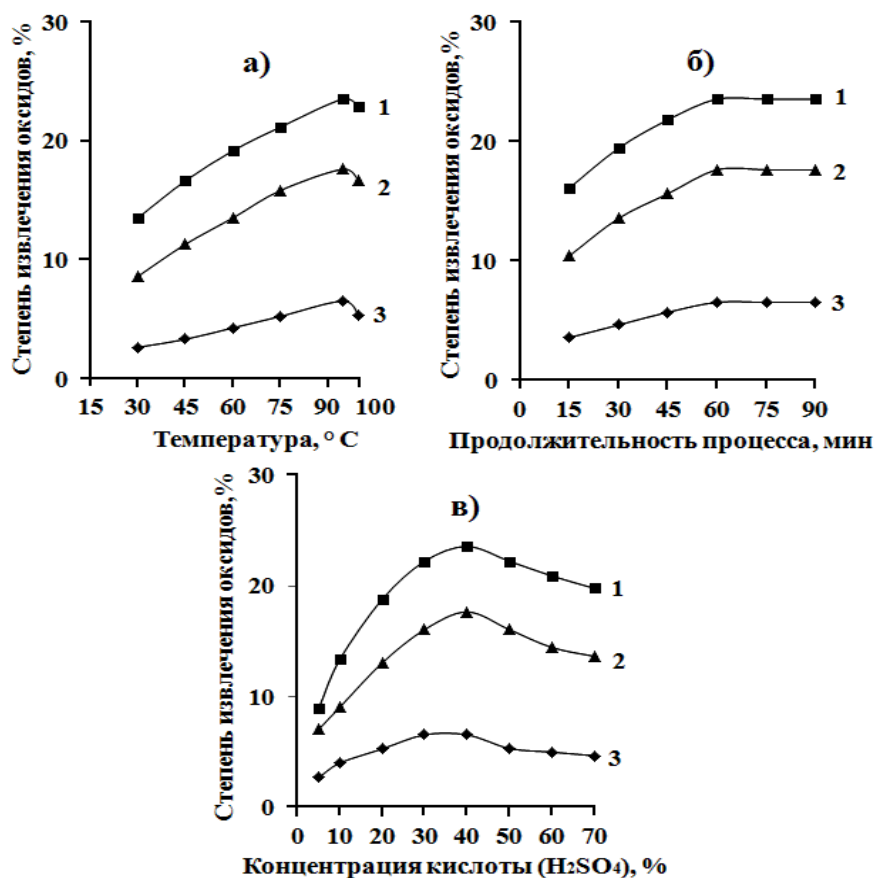


Рис.8. Зависимость степени извлечения оксидов из состава данбуритовой руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса и в) концентрации H_2SO_4 . 1 - Fe_2O_3 ; 2 - Al_2O_3 ; 3 - B_2O_3 .

В следующих опытах изучено влияние продолжительности процесса на степень извлечения оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 , входящих в состав данбуритовой руды. Результаты опытов приведены на рисунке 8б. Степень извлечения при 30 мин составляет (в %): B_2O_3 – 4.6; Fe_2O_3 - 19.45 и Al_2O_3 - 13.57. Дозировка кислоты составляла 100% от стехиометрического количества. Как видно из рисунка 8б, степень извлечения оксидов при увеличении продолжительности процесса до 90 мин изменяется следующим образом: B_2O_3 – 6.5%; Fe_2O_3 - 23.6% и Al_2O_3 - 17.6%.

С целью достижения наиболее полного разложения оксидов из состава данбуритовой руды изучена зависимость степени разложения оксидов от концентрации серной кислоты (рис.8в). Концентрация серной кислоты изменялась от 5 до 70%. Данбуритовая руда достаточно легко и полно разлагается при температуре 95°C (90 мин) 40% серной кислотой. При этом максимальные значения разложения оксидов составили (в %): B_2O_3 - 6.5; Al_2O_3 - 17.6 и Fe_2O_3 - 23.6.

При дальнейшем увеличении концентрации серной кислоты скорость разложения данбуритовой руды не изменяется. При концентрации H_2SO_4 , равной 70%, степень извлечения компонентов снижается.

Исходя из результатов проведенных опытов можно рекомендовать следующие условия для сернокислотного разложения данбуритовой руды: температура – 95°C; продолжительность процесса - 60 мин; концентрация серной кислоты – 40%.

3.2.Разложение обожжённой данбуритовой руды серной кислотой

Реакция обожжённой данбуритовой руды с серной кислотой изучена в интервале температур 30-100°C при концентрации H_2SO_4 от 5 до 70 мас% (рис.9). Извлечение оксидов железа, бора и алюминия в раствор с повышением температуры от 30 до 100°C изменяется следующим образом (рис.9а). При температуре 30°C степень извлечения оксидов составила (в %): B_2O_3 – 23.87; Fe_2O_3 – 38.48 и Al_2O_3 - 17.47 соответственно. При увеличении температуры до 95°C степень извлечения оксидов заметно возрастает, составляя (в %): B_2O_3 – 42.96; Fe_2O_3 - 57.82 и Al_2O_3 - 35.31. Дальнейшее повышение температуры не приводит к увеличению степени разложения оксидов данбуритовой руды.

В следующих опытах изучено влияние продолжительности процесса на степень извлечения B_2O_3 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 , входящих в состав данбуритовой руды. Результаты опытов приведены на рисунке 9б.

Степень извлечения при 30 мин составляет (в %): B_2O_3 – 26.23; Fe_2O_3 - 47.45 и Al_2O_3 - 22.1. Дозировка кислоты составляла 100% от стехиометрического количества. Степень извлечения оксидов при увеличении продолжительности процесса до 90 мин изменяется следующим

образом: B_2O_3 – 41.9%; Fe_2O_3 - 56.8% и Al_2O_3 - 34.12%.

С целью достижения наиболее полного разложения оксидов из состава обожжённой данбуритовой руды изучена зависимость степени разложения оксидов от концентрации серной кислоты (рис.9в).

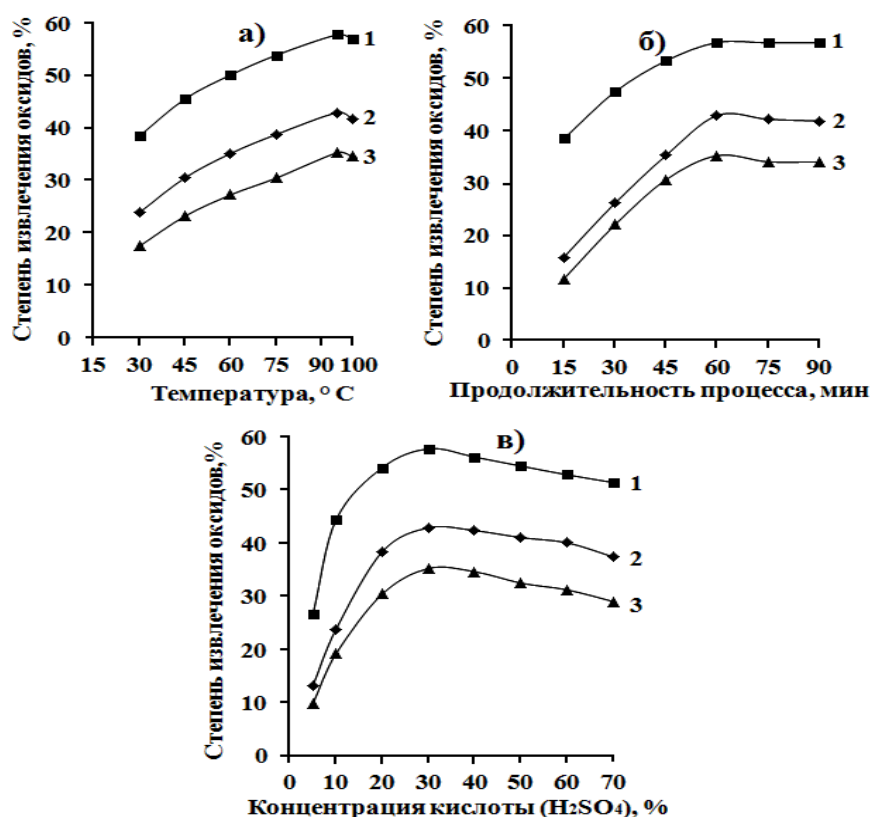


Рис.9. Зависимость степени извлечения оксидов из состава обожжённой данбуритовой руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса и в) концентрации H_2SO_4 . 1 - Fe_2O_3 ; 2 - Al_2O_3 ; 3 - B_2O_3 .

Концентрация серной кислоты изменялась от 5 до 70%. Данбуритовая руда достаточно легко и полно разлагается при температуре 95°C (90 мин) 30% серной кислотой. При этом максимальные значения разложения оксидов составили (в %): B_2O_3 - 42.96; Al_2O_3 - 57.82 и Fe_2O_3 - 35.31.

При дальнейшем увеличении концентрации серной кислоты скорость разложения данбурита не изменяется. При концентрации H_2SO_4 , равной 70%, степень извлечения компонентов снижается.

Исходя из результатов проведенных опытов можно рекомендовать следующие условия для сернокислотного разложения обожжённой данбуритовой руды: температура – 95°C; продолжительность процесса - 60 мин; концентрация серной кислоты – 30%.

Штрих-диаграмма остатка обожжённой данбуритовой руды после сернокислотной обработки приведена на рисунке 10.

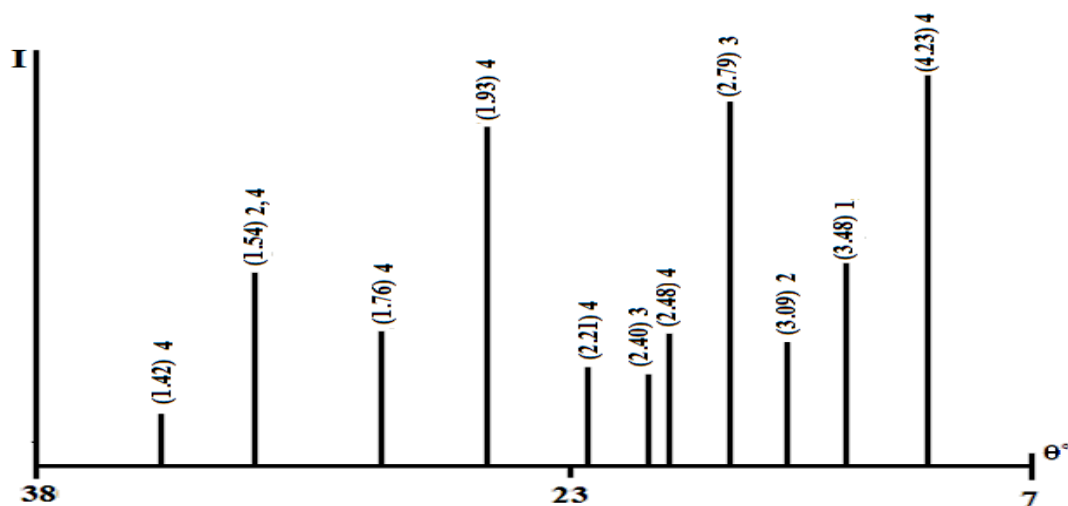


Рис.10. Штрих-диаграмма остатка обожжённой данбуритовой руды после сернокислотной обработки: 1 – данбурит, 2 - датолит, 3 – гидрослюда, 4 – кварц.

3.3. Кинетика сернокислотного разложения обожжённой данбуритовой руды

Экспериментальные данные кинетики извлечения оксида бора из состава обожжённой данбуритовой руды при сернокислотном разложении получены в интервале температур 30-95°C и продолжительности процесса от 15 до 60 минут (рис.11). Характер кинетических кривых (рис.11а) разложения обожжённой данбуритовой руды серной кислотой при извлечении в раствор оксида бора указывает на то, что разложение данбуритовой руды происходит очень быстро и в течение 60 мин при температуре 95°C достигается 42.9% извлечение. При температуре 75°C за это же время достигается 38.8% извлечение.

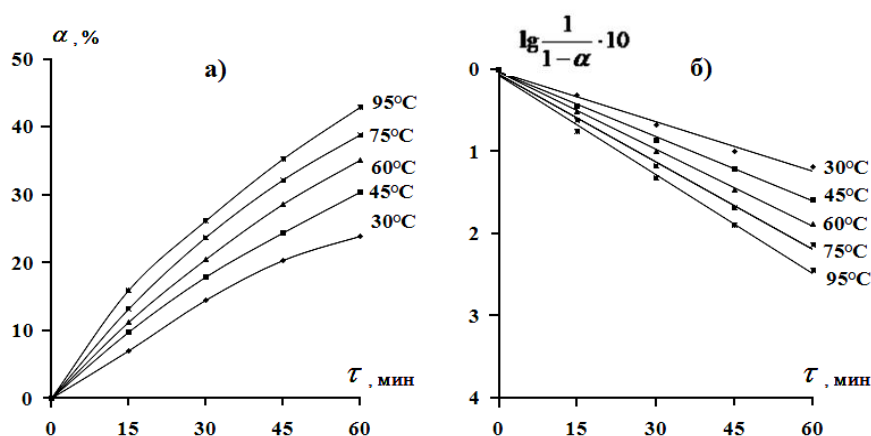


Рис.11. Зависимость степени разложения оксида бора от времени (а) и $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (б) при сернокислотном разложении обожжённой данбуритовой руды.

Константы скорости разложения данбуритовой руды рассчитывали, используя кинетическое уравнение первого порядка.

При повышении температуры извлечение оксида бора из состава обожжённой данбуритовой руды значительно возрастает (рис.11а). В изученном интервале температур при продолжительности 60 мин степень извлечения оксида бора увеличивается от 23.8 до 42.96%.

Приведена зависимость $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (рис.11б). Полученные экспериментальные точки при различных температурах удовлетворительно укладываются на прямую и имеют отрицательный наклон.

На рисунке 12 приведена зависимость логарифма константы скорости при сернокислотном разложении обожжённой данбуритовой руды от величины обратной абсолютной температуры.

Точки удовлетворительно укладываются на прямую линию Аррениуса, по наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации при сернокислотном разложении данбуритовой руды, равная 10.33 кДж/моль (рис.12). Также по известным уравнениям была вычислена энергия активации E , численное значение которой совпадает со значением, найденным графическим методом. Численное значение энергии активации и зависимость скорости реакции при сернокислотном разложении обожжённой данбуритовой руды свидетельствуют о её протекании в диффузионной области.

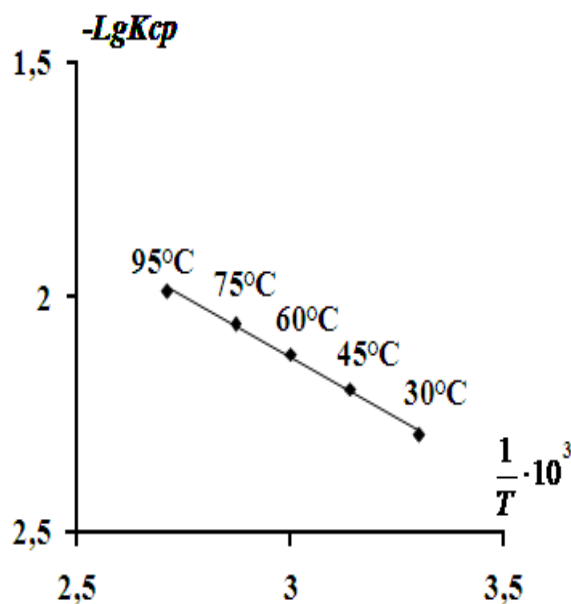


Рис.12. Зависимость $-\lg K_{cp}$ от обратной абсолютной температуры при сернокислотном разложении обожжённой данбуритовой руды месторождения Ак-Архар.

4. Принципиальная технологическая схема переработки данбуритовых руд кислотными способами

4.1. Технологические основы переработки данбуритовой руды соляной кислотой

Проведённые нами эксперименты показали, что данбуритовая руда плохо растворима в воде и слабых кислотах, однако хорошо разлагается при оптимальных концентрациях минеральных кислот.

При повышении температуры существенно возрастает степень разложения данбуритовой руды, достигая за 60 мин при 75-95°C извлечения 53.2%. При 30°C разложение исходного данбурита незначительно. Выявлено, что на степень и скорость перехода оксидов алюминия, железа, бора и кальция в раствор крупность частиц руды в изученных пределах (0.1мм и менее) оказывает не большое влияние. Исходя из результатов проведенных опытов, рекомендуются следующие оптимальные условия разложения: концентрация соляной кислоты 20%, крупность частиц руды 0.1 мм и температура 95°C при продолжительности перемешивания не менее 60 мин.

Проводя разложение исходной руды данбурита, рассчитывали дозировку соляной кислотой, исходя из содержания в ней оксидов, в основном алюминия, железа, бора и кальция с учетом их превращения в хлориды и борную кислоту. Сопутствующие минералы пустой породы ингибируют разложение основных борсодержащих минералов, и происходит замедление скорости реакции, что приводит к неполному разложению оксида бора. Результаты исследования показали, что увеличение дозировки кислоты в количестве 100-140% от стехиометрического количества изменяет ход реакции и приводит к возрастанию извлечения всех оксидов руды. При такой дозировке кислоты и температуре 90-95°C (крупности частиц руды 0.1 мм) за 60 мин после предварительного обжига в раствор переходит 53.2% оксида бора в виде борной кислоты. Таким образом, выявлено, что на стадии разложения данбуритовой руды соляной кислотой после предварительного обжига борный ангидрид переходит в раствор без каких-либо технологических осложнений.

Наиболее важным моментом в солянокислотной переработке исходного данбурита является выделение борной кислоты из раствора, полученного в результате разложения, и содержащего хлориды железа, кальция и алюминия. В технологический процесс возврат такого раствора невозможен, так как быстро насыщается хлоридами железа, кальция и алюминия, которые образуются при разложении новых порций руды.

Это в итоге приведет к выпадению в осадок борной кислоты вместе с хлоридами кальция, железа и алюминия при охлаждении раствора. Поэтому соли железа, алюминия и кальция из аликвотной части раствора обязательно должны быть удалены из технологического цикла, иначе

избыток маточного раствора приводит к существенному снижению кристаллизации и готовый продукт загрязняется их солями.

На рисунке 13 представлена принципиальная технологическая схема получения борной кислоты солянокислотным способом из данбуритовой руды месторождения Ак-Архар, разработанная на основании результатов исследований.

Для разложения исходной руды данбурита соляная кислота дозировалась из расчета образования борной кислоты и хлоридов кальция, железа и алюминия. Пробу данбуритовой руды измельчали, и разложение проводили в термостатированном реакторе с мешалкой и обратным холодильником. Полученную пульпу фильтровали и промывали водой. В растворе определяли содержание бора, алюминия, железа и кальция по известной методике.

Как отмечалось выше, соляная кислота очень хорошо вступает в реакцию с основными составляющими многих минералов и не взаимодействует оксидом кремния. Поэтому при разложении исходной руды данбурита соляной кислотой уже на ранней стадии процесса осуществляется селективное разделение от кремнезема. При этом балластовая примесь SiO_2 выводится из технологического потока и происходит химическое обогащение, в итоге извлекаются из раствора полезные компоненты, такие как хлориды железа, кальция, алюминия и борная кислота.



Рис.13. Принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из данбуритовой руды месторождения Ак-Архар солянокислотным способом.

Методом перекристаллизации из раствора выкристаллизовывали борную кислоту, отделяли из раствора фильтрованием и высушивали. Также нами предложен метод разделения хлоридов железа и алюминия из раствора, которые являются эффективным коагулянтом для очистки вод. Твердый остаток в основном состоит из оксида кремния, а также других неразложившихся минералов, таких как гидрослюда, кварц, неразложившаяся часть данбурита и др., которые можно использовать в промышленности строительных материалов, как исходное сырье.

4.2. Технологические основы переработки обожжённой данбуритовой руды серной кислотой

Полиминеральный состав перерабатываемых руд данбурита очень сильно колеблется, вследствие этого они обогащаются с трудом. Главными борсодержащими минералами данбуритовых руд Ак-Архарского месторождения являются данбурит и датолит. Пустую породу составляют кварц, глинистые минералы (гидрослюда, монтмориллонит) и гипс.

Дозирование серной кислоты при разложении сырья рассчитали, исходя из содержания в сырье оксидов алюминия, железа и бора, учитывая превращение их в сульфаты. При данной дозировке кислоты 80-100% от стехиометрического количества, крупности частиц породы в пределах 0.1 мм, при температуре 95°С и продолжительности процесса 45-60 мин степень извлечения оксида бора из руды составила 35.32-42.96%. Основываясь на результатах проведённых опытов, разработана принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из данбуритовой породы Ак-Архарского месторождения сернокислотным способом, которая представлена на рисунке 14.

Предложен предварительный обжиг руды при температуре 900-950°С в течение 60 мин до начала кислотного разложения. После стадии термической обработки обожжённую руду измельчали и выщелачивали с 30-40% серной кислотой.

Методом перекристаллизации из раствора выкристаллизовывали борную кислоту и отделяли из раствора фильтрованием. После высушивания была получена сухая борная кислота.

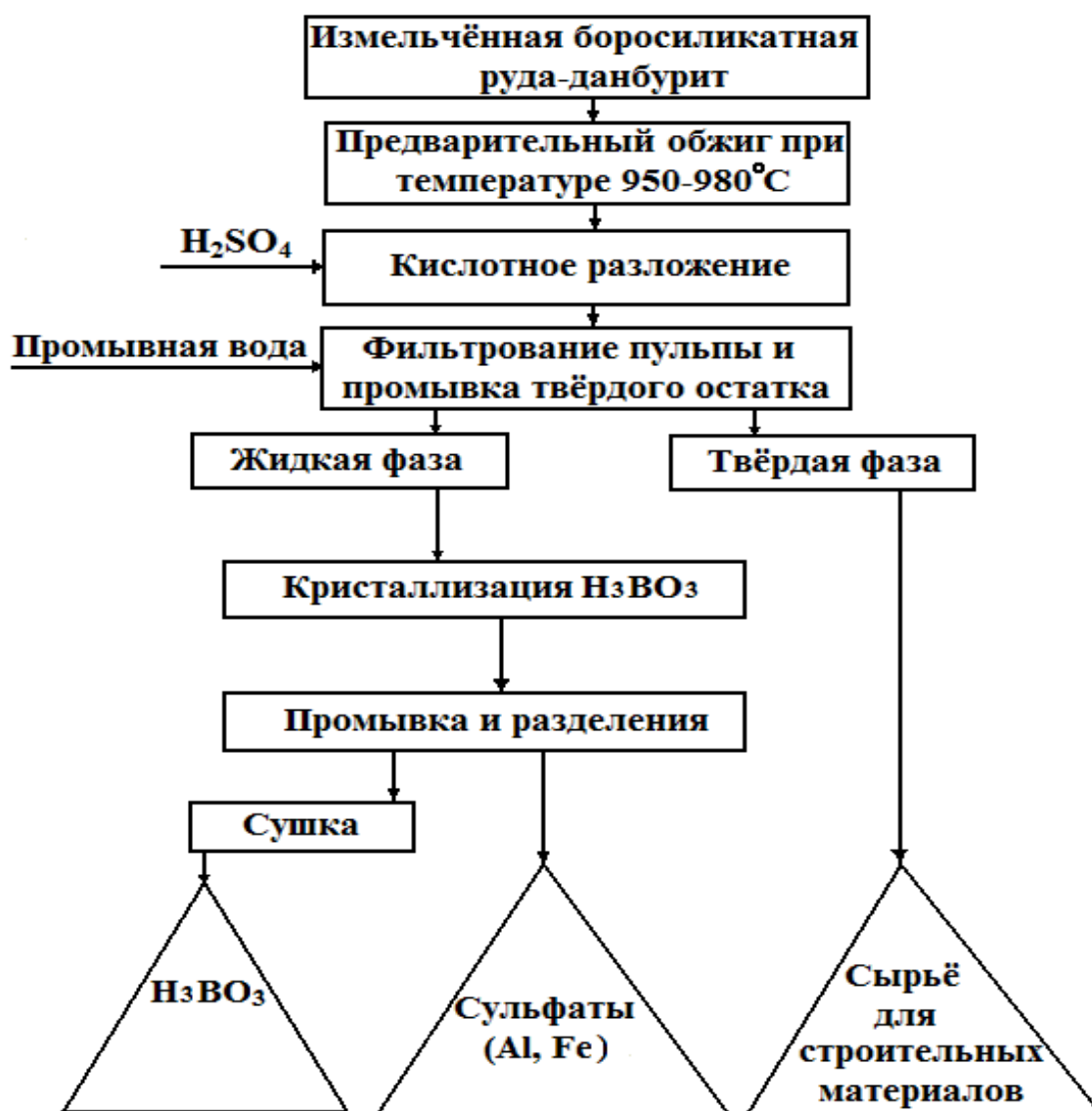


Рис.14. Принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из данбуритовой руды месторождения Ак-Архар сернокислотным способом.

ВЫВОДЫ

1. Химическим, дифференциально-термическим и рентгенофазовым методами анализа установлены химический и минералогический составы данбуритовой руды. Исследованы физико-химические свойства исходного и прокаленного сырья, и также продуктов переработки кислотного разложения.
2. Определены оптимальные условия разложения данбуритовой руды до и после предварительного обжига соляной кислотой. Найдены оптимальные условия процесса: концентрация кислоты – 20%, продолжительность – 60 мин при температуре 95°C с получением хлоридов железа, кальция, алюминия и борной кислоты.

3. Определены условия разложения исходной и обожжённой данбуритовой руды серной кислотой и найдены оптимальные условия процесса: концентрация кислоты – 40%, длительность процесса – 60 мин при температуре 95°C.
4. Исследована кинетика солянокислотного разложения обожженной данбуритовой руды. Вычислена кажущаяся энергия активации процесса, равная 11.72 кДж/моль, свидетельствующая о протекании процесса в диффузионной области.
5. Исследована кинетика разложения обожжённой данбуритовой руды серной кислотой. Вычисленная кажущаяся энергия активации равна 10.33 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области.
6. Разработана принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из боросиликатной - данбуритовой руды месторождения Ак-Архар соляно- и сернокислотными способами.

**Основные результаты диссертации отражены в
следующих публикациях:**

1. Маматов, Э.Д. Особенности процесса солянокислотного разложения бор- и алюминийсодержащего сырья Таджикистана / Э.Д. Маматов, **У.Х. Усмонова**, Ш.Б. Назаров, А. Курбонбеков, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан, 2012, №4 (149), с.51-55.
2. **Усмонова, У.Х.** Разложение обожжённого исходного данбурита соляной кислотой / У.Х. Усмонова, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан, 2012, том 55, №5, с.378-381.
3. **Усмонова, У.Х.** Сравнительная оценка разложения обожженного 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.
4. **Усмонова, У.Х.** Выщелачивание исходного и обожжённого данбурита серной кислотой / У.Х. Усмонова, Э.Д. Маматов, А. Курбонбеков, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан, 2013, том 56, №4, с.305-309.
5. Маматов, Э.Д. Изучение взаимодействия данбуритовой породы с соляной кислотой / Э.Д. Маматов, **У.Х. Усмонова**, А.Н. Ашуров, Машаллах Сулаймони // Материалы республиканской научно-практической конференции «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.

6. **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 // Материалы международного семинара «Урановое наследие Советского Союза в Центральной Азии: проблемы и решения», Душанбе, 2012, с.76-78.
7. Мирсаидов, У.М. Процесс хлорирования данбурита с использованием углей Таджикистана / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов, **У.Х. Усмонова**, Т.Ф. Махмадов, Ж.А. Мисратов // Международная научно-практическая конференция «Комплексный подход к использованию и переработке угля», Душанбе, 2013, с.149-151.

**Сдано в печать 25.02.2015 г. Разрешено в печать 30.03.2015 г.
Формат 60x84 ¹/₁₆. Гарнитура Литературная. Объем 1,5 п. л.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 100 экз.
Заказ № 01/15.**

**Издательство «Истеъдод».
734025, г. Душанбе, проспект Рудаки, 36.
Тел.: 221-95-43. E-mail: istedod2010@mail.ru**