

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. В.И.НИКИТИНА

На правах рукописи

УСМОНОВА УМЕДА ХУРШЕДОВНА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗЛОЖЕНИЯ
БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД СОЛЯНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТАМИ

Специальность: 02.00.01 - неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат технических наук

Э.Д.Маматов.

Научный консультант:

академик АН Республики Таджикистан

У.М.Мирсаидов.

Душанбе – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.	
СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ БОРАТНЫХ РУД	
1.1. Хлорные методы переработки минеральных руд.....	9
<i>1.1.1. Хлорирование боратных руд</i>	12
1.2. Кислотная переработка боратных руд.....	15
<i>1.2.1. Кислотное разложение данбуритов</i>	
<i>Ак-Архарского месторождения Таджикистана</i>	18
1.3. Экстрагирование боратных соединений.....	24
1.4. Щелочные методы получения боратных руд.....	25
1.5. Заключение по литературному обзору и основные задачи настоящей работы.....	26
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.	
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.	
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДАНБУРИТОВОЙ РУДЫ И ЕЁ КОНЦЕНТРАТА	
2.1. Характеристика данбуритовой руды месторождения Ак-Архар.....	29
2.2. Методика химического анализа.....	30
2.3. Дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы данбуритовой руды.....	35
<i>2.3.1. Дифференциально-термический анализ (ДТА) исходных веществ</i>	35
<i>2.3.2. Рентгенофазовый анализ (РФА) породы данбурита</i>	36
2.4. Термодинамическая оценка процессов разложения данбуритовой руды соляной и серной кислотами.....	39
2.5. Стехиометрический расчёт соляной и серной кислоты при разложении данбуритовой руды.....	42

ГЛАВА 3. СОЛЯНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДАНБУРИТОВОЙ РУДЫ

3.1. Разложение данбуритовой руды соляной кислотой.....	49
3.2. Солянокислотное разложение обожжённой данбуритовой руды.....	53
3.3. Кинетика разложения обожжённой данбуритовой руды Ак-Архарского месторождения соляной кислотой.....	57

ГЛАВА 4. СЕРНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДАНБУРИТОВОЙ РУДЫ

4.1. Сернокислотное разложение данбуритовой руды.....	62
4.2. Сернокислотное разложение обожжённой данбуритовой руды	66
4.3. Кинетика сернокислотного разложения обожженной данбуритовой руды.....	70

ГЛАВА 5. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА РАЗЛОЖЕНИЯ ОБОЖЖЁННОЙ ДАНБУРИТОВОЙ РУДЫ И ЕЁ КОНЦЕНТРАТА СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ И РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ДАНБУРИТОВЫХ РУД СОЛЯНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТАМИ

5.1. Сравнительная оценка разложения обожжённой данбуритовой руды и её концентрата соляной кислотой.....	74
5.2. Особенности процесса солянокислотного разложения бор- и алюминийсодержащего сырья Таджикистана.....	77
5.3. Технологические основы переработки данбуритовой руды соляной кислотой.....	80
5.4. Технологические основы переработки обожжённой данбуритовой руды серной кислотой.....	83
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	85
ВЫВОДЫ.....	89
ЛИТЕРАТУРА.....	90

ВВЕДЕНИЕ

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.

Столь разнообразное применение борных соединений связано со специфическими свойствами боркислородной группы, поведением боратных ионов в водной среде, способностью образовывать устойчивые перекисные соединения и рядом других свойств борсодержащих соединений.

Из всего многообразия областей применения боратов выделяются наиболее крупные: стекольное производство, изготовление стекловолокна и других стеклоподобных материалов (глазурей, эмалей и т.п.), моющих и отбеливающих средств.

Бораты также широко применяются для придания огнеустойчивости стройматериалам, бумаге и в частности, тканям и материалам на основе целлюлозы. Бура и борат аммония используются в различных огнестойких составах, используемых в производстве пенопластов, древесностружечных плит, для пропитки деревянных, текстильных изделий и других горючих материалов. Бура широко используется при тушении пожаров в качестве составляющего компонента огнегасящих средств.

Бор является важным микроудобрением, играя исключительно большую роль в жизни растений. Для большинства фруктовых, масличных, технических и фуражных культур он необходим как один из жизненно важных элементов, за исключением семейства цитрусовых, которое вообще не переносит бор. Отсутствие бора в почве приводит к образованию пробкового слоя на грушах и яблонях, к снижению урожайности многих технических культур, таких как сахарной свеклы, льна; к задержке роста кукурузы, клевера и люцерны,

ухудшению качества арахиса. Наличие бора увеличивает морозоустойчивость фруктов и овощей.

Бор вносится в землю как в лимоннорастворимой, так и в водорастворимой форме; он применяется вместе с удобрением, а также используется для внекорневой подкормки.

Исследования показали, что боратные стекла – ценный материал для электронной техники. В расплавленном состоянии из них можно вытягивать длинные стеклянные нити, что может найти применение в оптоэлектронике и волоконной оптике.

Бораты применяются для производства гончарных изделий. Установлено, что качественные глазурные покрытия с температурой обжига ниже 1000°C можно получить только с высоким содержанием B_2O_3 – 20% и выше.

С использованием технического дибората кальция разработан метод для получения малорастворимого октабората калия и кальция, который является основным плавнем в легкоплавких глазурях.

В настоящее время разработаны различные способы переработки борсодержащего сырья, такие как щелочные, кислотные и экстракционные.

При кислотных способах переработки борсодержащего сырья используют серную, соляную, азотную и другие минеральные кислоты, которые дают возможность селективного разделения и отделения оксида бора от кремнезёма на стадии обработки руды кислотой.

Ранее сотрудниками Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан было изучено кислотное разложение данбуритового концентрата. Непосредственно кислотное разложение данбурита не изучено.

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

Целью настоящей работы является 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).

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 102 страницах компьютерного набора, и включает 11 таблиц, 24 рисунка, а также список литературы из 134 библиографических названий.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ БОРАТНЫХ РУД

На земной поверхности бор мигрирует и концентрируется в остаточных рассолах озёр и морей, образуя боратные месторождения. Наиболее важные бораты: бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, кернит $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$, улесит $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$, гидроборацит $MgCaB_6O_{11} \cdot 6H_2O$, иньоит $Ca_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$, калиборит $KMg_2B_{11}O_{19} \cdot 9H_2O$. Бораты обычно встречаются в галогенных породах в виде скоплений кристаллов белого или бесцветного цвета, представлены моноклинной, ромбической или триклинной сингонией. Твёрдость различных боратов колеблется в пределах 1-5; плотность 1,6-2,7 кг/м³. Главные месторождения находятся в Германии (Стасфурт), Российской Федерации, Казахстане, США (Калифорния). В комплексе с другими солями бораты добываются как ценное сырьё для химической промышленности.

В Таджикистане имеется борное месторождение Ак-Архар, содержащее в основном данбурит.

Данбурит – натуральный минерал, боросиликат кальция, названный по месторождению Данбери в США (штат Коннектикут). В природе встречаются бледно-жёлтые, просто жёлтые и жёлто-бурые призматические кристаллы данбурита. Своей формой и цветом они напоминают топаз. Встречаются розоватые данбуриты. Не слишком богатое разнообразие окраски этих минералов обусловлено различными микропримесями. Хотя прозрачные кристаллы данбурита используются для огранки, а цена таких камней может составить не одну сотню долларов, изделия с данбуритами не занимают видные места на прилавках ювелирных магазинов.

Данбурит – прочное соединение, разлагающееся только сильными минеральными кислотами [1-4].

1.1. Хлорные методы переработки минеральных руд

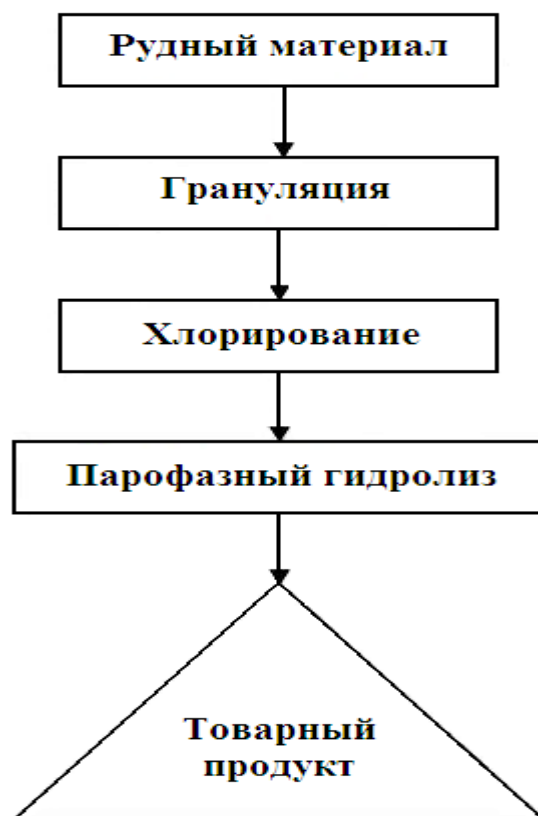
Имеются различные методы хлорирования минеральных руд: низкотемпературное хлорирование, хлоридовозгоночный процесс, хлорирование в присутствии восстановителя, хлорирование в кипящем слое и т.д. [5-24].

Метод низкотемпературного хлорирования был разработан в Институте химии им.В.И.Никитина Г.А.Бехтле [5, 25] в конце 50-х годов 20 века. Затем указанный метод получил свое развитие в работах И.А.Глухова и сотр. [6-10, 26-32].

Как известно, исследования лаборатории И.А.Глухова были посвящены разработке научных основ технологии низкотемпературного хлорирования редкометалльного рудного сырья.

На основе разнообразных обменных реакций между оксидами, хлоридами и оксохлоридами вольфрама, молибдена, рения, ниобия, тантала, титана и некоторых других элементов получено большое число новых, малоизвестных и практически неизученных соединений этих металлов, разработаны надежные методы направленного синтеза их хлоридных соединений, что дало возможность приступить к всестороннему исследованию природы и превращений указанных соединений, способности их к комплексообразованию [6-10, 26-32].

Научным результатом является создание и разработка научных основ низкотемпературного хлорирования редкометалльного рудного сырья. Расшифрована и научно разработана химическая природа процесса хлорирования, протекающего при низких температурах; отработаны научно-технические основы технологии извлечения вольфрама и молибдена из бедных руд, отличающейся предельно короткой схемой, где все функции извлечения сведены в одну непрерывную операцию:



Весь процесс от сырья до товарного продукта значительно сокращен [6-10].

И.А.Глуховым и сотрудниками исследованы возможности применения низкотемпературного хлорирования для извлечения редких металлов из рудного сырья и подробно изучен этот метод в применении его для извлечения ванадия, молибдена, титана и вольфрама [26-32].

Хлоридовозгоночный процесс – это процесс, основанный на разнице в температурах кипения, конденсации, сублимации и асублимации хлоридов разных металлов [33-42].

Хлоридовозгоночный процесс применяют в основном для производства цветных металлов (*Ti*, *Zr* и др.), редких и рассеянных элементов (*Hf*, *Sc*, *Ru* и др.), которые затруднительно получать традиционными окислительно-восстановительными методами, при рафинировании некоторых цветных металлов (например, *Al*, *Sn*) и при переработке отработанных катализаторов, отходов и полупродуктов химического и металлургического производства. Наиболее масштабно хлоридовозгоночный процесс применяется в металлургии титана. Исходное сырье для получения титана – титановые шлаки, ильменит или

рутилсодержащие концентраты. Хлорирование оксида титана и металлов-примесей ведется при 700-800°C в присутствии твердого углерода или CO с использованием шахтных электропечей и аппаратов хлорирования в жидкой ванне – солевых хлораторов [36-41].

Для разделения парогазовой смеси хлоридов Ti , Fe , V , Sc , Si и др. используют разницу температур фазовых переходов хлоридов, разделение проходит в системе конденсации и ректификации $TiCl_4$ [39].

Среди различных способов извлечения титана из руд весьма удобным и перспективным является хлорирование. Хлорирование позволяет вскрыть титановое сырье, которое не поддается обработке другими средствами, этим методом титан получается в форме тетрахлорида – продукта, который легко подвергается очистке, благодаря чему титан достаточно просто отделяется от других элементов. Кроме того, тетрахлорид титана является основным исходным материалом для производства металлического титана [33, 41, 42].

Для извлечения титана хлорированию подвергают различное титансодержащее сырье: рудные концентраты, шлаки и т.п. Все эти виды сырья содержат титан в определенной форме (окислительное число Ti в основном +4), то есть главным образом в виде диоксида, свободного или соединенного с другими оксидами. Хлорирование таких материалов нельзя проводить действием одного хлора ввиду того, что необходимо связывать и кислород. Хлорирование окисленного титана с хорошим выходом тетрахлорида осуществляют при высокой температуре хлором, но в присутствии восстановителей или веществами, в которых хлор связан с элементами-восстановителями. В качестве восстановителей, как уже было указано, применяют углерод и некоторые углеродсодержащие материалы. В таких случаях побочными продуктами реакции хлорирования будут двуокись (при недостатке углерода) или окись углерода (при избытке его). Наличие в реакционной смеси окиси углерода, которая может быть и непосредственно использована в качестве восстановителя, может привести к образованию с избытком хлора хлорокиси углерода (фосгена). При хлорировании двуокиси титана или титанатов наряду с тетрахлоридом может образоваться в

некотором количестве и дихлороксид титана, а также сложные хлороксиды титана [41, 42].

Хлоровозгоночный процесс также был применен для алюмосиликатных руд [14, 17]. Непосредственными продуктами процесса хлорирования являются $FeCl_3$ и $AlCl_3$, которые могут быть разделены хлоровозгоночным процессом.

Изучены условия хлорирования сиаллитов и аргиллитов в зависимости от температуры и продолжительности хлорирования, количества и размера частиц реагирующих веществ. Хлорирование проводили на установке, разработанной в Институте химии АН Республики Таджикистан [43, 44].

В пределах 400-1100°C при длительности процесса 2 часа исследовали влияние температуры на степень хлорирования оксидов, входящих в состав сиаллитов и аргиллитов. Содержание восстановителя (угля) в шихте – 50%, крупность частиц сиаллита, аргиллита и угля одинакова – не превышает 0,1 мм. Степень хлорирования оксида железа при 400°C составляет 25,2%, а степень хлорирования глинозема в интервале температур от 400 до 500°C возрастает от 15,1 до 24,5%. При дальнейшем повышении температуры степень хлорирования оксида железа повышается, достигая максимального значения (98,8%) при 1100°C [43, 44].

На основании проведенных исследований найдены условия разделения хлоридов железа и алюминия [2, 3, 43, 44].

1.1.1. Хлорирование боратных руд

При хлорировании боратных руд легко можно получить трёххлорный бор BCl_3 - ценный продукт для химической отрасли и новой техники.

Проблемы получения BCl_3 описаны в работах [21-24].

Хлорирование боросиликатных руд целесообразно вести в присутствии восстановителя. В качестве восстановителя наряду с углем можно использовать кокс, окись углерода, метан и др. [21-24, 45].

Наряду с хлором, в качестве хлорирующих агентов часто применяют четыреххлористый углерод, хлористую серу, хлористый водород и т.д.

В присутствии восстановителя хлорирующими агентами для боросиликатных руд могут служить также хлориды натрия и кальция [3, 4, 45].

Проблемы хлорирования боросиликатных руд начали исследовать в Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан, начиная с 2006 года. Ниже мы приводим результаты работ сотрудников Института [3, 4].

В работе [46] приведены особенности применения низкотемпературной плазмы в переработке борсодержащих минералов.

Процесс хлорирования данбуритового концентрата Ак-Архарского месторождения изучен в работах [46-50].

П.М.Ятимов и др. [47] изучили процесс хлорирования данбурита в присутствии восстановителя при температурах 600-800°C. В результате проведенных опытов для хлорирования данбуритового концентрата были рекомендованы следующие условия: температура хлорирования 650-700°C, продолжительность процесса 120 мин, содержание восстановителя 25-30% и размер частиц 0,1 мм.

В работе [46] изучен процесс хлорирования данбурита с использованием углей Зиддинского месторождения. Изучены условия хлорирования исходного данбурита в зависимости от температуры и продолжительности процесса.

В работах [46-50] проведена серия опытов хлорирования данбурита и данбуритового концентрата без обжига и с обжигом. Так, например, в [49] приведены результаты хлорирования предварительно обожжённого концентрата данбурита Ак-Архарского месторождения Таджикистана, найдены оптимальные параметры хлорирования и рассчитана кинетика процесса. Рассчитанное значение энергии активации хлорирования концентрата данбурита в присутствии активированного угля составляет 16,78 кДж/моль [49].

В [49] на основе процесса хлорирования разработана принципиальная технологическая схема переработки данбуритов Ак-Архарского месторождения (рис.1.1).

В работе [50] приведены результаты хлорирования концентрата данбурита без предварительного обжига. В результате проведённых исследований рекомендованы следующие условия хлорирования: температура - 650-700°С, продолжительность процесса – 60 мин, содержание угля-восстановителя – 25-30% и размер частиц – не более 0,1 мм [50].

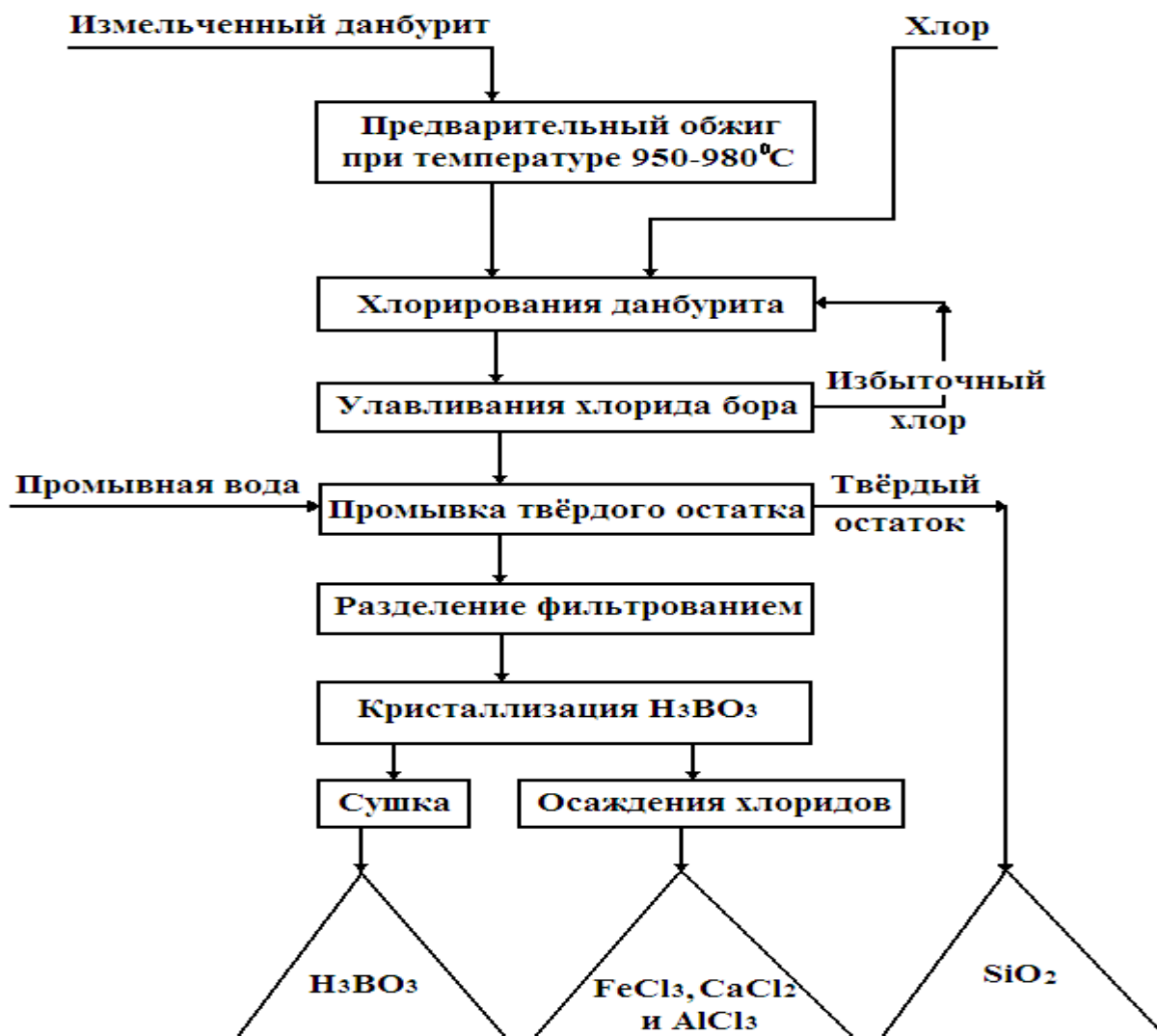


Рис.1.1. Принципиальная технологическая схема переработки данбуритов хлорным методом.

1.2. Кислотная переработка боратных руд

Обработка боратных руд минеральными кислотами является простым способом получения боратных продуктов. Уже на начальной стадии переработки полезные компоненты переходят в раствор, и в остатке в основном остаётся кремнезём. Кислотные методы в зависимости от условий обработки являются селективными.

Кислотная переработка борного сырья рассмотрена в ряде монографий и обзорах [3, 51-56].

Советские учёные К.В.Ткачёв, Ю.С.Плышевский, К.Г.Годе и др. [54-57] в своих трудах подробно рассмотрели вопросы химии и технологии борных соединений. Необходимо особо подчеркнуть вклад сотрудников Уральского научно-исследовательского химического института (УНИХИМ) в разработке физико-химических и технологических основ переработки минерального сырья [59, 60].

Борсодержащее сырьё перерабатывается в борную кислоту или буру, а затем в другие продукты, из которых получают элементарный бор или его сплавы, а также борорганические производные. В связи с этим возникает задача поиска перспективных способов получения указанных продуктов или полупродуктов непосредственно из боратных руд [59-61].

Огромные количества бора, содержащиеся в борсодержащих водах, широкая распространённость этого вида сырья, простота его добычи и транспортировки дают широкий выбор для его исследования. Так, например, в работе [62] описано получение комплексов бора разложением борного сырья миндальной кислотой.

Рапа озера Сирлз (США) содержит около 1,4% B_2O_3 при сумме солей 28-29%, из которой успешно добывается огромное количество буры [51]. Из озера параллельно с бурой получают фосфорную кислоту, хлористый кальций, соду, карбонат лития, сульфат натрия, сульфат калия и брома др. полезные компоненты; такая комплексная переработка даёт возможность выгодного

получения борных продуктов. Аналогичная переработка рассолов с комплексным получением ряда борных продуктов разработана в [63].

Большой интерес представляет также разработка методов селективного извлечения бора из природных вод.

Из природных вод H_3BO_3 извлекают органическими растворителями [64], путем адсорбции и соосаждения из растворов борат-ионов [56, 65] и извлечением бора с применением анионообменных смол [56, 65].

Извлечение бора сорбентами из высокоминерализованных сточных вод описано в работе [66].

Разработаны технологические основы использования различных сорбентов для извлечения бора из природных рассолов [67, 68].

Сорбция бора из природных вод ионитами разработана в [69]. Авторами работ изучено целевое извлечение бора анионитами из природных вод, общее содержание B_2O_3 которых составляет 0,85 г/л.

В [62] изучено сернокислотное разложение датолитовой руды. Датолитовые руды содержат в основном датолит $HCaBSiO_4$. В датолитовых рудах часто в качестве примесей встречаются геденберит $CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$, гранат $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$ и кальцит $CaCO_3$. Разложение руды, измельченной до размера частиц не менее 50 мкм, проводится серной кислотой из расчета на 1 весовую часть сырья берется 0,55 весовой части моногидрата; температура разложения составляет $95^\circ C$, продолжительность процесса – 60 мин [61].

А.М.Поляком и др. [70] исследовано комплексное использование индерсных боратов при помощи их разложения смесью серной и азотной кислот. Полученные в результате исследований данные и технико-экономические оценки подтверждают перспективность данного метода. При обработке руды смесью серной и азотной кислот выход товарной борной кислоты составляет 87,7%.

В [71] была исследована система $Ca(NO_3)_2 - Mg(NO_3)_2 - H_3BO_3 - H_2O$ в интервале температур от 10 до $60^\circ C$ и обосновано разложение боратных руд различными кислотами. В работах [72, 73] показана возможность получения

наряду с основным продуктом H_3BO_3 калийной селитры. Показана эффективность применения физико-химического анализа в производстве борной кислоты из магниевых боратов [74].

В работе [74] изучено разложение боратных руд кислыми фосфатами натрия. Оптимальные условия процесса определены на основе физико-химического анализа гетерогенных фосфато-боратовых систем.

Борное сырье (колеманит) добывали путем подземной выработки. Для дегидратации колеманита дробленую руду прокаливали до превращения в порошок, что давало возможность отделить его простым просеиванием от пустой породы [53].

В [75] борсодержащую руду перерабатывали, используя процесс Блуменберга. Руду дробили, затем высушивали и обрабатывали диоксидом серы с дальнейшим выщелачиванием горячей водой. Борную кислоту по этому методу выделяли путём упаривания полученного раствора и дальнейшей его кристаллизации.

Г.К.Годе предлагает использовать различные кислоты, в частности, угольную кислоту для получения борной кислоты из колеманита, а также щелочные методы с получением буры [54].

В промышленности применяются способы, использующие для разложения колеманита наиболее доступные и дешёвые реагенты – соду и серную кислоту [57, 58]. Технологическая обоснованность применения этих способов заключается в том, что кальций не препятствует последующему выделению бора из раствора путем кристаллизации борной кислоты и буры, поскольку образует практически нерастворимые соединения – гипс, либо карбонаты.

В [76] разработан сернокислотный способ переработки ашаритовых руд, по которому первичным борным продуктом является борная кислота. Выявлено, что один из известных рудообразующих минералов борсодержащих руд – ашарит практически не разлагается раствором кальцинированной соды, который является более широкодоступным, дешёвым из щелочных реагентов и из чего можно

заклучить, что не может быть переработан этим методом непосредственным приобретением буры в качестве товарного продукта.

Сернокислотный способ переработки ашаритовых руд разработан в Научно-исследовательском институте по удобрениям и инсектофунгицидам (НИУИФ), где также изучены физико-химические основы данного метода [76].

Сульфат магния хорошо растворим, поэтому при сернокислотном вскрытии боратовых руд наряду с борной кислотой переходит в раствор. Следовательно, отделение борной кислоты из раствора кристаллизацией возможно только до его взаимного насыщения сульфатом магния и борной кислотой [77].

В Уральском научно-исследовательском химическом институте (УНИХИМ) разработан так называемый флотационный метод, который является коренным усовершенствованием сернокислотного способа [59]. Он основан на способности борной кислоты переходить в пенный продукт при пропускании через суспензию воздуха, то есть флотироваться без применения флотореагентов. Это позволяет вести совместную кристаллизацию из раствора сульфата магния и борной кислоты с последующим их разделением методом флотации и получением двух товарных продуктов: гептагидрата сульфата магния и борной кислоты.

В работе [59] установлено, что датолит при нормальных условиях хорошо разлагается сильными минеральными кислотами, такими как серная, азотная, соляная и фосфорная; хуже – диоксидом углерода; плохо разлагается щелочами и практически не разлагается слабыми кислотами, подобными как угольная кислота.

1.2.1. Кислотное разложение данбуритов Ак-Архарского месторождения Таджикистана

В Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан проводятся систематические исследования в области комплексной переработки боратных руд [3, 4].

В качестве боратных руд в основном используются данбуриты Ак-Архарского месторождения Памира. Проведено разложение исходного данбурита (содержание $B_2O_3 \approx 10$ мас%) и его концентрата (содержание $B_2O_3 \approx 17$ мас%).

Н.А.Ашуровым и др. [58, 78] проведён рентгенофазовый, дифференциально-термический и химический анализы данбурита. Определены химический и минералогический составы данбуритов Ак-Архарского месторождения. Проведены исследования физико-химических свойств исходного данбурита и его концентрата, а также продуктов переработки после кислотного разложения.

Исследованы условия взаимодействия данбуритового концентрата с соляной кислотой. Определены оптимальные условия процесса разложения: предварительный обжиг необходимо проводить при температуре $950-1000^\circ\text{C}$ и продолжительности процесса 60 мин; дозировка соляной кислоты составляет 100% от стехиометрического количества при продолжительности процесса 60 мин и температуре 80°C с концентрацией кислоты 18-20% с получением основного продукта - борной кислоты, а также хлоридов алюминия и железа [79, 80].

Определены оптимальные параметры разложения данбуритового концентрата Ак-Архарского месторождения серной кислотой: температура обжига составляет $950-980^\circ\text{C}$ при продолжительности процесса 60 мин. Оптимальные условия кислотного разложения: температура от 85 до 90°C ; продолжительность 90 мин; концентрация кислоты от 45 до 50%, с получением основного продукта - борной кислоты, а также хлоридов и сульфатов железа и алюминия [81-83].

В [84, 85] изучена кинетика солянокислотного разложения обожженного данбуритового концентрата. Рассчитана кажущаяся энергия активации процесса разложения с соляной кислотой, которая составляет 29,44 кДж/моль и свидетельствует, что процесс протекает в кинетической области.

Исследована кинетика разложения данбуритового концентрата серной кислотой. Вычислена кажущаяся энергия активации процесса разложения с

серной кислотой, составляющая 16,68 кДж/моль, свидетельствующая, что процесс протекает в смешанной области [84, 85].

Разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки данбуритового концентрата Ак-Архарского месторождения кислотным способом, которая включает следующие основные стадии: размельчение сырья; отсеивание частиц размером 0,1÷0,3 мм; предварительный обжиг сырья при температуре 950-1000°С; разложение соляной или серной кислотами; разделение полученной пульпы и получение борной кислоты, хлоридов и сульфатов железа, а также кремнезема [58, 86].

Как предполагают авторы работ [58, 86], при переработке боросиликатов серной кислотной центральным вопросом является выделение борной кислоты с достаточно высоким выходом из раствора, полученного при разложении и содержащего сульфат железа. Исходя из условий совместной растворимости борной кислоты, сульфатов железа и алюминия, при охлаждении раствора кристаллизация борной кислоты может происходить лишь до эвтонической точки, то есть точки взаимного насыщения раствора обоими компонентами, после которой начинается выделение из раствора сульфата алюминия и железа вместе с борной кислотой и, следовательно, загрязнение борной кислоты. Если кристаллизацию проводить в условиях, исключающих выпадение сульфатов алюминия и железа, тогда маточный раствор будет содержать существенные количества борной кислоты. Возврат в технологический процесс такого раствора невозможен, так как он будет быстро насыщаться сульфатами железа и алюминия, которые будут образовываться при разложении новых количеств боросиликата данбурита. Использование кислотной технологии переработки данбуритов в условиях нашей республики может дать значительный экономический эффект, поскольку в Таджикистане имеются большие количества абгазной соляной кислоты, попутно получаемой на АООТ «Таджикхимпром» с каустической содой при электролизе хлорида натрия, что делает перспективным налаживание технологического процесса переработки данбуритов кислотным методом.

В [58, 86] представлена разработанная принципиальная технологическая

схема переработки данбуритов кислотным способом. В ней предлагается обжигать данбуриты при температуре 950-980°C в течение 60 мин до начала кислотного разложения. После обжига данбурит измельчали до размера частиц $0,1 \div 0,3$ мм и разлагали 18-20% соляной и 40-50% серной кислотами.

Методом перекристаллизации из полученного раствора выкристаллизовывали борную кислоту, после чего отделяли из раствора фильтрованием. После высушивания получали сухую борную кислоту. Как сопутствующий процесс предлагали также отделение хлоридов и сульфатов других металлов. Твердый остаток состоит из сульфата кальция и оксида кремния, которые можно использовать в качестве сырья в производстве строительных материалов.

Использование азотной кислоты в процессе разложения данбурита выгодно отличается от других минеральных кислот тем, что наряду с H_3BO_3 можно получать нитраты калия, натрия и кальция, как химические удобрения.

В работах [86-92] изучено азотнокислотное выщелачивание исходного данбурита и данбуритового концентрата. В [87, 89] А.С.Курбоновым и др. установлены химический и минералогический составы исходного данбурита и данбуритового концентрата с применением рентгенофазового, дифференциально-термического и химических методов анализа. Ими изучены физико-химические свойства исходного и прокаленного сырья, а также продуктов переработки азотнокислотного разложения [87-90].

Определены условия взаимодействия исходного данбурита и данбуритового концентрата с азотной кислотой. Найдены оптимальные параметры процесса азотнокислотного разложения: предварительный обжиг при 950–1000°C и продолжительности процесса 60 мин; кислотного разложения: дозировка кислоты составляет 140% от стехиометрического количества, температура – 95°C и продолжительность – 60 мин с концентрацией кислоты – 15-20% с получением основного продукта - борной кислоты и солей кальция, алюминия и железа [90-92].

Изучена кинетика процесса разложения обожжённого исходного данбурита

Ак-Архарского месторождения азотной кислотой. Рассчитана кажущаяся энергия активации процесса азотнокислотного разложения, которая составляет 21,19 кДж/моль и свидетельствует, что процесс протекает в кинетической области [87, 90]. Изучена кинетика азотнокислотного разложения данбуритового концентрата. Вычислена кажущаяся энергия активации процесса азотнокислотного разложения, составляющая 14.83 кДж/моль, свидетельствующая о протекании процесса в смешанной области [87, 92].

Авторами работ [86, 87, 91] на основе проведённых исследований разработана принципиальная технологическая схема получения из данбурита Ак-Архарского месторождения борной кислоты азотнокислотным способом (рис.1.2), в которой предлагается до начала кислотного разложения обжигать данбуриты в течение 60 мин при температуре 950-980 °С. После термической обработки данбуриты измельчали до размера частиц 0,1-0,3 мм и разложение провели с 15-20% азотной кислотой. Борную кислоту из раствора выкристаллизовывали, фильтровали и высушивали. Также предложено попутное отделение нитратов железа, алюминия и кальция. Твердый остаток составили оксиды кальция и кремния и неразложившиеся части других минералов, которые можно применять в качестве сырья в промышленности строительных материалов [87, 91].

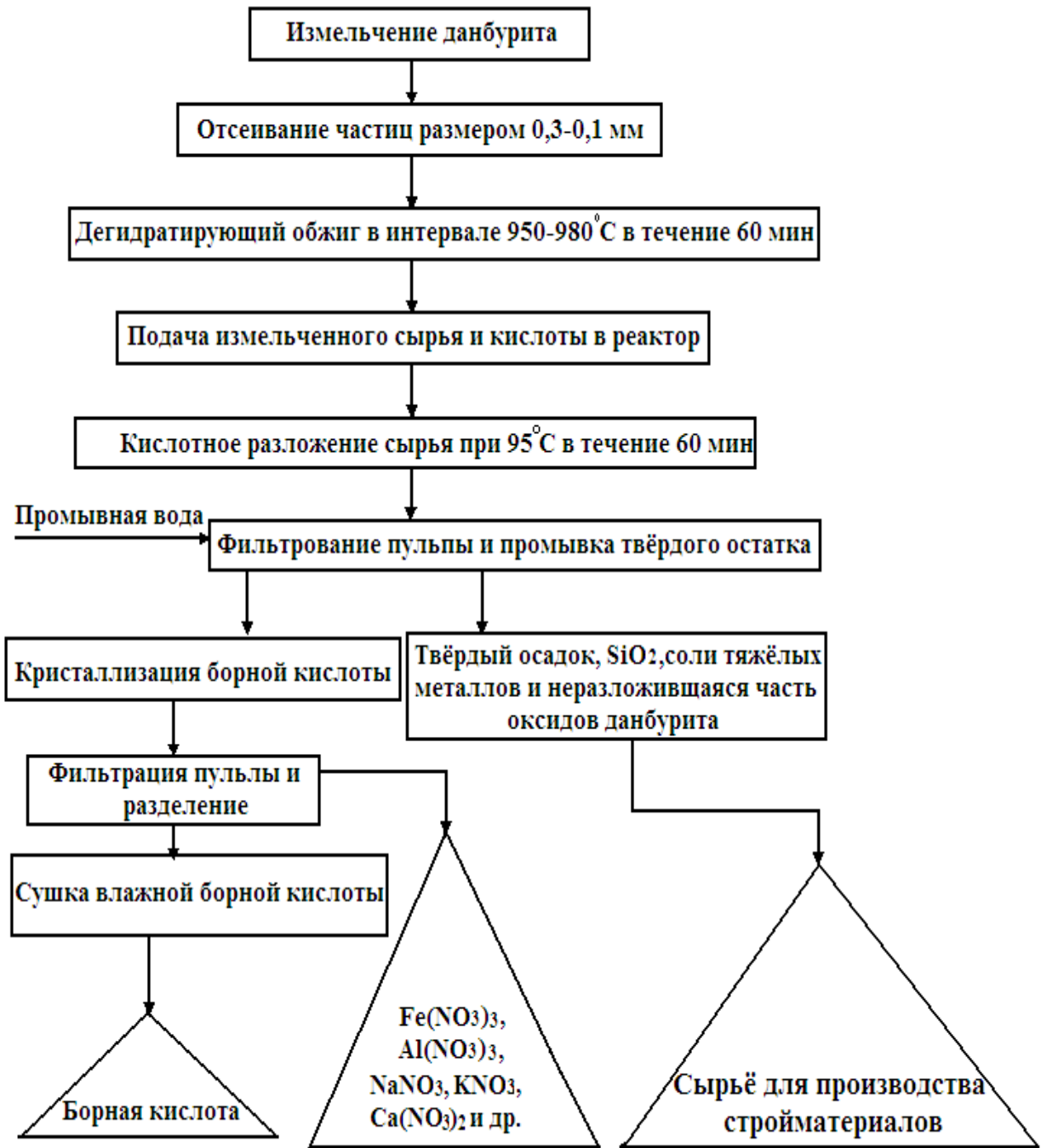


Рис. 1.2. Принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из исходного данбурита и данбуритового концентрата азотнокислотным способом.

1.3. Экстрагирование боратных соединений

Как известно, экстракция – процесс разделения смеси жидких и твёрдых веществ с помощью селективных растворителей (экстрагентов).

Метод экстракции широко применяется для водных и солевых растворов бора.

Так, например, в [93-95] разработана технология извлечения бора из гидроминерального сырья. Показано, что технические спирты C_7-C_9 являются эффективными экстрагентами борной кислоты из природных концентрированных хлормagneиевых рассолов. Использование воды в качестве реэкстрагента бора из органической фазы позволяет получать при противоточной реэкстракции растворы борной кислоты, близкие к насыщению (4,9% H_3BO_3 , $T=20^\circ C$) [95]. Повышение температуры процесса обеспечивает возможность получения более концентрированных растворов борной кислоты (16% H_3BO_3). А.А.Смирнов и др. [93] установили, что центробежные экстракторы и экстракторы колонного типа с вибрационной насадкой являются эффективным оборудованием для извлечения бора из природных рассолов.

Авторами [91-100] предложены новые экстрагенты борной кислоты. Некоторые из них предложены в качестве эффективных экстрагентов для извлечения бора из водных и солевых растворов, разбавленных и концентрированных кислот, для глубокой очистки солевых растворов, в том числе растворов хлорида магния от бора, для отделения бора от мешающих макрокомпонентов при его макро- и микроопределении.

В [101] предложен метод разложения природных боратов водным раствором щавелевой кислоты, так как при разложении серной кислотой в раствор переходят борная кислота и сульфаты металлов. Сульфаты не позволяют выделить всю борную кислоту, часть H_3BO_3 теряется с маточным раствором.

А.А.Поспеловым и др. [102] предложено извлечение бора из природных и сточных вод химических предприятий на неорганическом сорбенте на основе циркония.

В [103] получены бораты из хлормagneйевых рассолов путем экстракции спиртами C_4 - C_5 .

Е.Е.Фроловским и др. [104] разработана технология производства соединений бора из гидроминерального сырья. Представляет интерес [105] извлечение бора из водных систем экстракцией метиольными производными фенола.

1.4. Щелочные методы получения боратных руд

Наряду с хлорными и кислотными методами широко применяются щелочные методы переработки боратных руд.

Для разработки щелочных методов и обоснования методов выщелачивания важную роль играет изучение тройных систем с участием B_2O_3 и боратов. Поэтому в работах [106, 110] изучены системы $Na_2O - B_2O_3 - H_2O$ и $Na_3BO_3 - Na_2CO_3 - H_2O$ при различных температурах.

Определение состава насыщенных растворов при различных температурах показано в работах [107-109]. Однако этих данных недостаточно для проведения реального технологического процесса получения буры. При больших концентрациях соды, исходного реагента, который всегда присутствует в производственных растворах, как подтверждают авторы, может образовываться двойная соль $Na_2CO_3 - NaHCO_3 - 2H_2O$.

Растворимость в многокомпонентных системах с использованием оксидных борных соединений крайне важна для определения температуры разложения, кристаллизации продукта, допустимой концентрации растворов и других оптимальных параметров. Эти аспекты по оптимальным параметрам обсуждены в работах [38].

Необходимо знать характеристики процесса и кинетические параметры для выбора технологического оборудования и выяснения механизма процесса разложения. Кинетика взаимодействия борного сырья со щелочными растворами изучена недостаточно. Данных по кинетике боратов в литературе крайне мало. В Институте химических наук Казахстана изучен механизм растворения различных солей, в том числе боратов, в растворах электролитов в условиях естественной и вынужденной конвекции [116-125]. В УНИХИМ была исследована кинетика взаимодействия борных минералов со щелочью и содой в водных растворах в условиях, близких к производственным [114, 115].

В работе [126] изучен процесс выщелачивания концентрата данбурита Ак-Архарского месторождения едким натрием. Найдены оптимальные условия процесса выщелачивания концентрата данбурита взаимодействием с $NaOH$.

Полученные результаты зависимости степени извлечения полезных продуктов от продолжительности процесса, концентрации $NaOH$ и температуры и при выщелачивании концентрата данбурита приведены на рис.1.3. [126].

1.5. Заключение по литературному обзору и основные задачи настоящей работы

Из приведенных литературных источников можно сделать вывод, что в настоящее время проводится большое количество исследований по переработке борсодержащего сырья, основное внимание при этом уделяется разработке эффективных способов с целью извлечения полезных компонентов и оксида бора (в виде борной кислоты). В качестве сырья для этих разработанных технологий переработки являлись – турмалин, аксинит, датолит, дюмортьерит и другие разновидности борсодержащего сырья.

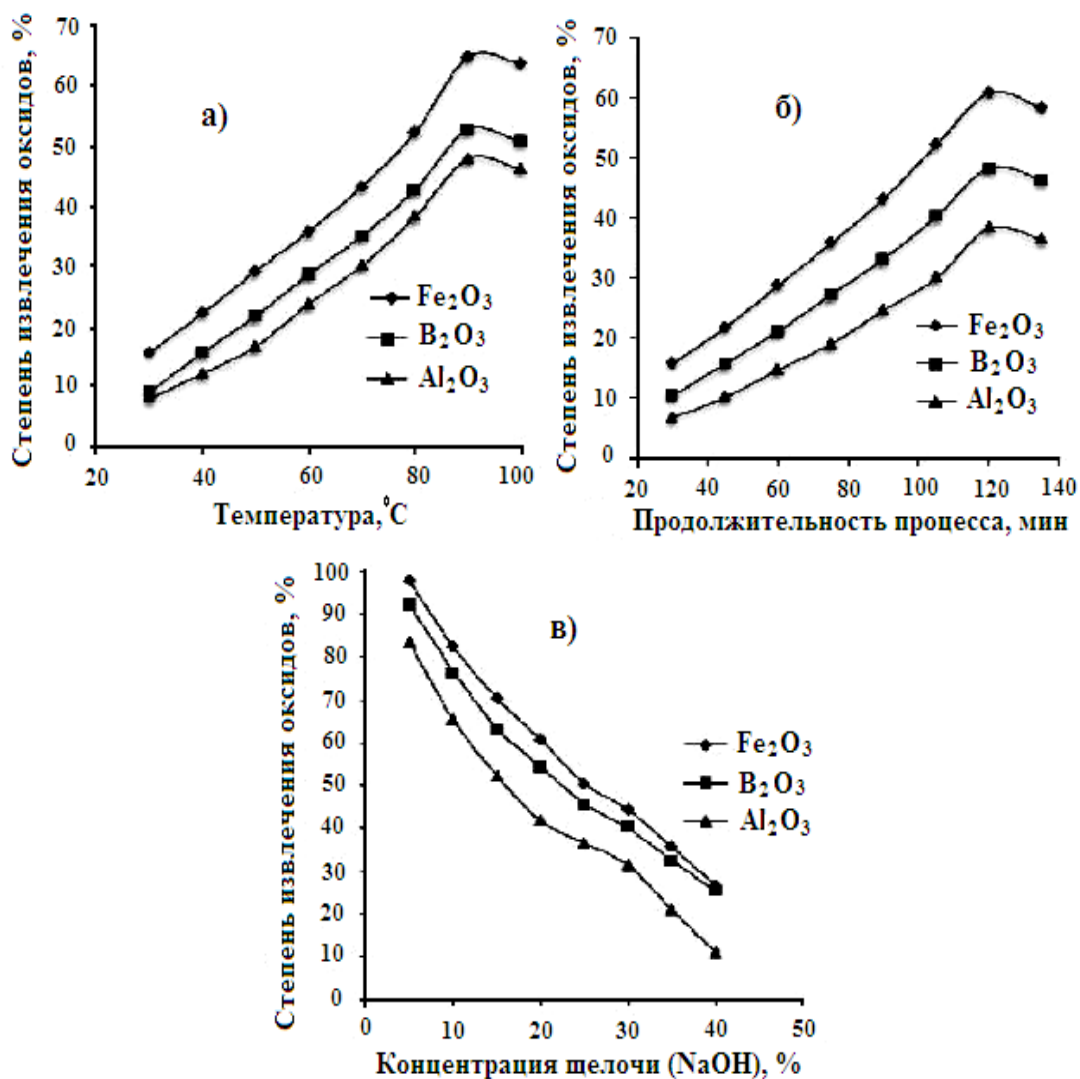


Рис.1.3. Зависимость степени извлечения оксидов от температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации щелочи (в) при выщелачивании концентрата данбурита.

Важным аспектом при кислотном разложении боратных руд является то, что при разложении в раствор, наряду с H_3BO_3 , переходят соединения железа и алюминия. Поэтому в условиях совместной растворимости указанных компонентов необходим подбор температурного режима и выделения H_3BO_3 в условиях охлаждения до эвтонической точки [3]. Если кристаллизацию проводят в условиях, исключающих выпадение сульфатов или хлоридов железа и алюминия, оставшийся маточный раствор содержит некоторые количества H_3BO_3 ,

которые возможно использовать вторично.

Как видно из литературного обзора, внимание исследователей, в основном, было направлено на переработку данбуритового концентрата, где содержание B_2O_3 свыше 17 мас%.

Данбуритовый концентрат месторождения Ак-Архар подробно изучен при помощи серно- и солянокислотного разложения [79, 81]. Исходный данбурит и данбуритовый концентрат изучены с использованием азотной кислоты [90, 92].

Исходя из вышеизложенного, нами выбрана для исследования данбуритовая руда с содержанием $B_2O_3 \approx 10\%$, и поставлены следующие задачи:

- изучение физико-химических свойств данбуритовой руды;
- проведение РФА, ДТА, химического анализа исходных веществ, полупродуктов и конечного продукта;
- определение оптимальных параметров разложения данбуритовой руды соляной и серной кислотами;
- изучение кинетики процессов кислотного разложения обожжённой данбуритовой руды;
- разработка принципиальных технологических схем переработки данбуритовой руды кислотными способами;
- сравнительная оценка кислотного разложения бор- и алюмосодержащего сырья.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДАНБУРИТОВОЙ РУДЫ
И ЕЁ КОНЦЕНТРАТА

2.1. Характеристика данбуритовой руды месторождения Ак-Архар

На территории СНГ имеется несколько крупных борсодержащих месторождений. Наибольший интерес представляют и заслуживают серьезного внимания боросиликатные месторождения Ак-Архар Республики Таджикистан и Дальнегорска, несомненно относящиеся к уникальным. На территории Республики Таджикистан имеются огромные запасы борсодержащих руд - данбуритов, отличающихся от других борсодержащих руд – коллеманита, ашарита, датолита, улексита, иньюита, и др. кристаллической структурой, минералогическим и химическим составами. Для обогащения данбуритовой руды требуются большие затраты, учитывая труднодоступность района. Месторождение находится на Памире на высоте 4400 м над уровнем моря. Поэтому настоящая работа посвящена в основном исследованию физико-химических свойств и методов анализа данбуритовой породы.

Минералогический и химический составы данбуритовой руды и её концентрата определялись рентгенофазовым, пламенно-фотометрическим и объемным методами анализов. В табл.2.1 и 2.2 приведены химические составы данбуритовой руды и её концентрата.

Таблица 2.1

Химический состав данбуритовой руды Ак-Архарского месторождения

Содержание, мас%	Компоненты												
	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	П.п.п.
	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

Таблица 2.2

Химический состав данбуритового концентрата Ак-Архарского месторождения

Содержание, мас%	Компоненты												
	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	П.п.п.
	17.41	46.8	2.45	2.67	1.68	23.6	0.75	0.15	0.29	0.1	0.03	0.11	3.56

2.2. Методика химического анализа

В настоящем подразделе приводится методика химического анализа, которая усовершенствована нами применительно к данбуритовым рудам.

В работе были использованы такие методы химического анализа, как пламенная фотометрия, комплексонометрия, перманганатометрия.

Весовым и комплексонометрическим методами определяли содержание оксидов *B*, *Al*, *Ca*, *Fe*, *Mg*, *Ti*, *Na*, *K*, *P* и *Si* в исходном сырье. Содержание щелочных металлов *Na*, *K* было определено методом фотометрии пламени на установке ПФМ-2.

Методика определения бора с использованием маннита

Одним из основных свойств борной кислоты является ее способность взаимодействовать с многоатомными спиртами (маннит, глицерин, дульцит, инвертный сахар, сорбит), образуя более сильные комплексные кислоты, чем сама борная кислота. Так, например, константы диссоциации глицериноборной и манниборной кислот равны, соответственно, $3 \cdot 10^{-7}$ и $6 \cdot 10^{-6}$. В аналитической практике широко используется способность борной кислоты взаимодействовать с многоатомными спиртами и образовывать более сильные комплексные кислоты, которые титруются растворами едкого калия или натрия, возможно для титрования использовать подходящие индикаторы (фенолфталеин, бромфеноловый синий) [127, 128].

Одним из интересных свойств борной кислоты является появление интенсивной фосфоресценции и флуоресценции в присутствии малых количеств органических веществ, которые вводятся при кристаллизации борной кислоты. Для получения наибольшего эффекта наиболее подходят гетероциклические и ароматические соединения (уранин, ангидрид фталевой кислоты, терефталевая кислота, ангидрид нафтойной кислоты, фенантрен) [129, 130].

Перманганатометрический метод определения кальция после связывания алюминия

Предварительно связывали алюминий комплексоном, затем проводили осаждение кальция в виде оксалата в присутствии алюминия.

Объем исследуемого раствора доводили до 200 мл дистиллированной водой, затем нейтрализовали аммиаком до $\text{pH}=4$. К полученному раствору добавляли 1-5 г трилона Б, 10-25 мл ацетатного буферного раствора, затем раствор доводили до кипения и добавляли 4% раствор оксалата аммония, также предварительно доведенного до кипения. Выдерживали раствор в течение 3-6 часов, затем через стеклянный фильтр №4 отфильтровывали выделившийся осадок оксалата кальция.

Осадок CaC_2O_4 на стеклянном фильтре помещают в стакан, добавляют 100

мл горячей 4н серной кислотой, перемешивают до полного растворения осадка, затем раствор нагревают до температуры 60-70°C и оттитровывают оксалат-ион перманганатом калия до розового цвета раствора, окраска которого не исчезает в течение 1 мин.

$$\%Ca = \frac{V \cdot N \cdot 20,04 \cdot 100}{a \cdot 1000};$$

где: N – нормальность раствора перманганата;

V – объем израсходованного на титрование перманганата калия, мл;

a – навеска вещества, г;

20,04 – г-экв кальция.

Комплексометрия

Метод комплексометрии, широко используемый в аналитической химии для определения различных металлов, ионов и катионов, применён нами для количественного анализа алюминия и кальция.

Определение алюминия. Исследуемый раствор (25-30 мл) доводят до pH=4,5, затем добавляют избыток (10-20 мл) 0,1н раствора трилона Б (комплексон III). Для полноты связывания алюминия содержимое колбы нагревают до кипения. Раствор охлаждают и добавляют 100-150 мл воды, 5-7 капель ксиленолового оранжевого и 20-25 мл ацетатного буферного раствора, затем титруют избыток трилона Б стандартным раствором уксуснокислого цинка до перехода окраски раствора из лимонно-желтой в розовую.

$$\%Al = \frac{(V_{mp} \cdot N_{zn} - V_{zn} \cdot N_{zn}) \cdot 13,49 \cdot 100 \cdot v}{a \cdot 1000},$$

где: N_{mp} и N_{zn}^{2+} - нормальность раствора трилона Б и $Zn(CH_3COO)_2$, мл;

V_{mp} и V_{zn}^{2+} - объемы трилона Б и $Zn(CH_3COO)_2$, мл;

13,49 – г-экв алюминия;

v – разведение;

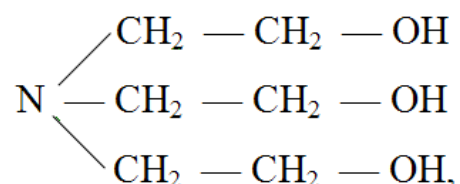
a – навеска вещества, г.

Если в титруемом растворе кроме алюминия присутствуют другие катионы (например, Ca^{2+}), реагирующие с комплексом III подобно ионам алюминия, предварительно необходимо установить, сколько комплекса непосредственно связано с ионами алюминия. Для этого, когда весь избыток комплекса связан ионами цинка, к полученному раствору добавляют 30 мл насыщенного раствора фторида натрия и кипятят 5 мин. Комплекс алюминия с комплексом III в процессе кипячения разрушается и эквивалентное количество комплекса, ранее связанного с ионами алюминия, освобождается. При кипячении внутрикомплексное соединение кальция не разлагается. Полученный раствор охлаждают и вновь добавляют вышеуказанный индикатор и оттитровывают стандартным раствором соли цинка выделившийся комплекс III. Относительная ошибка проведения опыта составляет около $\pm 0,3\%$.

Определение кальция. Если алюминий отсутствует, кальций определяют прямым титрованием трилоном Б при $pH=7$. Для кальция P_k комплекса равно 10,7. 25 мл исследуемого раствора (от есть аликвотную часть) переносят в коническую колбу, добавляют 25 мл аммиачной буферной смеси, 50 мл дважды перегнанной дистиллированной воды, 2-3 капли индикатора эриохрома черного Т и проводят титрование 0,1н раствором комплекса III при непрерывном перемешивании до перехода красной окраски в синюю.

$$\%Ca = \frac{V_{mp} \cdot N_{mp} \cdot 20,04 \cdot v \cdot 100}{a \cdot 1000}.$$

В присутствии алюминия кальций определяют при маскировании алюминия триэтаноломином:

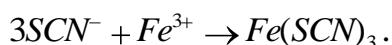
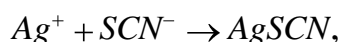
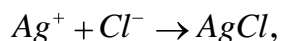


который образует очень устойчивые комплексные соединения с алюминием.

25-50 мл испытуемого раствора (то есть аликвоту) разбавляют водой вдвое, добавляют 25 мл 30-60% раствора триэтанолamina, 0,2-0,3 г NH_4Cl ,

перемешивают до полного растворения и охлаждают ледяной водой для подавления диссоциации комплекса алюминия с триэтаноломином. pH раствора доводят до 12,5, прибавляют 2-3 капли эхинохрома черного Т, 20 мл аммиачного буферного раствора, и титруют 0,1н трилоном Б при постоянном перемешивании до тех пор, пока винно-красная окраска раствора не переходит в чисто синюю. Параллельно проводят холостое титрование смеси всех растворов, взятых на основное определение.

Роданометрический метод использовали для определения Cl^- -иона. Cl^- -ион связывали азотнокислым серебром, избыток реагента затем титровали роданидом в присутствии ионов Fe^{3+} . При этом последовательно протекают реакции:



Берут анализируемый раствор объемом 25-30 мл, прибавляют 5 мл 6н азотной кислоты и точный объем титрованного раствора $AgNO_3$ в избыточном количестве. В раствор вводят 1 мл насыщенного раствора железо-аммонийных квасцов, для коагуляции осадка энергично перемешивают. Избыток ионов серебра титруют раствором роданида до тех пор, пока появившееся красное окрашивание будет сохраняться в течение 1 мин.

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

Наиболее интенсивная спектральная линия, характерная для натрия, регистрировалась приемником и выделялась с помощью интерференциального светофильтра. Содержание натрия определялось по градуировочной кривой, построенной в координатах: содержание натрия в стандартных образцах - интенсивность излучения.

$$\%Na = \frac{c \cdot v \cdot 100}{a \cdot 1000},$$

где: c – содержание натрия в навеске, г;

v - разведение;

a – навеска вещества, г.

2.3. Дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы данбуритовой руды

2.3.1. Дифференциально-термический анализ (ДТА) исходных веществ

Для ДТА важным фактом является скорость нагрева. Нами для ДТА, который проводили на дериватографе Q-1000 системы Паулик-Эрдей, скорость подъема температуры составляла $7^\circ\text{C}/\text{мин}$.

На рис.2.1 представлена термограмма данбуритовой руды, где имеются глубокие эндоэффекты при 780 и 950°C , которые, по-видимому, связаны с удалением летучих компонентов и образованием дибората кальция.

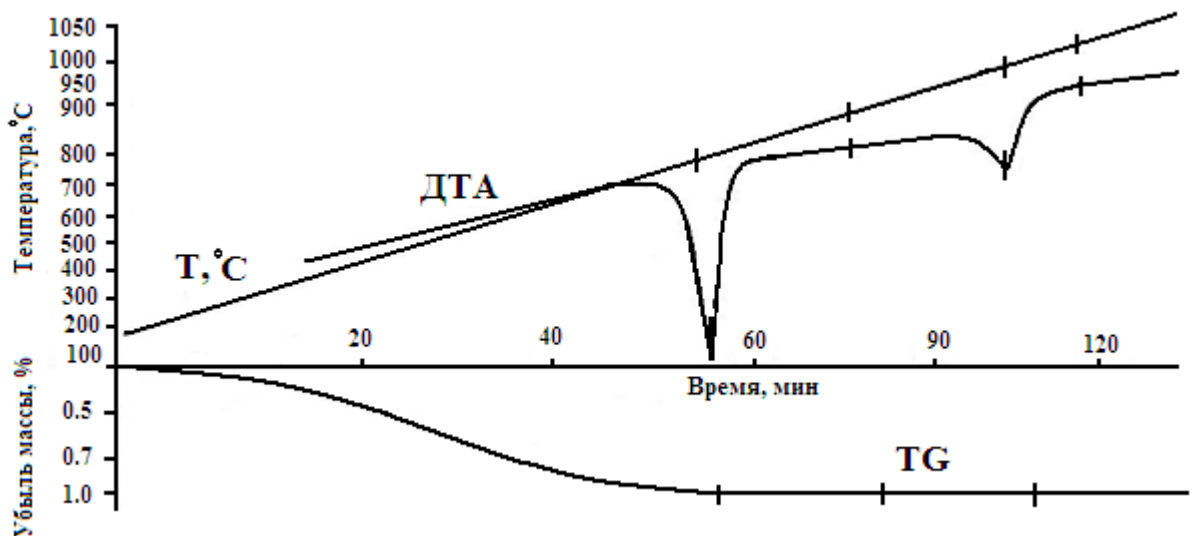


Рис.2.1. Термограмма данбуритовой руды.

На рис.2.2 представлена термограмма данбуритового концентрата при более медленной скорости нагрева ($5^\circ\text{C}/\text{мин}$), где обнаружены глубокие эндоэффекты при 735 и 930°C , а также небольшие эндоэффекты при 860 , 950 и 1020°C , связанные с образованием бората кальция, силиката кальция и др.

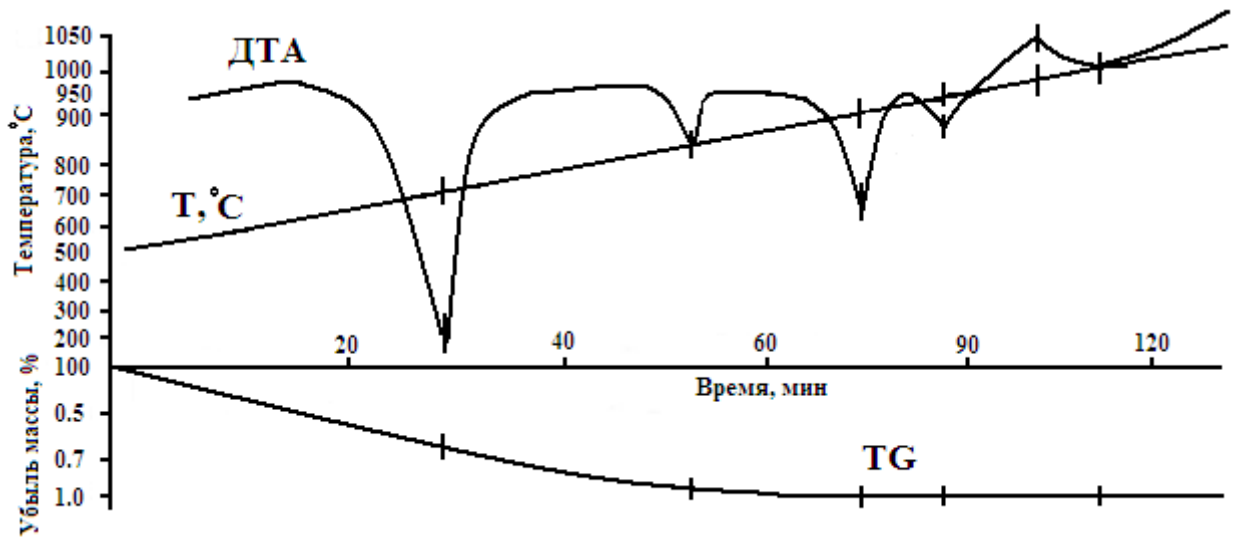


Рис.2.2. Термограмма данбуритового концентрата.

2.3.2. Рентгенофазовый анализ (РФА) породы данбурита

При исследовании данбуритовой породы методом РФА установили, что основными рудообразующими минералами данбуритов являются: данбурит, датолит, монтмориллонит, кальцит, гидрослюда (или геденбергит), кварц и др.

Результаты РФА исходной данбуритовой породы и предварительно обожжённой руды данбурита приведены на рис.2.3 и 2.4, а результаты РФА данбуритового концентрата до и после прокалики при температурах 950-980°C приведены на рис.2.5 и 2.6.

При сопоставлении штрих-диаграммы данбуритовой руды (рис.2.3) и рентгенограммы данбуритового концентрата (рис.2.5), выяснилось что, пики, относящиеся к борсодержащим и алюминийсодержащим минералам, идентичны. Отмечается, что алюминийсодержащий минерал гидрослюда после обжига при температурах 950-1000°C превращаются частично в муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$).

Согласно данным РФА обожжённой руды данбурита при температуре 950°C выявлено (рис.2.4), что при предварительном обжиге в составе данбурита происходит ряд изменений. При сопоставлении штрих-диаграмм исходной (рис.2.3) и обожжённой (рис.2.4) данбуритовой руды видно, что происходит термодеструкция минералов породы данбурита и, в первую очередь, удаляются летучие компоненты, а кристаллическая структура руды при этом не изменяется.

Изменения в составе обожжённой породы данбурита связаны с переходом минералов из α -модификации в β - или γ -формы, которые отличаются хорошей растворимостью. Минерал кварц наиболее подвержен этим изменениям, при высоких температурах он превращается в более активную форму, которая начинает частично взаимодействовать с оксидом кальция.

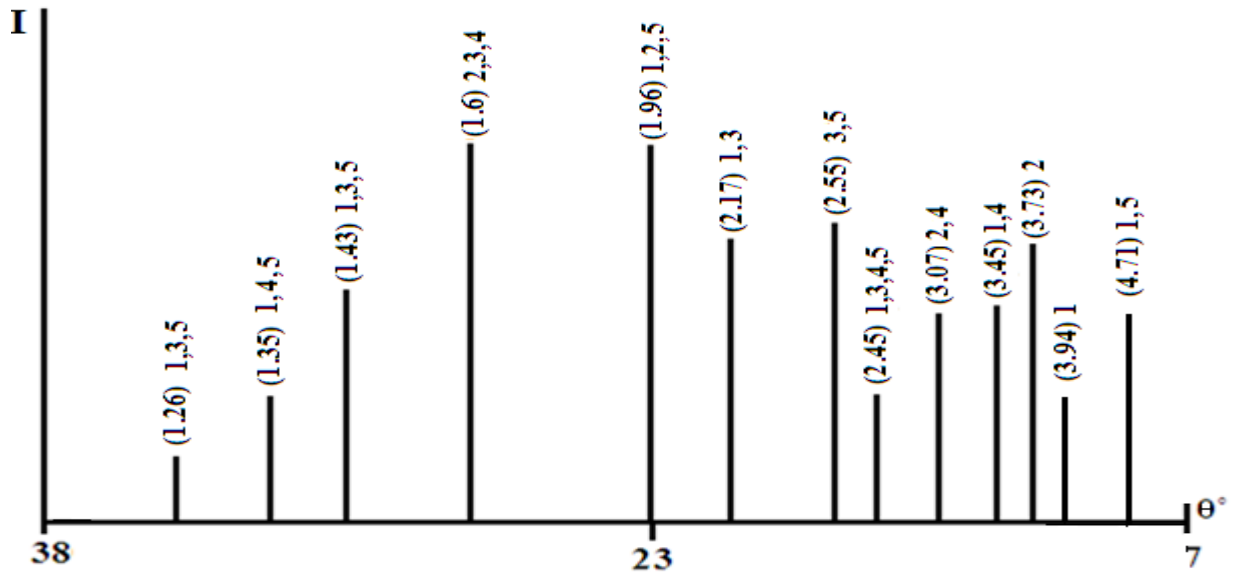


Рис.2.3. Штрих-диаграмма данбуритовой руды Ак-Архарского месторождения: 1 – данбурит, 2 – датолит, 3 – гидрослюда, 4 – кальцит, 5 – кварц.

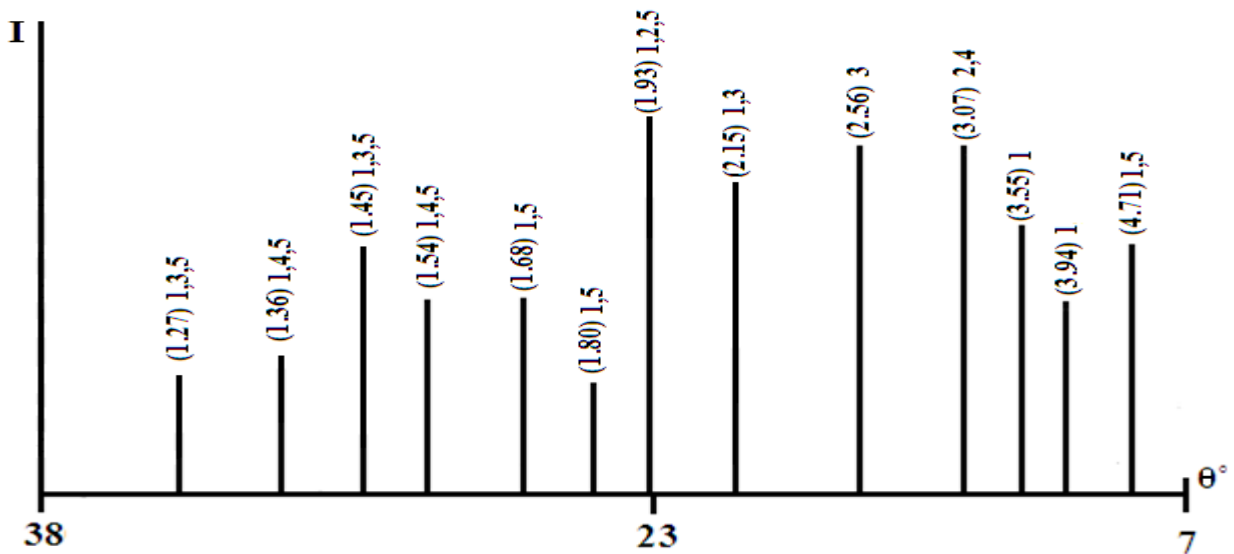


Рис.2.4. Штрих-диаграмма данбуритовой руды Ак-Архарского месторождения после предварительного обжига: 1 – данбурит, 2 – датолит, 3 – гидрослюда, 4 – кальцит, 5 – кварц.

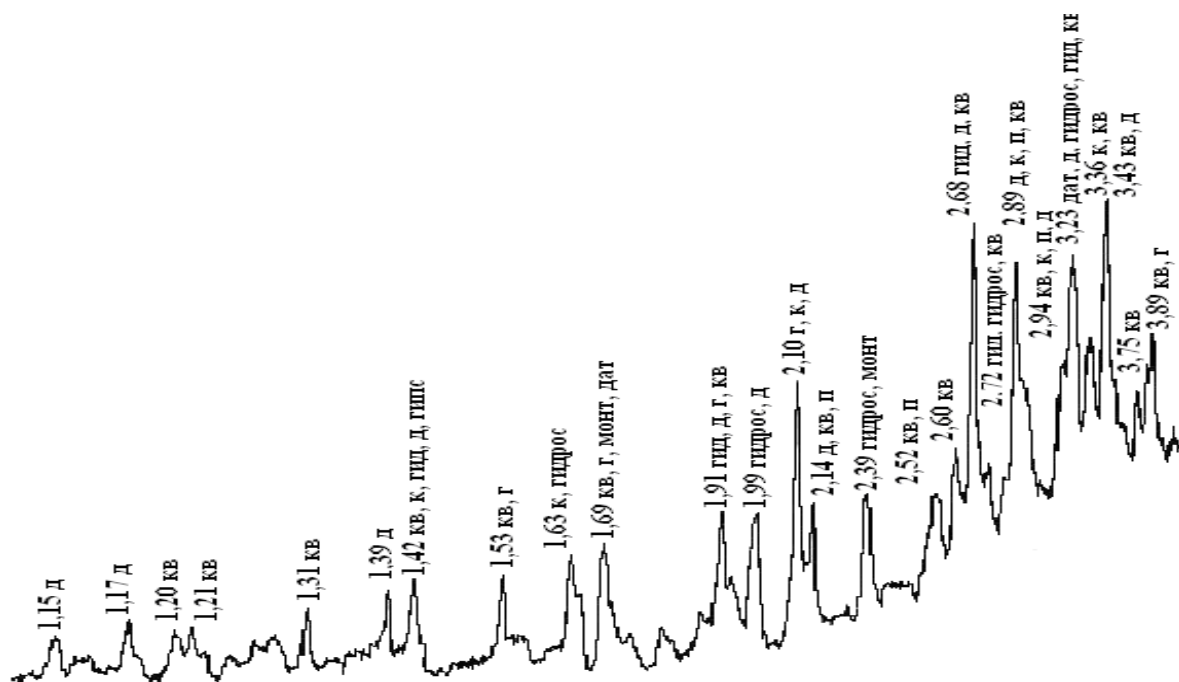


Рис.2.5. Рентгенограмма исходного концентрата данбурита: кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, д – данбурит, дат - датолит, п – пироксены, гидрос – гидрослюда, гид – гидроборацит, монт - монтмориллонит.

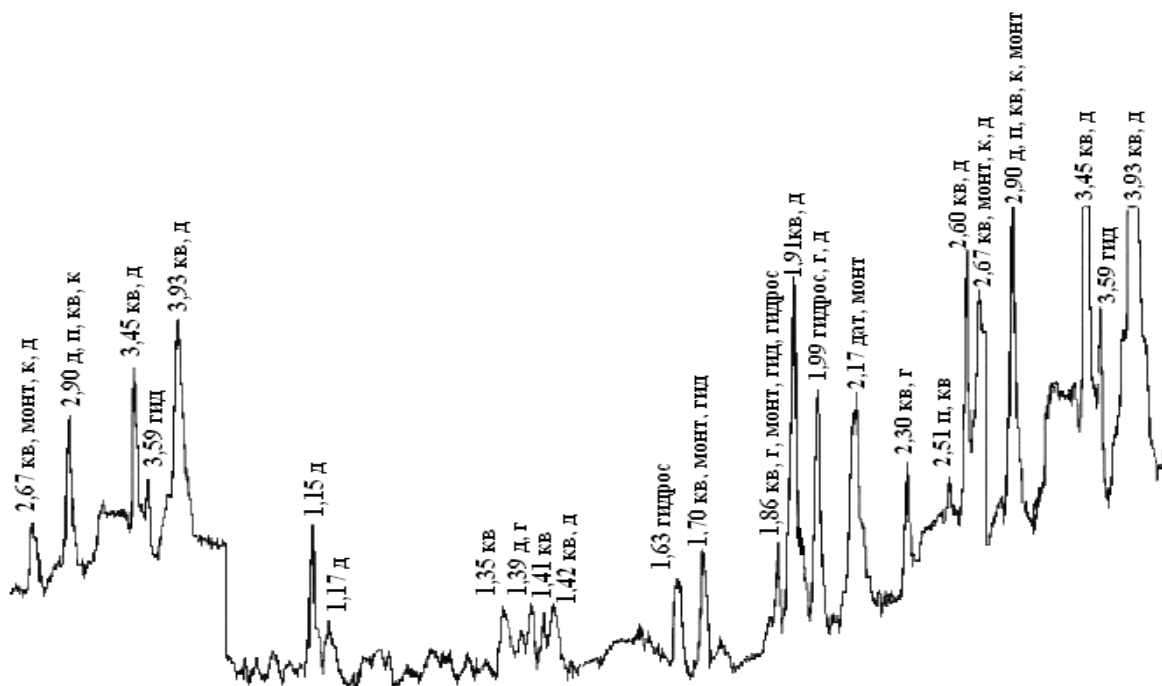


Рис.2.6. Рентгенограмма концентрата данбурита после предварительного обжига: кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, д – данбурит, дат - датолит, п – пироксены, гидрос – гидрослюда, гид – гидроборацит, монт - монтмориллонит.

2.4. Термодинамическая оценка процессов разложения данбуритовой руды соляной и серной кислотами

Как известно, для выбора рациональных параметров разложения данбурита кислотами необходимо нахождение термодинамических характеристик процесса.

Известно, что определение значений термодинамических функций ΔH_{298}^0 , ΔG_{298}^0 , $C_p = f(T)$, S_{298}^0 , расчёт энергии кристаллической решетки, а также оценочных значений термодинамических параметров дают информацию об устойчивости и возможности протекания процесса.

Для оценки протекания процесса разложения данбурита следует учитывать изменение термодинамических функций для всех возможных реакций.

Принципиальную возможность или невозможность протекания процесса определяли по характеру изменения энергии Гиббса. Неравенство $\Delta G < 0$ является условием принципиальной возможности протекания процесса. Согласно уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, влияние температуры на ΔG определяется величиной и знаком ΔS . Увеличение $\Delta G > 0$ является свидетельством невозможности протекания процесса и если $\Delta G = 0$, система находится в равновесии. Стандартные термодинамические величины, приведённые в таблице 2.3-2.4 рассчитаны для установления возможности протекания реакций оксидов, которые входят в состав данбуритовой руды.

Таблица 2.3

Термодинамический анализ возможности протекания химических реакций солянокислотного разложения оксидов, входящих в состав данбуритовой руды

	ΔH_{298}^0 , кДж/моль·К	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·К	ΔG_{368}^0 , кДж/моль·К	ΔG_{303}^0 , кДж/моль·К
$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$	-193,04	90,98	-226,52	-220,6
$Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O$	-238,8	-436,27	-78,26	-106,62
$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$	-125,69	-488,75	54,17	22,4
$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$	-2,14	22,02	-10,24	-8,81
$MnO + 2HCl = MnCl_2 + H_2O$	-46,89	16,29	-52,88	-51,82
$K_2O + 2HCl = 2KCl + H_2O$	-427,83	178,35	-493,46	-481,87
$Na_2O + 2HCl = 2NaCl + H_2O$	-354,85	28,49	-365,33	-363,48
$FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O$	-107,13	-119,25	-63,25	-70,99

Таблица 2.4

Термодинамический анализ возможности протекания химических реакций сернокислотного разложения оксидов, входящих в состав данбуритовой руды

	ΔH_{298}^0 , кДж/моль·К	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·К	ΔG_{368}^0 , кДж/моль·К	ΔG_{303}^0 , кДж/моль·К
$CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O$	-273,03	-18,33	-266,28	-267,47
$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$	-181,63	-72,57	-154,92	-159,64
$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$	-177,36	-65,5	-153,25	-157,51
$MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O$	-157,77	-22,47	-149,50	-150,96
$MnO + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O$	-153,44	-35,95	-140,21	-142,54
$K_2O + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O$	-543,83	-7,39	-541,11	-541,59
$Na_2O + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O$	-441,07	-12,39	-436,51	-437,31
$FeO + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2O$	-134,58	-40,17	-119,79	-122,40

2.5. Стехиометрический расчет соляной и серной кислоты при разложении данбуритовой руды

А. Расчёт соляной кислоты:

Был исследован химический состав данбуритовой руды и результаты приведены в табл.2.1.

Расчет проводился на 10 г руды. Было определено содержание каждого оксида на 10 г руды данбурита, г:

$$\text{оксид алюминия (III)} - m(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{10 \cdot 1,27}{100} = 0,127$$

$$\text{оксид железа (III)} - m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{10 \cdot 2,2}{100} = 0,22$$

$$\text{оксид железа (II)} - m(\text{FeO}) = \frac{10 \cdot 1,39}{100} = 0,139$$

$$\text{оксид кальция} - m(\text{CaO}) = \frac{10 \cdot 19,6}{100} = 1,96$$

$$\text{оксид магния} - m(\text{MgO}) = \frac{10 \cdot 0,75}{100} = 0,075$$

$$\text{оксид марганца (II)} - m(\text{MnO}) = \frac{10 \cdot 0,29}{100} = 0,029$$

$$\text{оксид титана (IV)} - m(\text{TiO}_2) = \frac{10 \cdot 0,15}{100} = 0,015$$

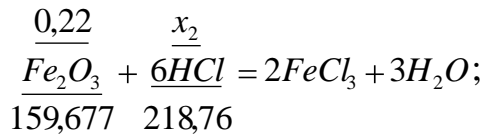
$$\text{оксид натрия} - m(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{10 \cdot 0,03}{100} = 0,003$$

$$\text{и оксид калия} - m(\text{K}_2\text{O}) = \frac{10 \cdot 0,10}{100} = 0,010$$

Реакциями взаимодействия каждого оксида с соляной кислотой было определено количество расходуемой соляной кислоты для оксида алюминия:

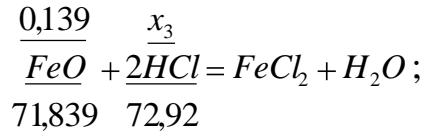
$$\frac{0,127}{101,959} \text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{x_1}{218,76} 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}; \quad x_1 = \frac{0,127 \cdot 218,76}{101,959} = 0,272 \text{ г};$$

для оксида железа (III):



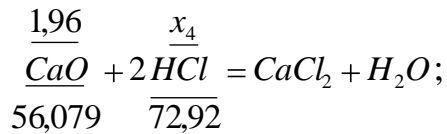
$$x_2 = \frac{0,22 \cdot 218,76}{159,677} = 0,301 \text{ г};$$

для оксида железа (II):



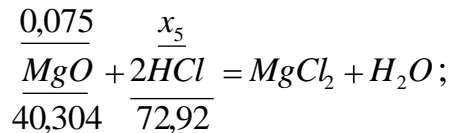
$$x_3 = \frac{0,139 \cdot 72,92}{71,839} = 0,141 \text{ г};$$

для оксида кальция:



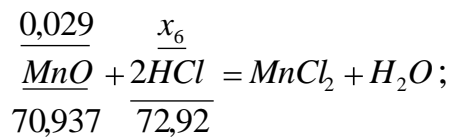
$$x_4 = \frac{1,96 \cdot 72,92}{56,079} = 2,548 \text{ г};$$

для оксида магния:



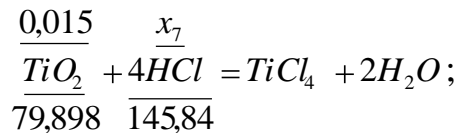
$$x_5 = \frac{0,075 \cdot 72,92}{40,304} = 0,135 \text{ г};$$

для оксида марганца (II):



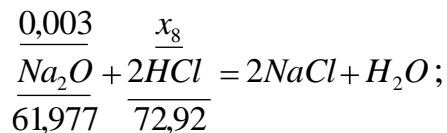
$$x_6 = \frac{0,029 \cdot 72,92}{70,937} = 0,029 \text{ г};$$

для оксида титана (IV):



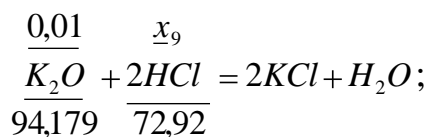
$$x_7 = \frac{0,015 \cdot 145,84}{79,898} = 0,027 \text{ г};$$

для оксида натрия:



$$x_8 = \frac{0,003 \cdot 72,92}{61,977} = 0,003 \text{ г};$$

и для оксида калия:



$$x_9 = \frac{0,01 \cdot 72,92}{94,179} = 0,007 \text{ г}.$$

Суммируя полученные расходуемые количества соляной кислоты для каждой реакции, в результате получаем общую массу, которая расходуется для разложения данбуритовой руды:

$$m(HCl) = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8 + x_9 = \\ = 0,272 + 0,301 + 0,141 + 2,548 + 0,135 + 0,029 + 0,027 + 0,003 + 0,007 = 3,463 \text{ г.}$$

Затем для исследования разложения данбуритовой руды в зависимости от концентрации HCl , необходимо рассчитать количество расходуемой соляной кислоты при различных концентрациях. Для изучения зависимости разложения данбуритовой руды считаем выгодным интервал концентраций от 5 до 25%.

5% HCl		
100 г – 5 г x – 3,463 г	$x = \frac{100 \cdot 3,463}{5} = 69,26\text{г}$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{69,26}{1,025} = 67,57\text{мл}$
10% HCl		
100 г – 10 г x – 3,463 г	$x = \frac{100 \cdot 3,463}{10} = 34,63\text{г}$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{34,63}{1,045} = 33,138\text{мл}$
15% HCl		
100 г – 15 г x – 3,463 г	$x = \frac{100 \cdot 3,463}{15} = 23,08\text{г}$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{23,086}{1,075} = 21,475\text{мл}$
20% HCl		
100 г – 20 г x – 3,463 г	$x = \frac{100 \cdot 3,463}{20} = 17,315\text{г}$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{17,315}{1,100} = 15,740\text{мл}$
25% HCl		
100 г – 25 г x – 3,463 г	$x = \frac{100 \cdot 3,463}{25} = 13,852\text{г}$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{13,852}{1,125} = 12,312\text{мл}$

В дальнейших исследованиях при проведении экспериментов солянокислотного разложения породы данбурита мы будем пользоваться полученными данными стехиометрического расчета.

Б. Расчёт серной кислоты:

Расчет проводили на 10 г руды, химический состав которого приведен в табл.2.1. Расчёт начинали с определения содержания каждого оксида на 10 г данбуритовой руды, г:

$$\text{оксид алюминия (III) - } m(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{10 \cdot 1,27}{100} = 0,127$$

$$\text{оксид железа (III) - } m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{10 \cdot 2,2}{100} = 0,22$$

$$\text{оксид железа (II) - } m(\text{FeO}) = \frac{10 \cdot 1,39}{100} = 0,139$$

$$\text{оксид кальция - } m(\text{CaO}) = \frac{10 \cdot 19,6}{100} = 1,96$$

$$\text{оксид магния - } m(\text{MgO}) = \frac{10 \cdot 0,75}{100} = 0,075$$

$$\text{оксид марганца (II) - } m(\text{MnO}) = \frac{10 \cdot 0,29}{100} = 0,029$$

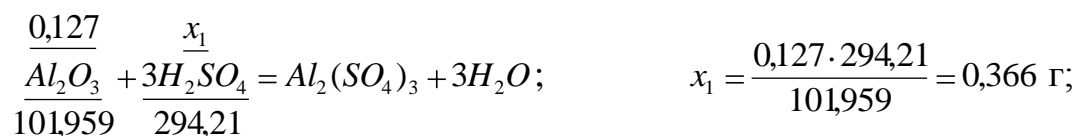
$$\text{оксид титана (IV) - } m(\text{TiO}_2) = \frac{10 \cdot 0,15}{100} = 0,015$$

$$\text{оксид натрия - } m(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{10 \cdot 0,03}{100} = 0,003$$

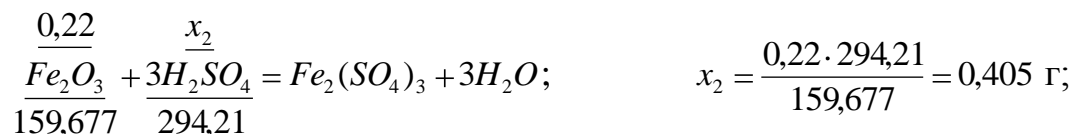
$$\text{и оксид калия - } m(\text{K}_2\text{O}) = \frac{10 \cdot 0,10}{100} = 0,010$$

По реакциям взаимодействия каждого оксида с серной кислотой было определено количество расходуемой серной кислоты:

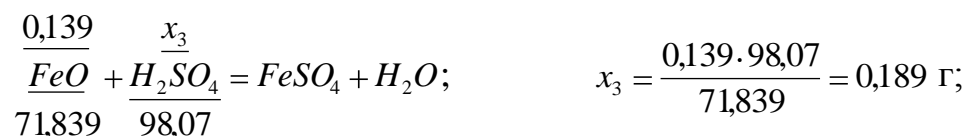
для оксида алюминия:



для оксида железа (III):



для оксида железа (II):



для оксида кальция:

$$\frac{1,96}{56,079} \frac{x_4}{98,07} = \frac{CaO}{H_2SO_4} = CaSO_4 + H_2O; \quad x_4 = \frac{1,96 \cdot 98,07}{56,079} = 3,427 \text{ г};$$

для оксида магния:

$$\frac{0,075}{40,304} \frac{x_5}{98,07} = \frac{MgO}{2H_2SO_4} = MgSO_4 + H_2O; \quad x_5 = \frac{0,075 \cdot 98,07}{40,304} = 0,182 \text{ г};$$

для оксида марганца (II):

$$\frac{0,029}{70,937} \frac{x_6}{98,07} = \frac{MnO}{H_2SO_4} = MnSO_4 + H_2O; \quad x_6 = \frac{0,029 \cdot 98,07}{70,937} = 0,040 \text{ г};$$

для оксида титана (IV):

$$\frac{0,015}{79,898} \frac{x_7}{196,14} = \frac{TiO_2}{2H_2SO_4} = Ti(SO_4)_2 + 2H_2O; \quad x_7 = \frac{0,015 \cdot 196,14}{79,898} = 0,036 \text{ г};$$

для оксида натрия:

$$\frac{0,003}{61,977} \frac{x_8}{98,07} = \frac{Na_2O}{H_2SO_4} = Na_2SO_4 + H_2O; \quad x_8 = \frac{0,003 \cdot 98,07}{61,977} = 0,004 \text{ г};$$

и для оксида калия:

$$\frac{0,01}{94,179} \frac{x_9}{98,07} = \frac{K_2O}{H_2SO_4} = K_2SO_4 + H_2O; \quad x_9 = \frac{0,01 \cdot 98,07}{94,179} = 0,010 \text{ г}.$$

Суммируя полученные для каждой реакции расходуемые количества серной кислоты, рассчитаем общую массу, необходимую для разложения данбуритовой руды:

$$m(H_2SO_4) = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8 + x_9 = \\ = 0,366 + 0,405 + 0,189 + 3,427 + 0,182 + 0,036 + 0,040 + 0,010 + 0,004 = 4,659 \text{ г}.$$

Затем изучая зависимость разложения данбуритовой руды от концентрации, необходимо определить количество расходуемой серной кислоты при каждой

концентрации. Для изучения зависимости разложения руды считаем выгодным интервал концентраций от 5 до 70%.

$5\% H_2SO_4$		
100 г – 5 г x – 4,659 г	$x = \frac{100 \cdot 4,659}{5} = 93,18z$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{93,18}{1,035} = 90,028мл$
$10\% H_2SO_4$		
100 г – 10 г x – 4,659 г	$x = \frac{100 \cdot 4,659}{10} = 46,59z$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{46,59}{1,070} = 43,542мл$
$20\% H_2SO_4$		
100 г – 20 г x – 4,659 г	$x = \frac{100 \cdot 4,659}{20} = 23,295z$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{23,295}{1,140} = 20,434мл$
$30\% H_2SO_4$		
100 г – 30 г x – 4,659 г	$x = \frac{100 \cdot 4,659}{30} = 15,53z$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{15,53}{1,220} = 12,729мл$
$40\% H_2SO_4$		
100 г – 40 г x – 4,659 г	$x = \frac{100 \cdot 4,659}{40} = 11,647z$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{11,647}{1,305} = 8,924мл$
$50\% H_2SO_4$		
100 г – 50 г x – 4,659 г	$x = \frac{100 \cdot 4,659}{50} = 9,318z$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{9,318}{1,395} = 6,679мл$
$60\% H_2SO_4$		
100 г – 60 г x – 4,659 г	$x = \frac{100 \cdot 4,659}{60} = 7,765z$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{7,765}{1,500} = 5,176мл$
$70\% H_2SO_4$		
100 г – 70 г x – 4,659 г	$x = \frac{100 \cdot 4,659}{70} = 6,655z$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{6,655}{1,610} = 4,133мл$

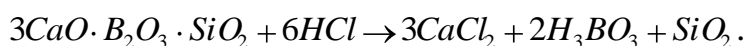
В дальнейшем полученные результаты стехиометрического расчета можно использовать при проведении экспериментов сернокислотного разложения данбуритовой руды.

ГЛАВА 3.

СОЛЯНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДАНБУРИТОВОЙ РУДЫ

3.1. Разложение данбуритовой руды соляной кислотой

Как было отмечено выше, в работах [79, 81-83, 92] изучено хлорирование и кислотное разложение данбуритовой руды. В настоящем подразделе изучено солянокислотное разложение данбуритовой руды с содержанием B_2O_3 , равным 10,4 мас% (табл.2.1) [121]. 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:



Лабораторное изучение операций выщелачивания было проведено в термостатированном реакторе – сосуде с рубашкой емкостью 0.20 л, снабженном обратным холодильником и мешалкой.

Исходный материал после достижения необходимой температуры загружали в реактор с добавлением к нему соляной кислоты. Соляная кислота дозировалась по стехиометрическому количеству расчета образования солей алюминия, железа, кальция и борной кислоты в определенном соотношении. После окончания кислотного разложения фильтровали пульпу и определяли химический состав твердой (остатка) и жидкой (аликвотной) фаз [5-6]. В экспериментах масса навески данбуритовой руды составляла 5-6 г.

При обработке данбуритовой руды происходит химическое обогащение руды, в результате которого из раствора извлекают полезные компоненты. Балластовые примеси выводятся из технологического процесса.

Для определения зависимости степени извлечения оксидов бора, алюминия, железа и кальция от концентрации кислоты, температуры и продолжительности

процесса была проведена следующая серия опытов, результаты которых представлены на рис.3.1 и в табл.3.1.

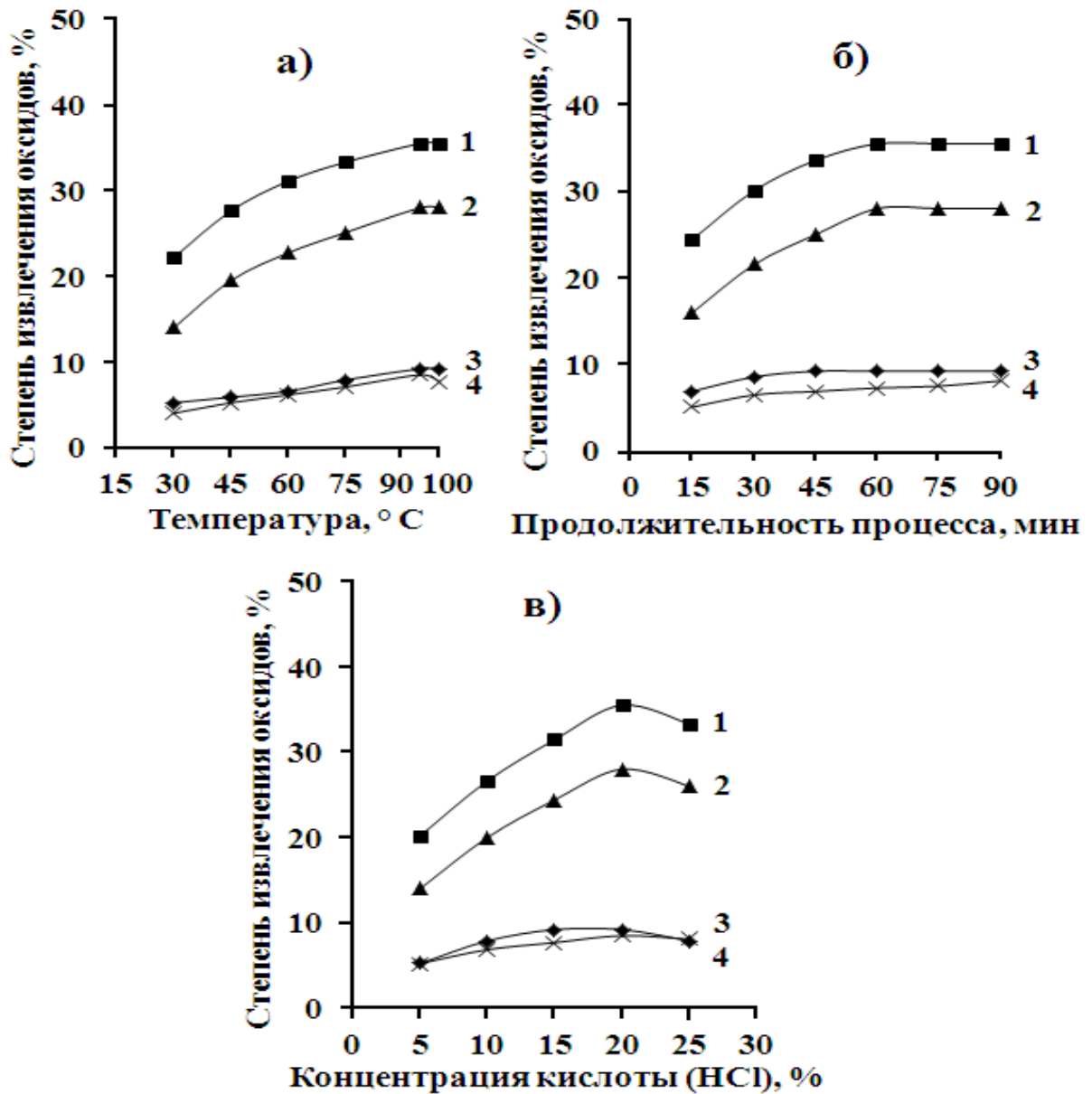


Рис.3.1. Зависимость степени извлечения оксидов из состава данбуритовой руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl (размер частиц <0.1 мм; температура – 95 °С; продолжительность процесса – 60 мин; C_{HCl} - 20 мас%). 1 - Fe₂O₃; 2 - Al₂O₃; 3 - B₂O₃; 4 - CaO.

Зависимость степени солянокислотного извлечения оксидов из состава данбуритовой руды

№ п/п	Условия солянокислотной обработки данбуритовой руды					Степень извлечения оксидов, мас%			
	темпе- ратура, °С	прод- ность, мин	конц. <i>HCl</i> , %	размер частиц, мм	дозы- ровка, %	<i>Fe₂O₃</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>B₂O₃</i>
1	30	60	20	0,1	100	22,23	14,05	4,08	5,3
2	45	60	20	0,1	100	27,68	19,55	5,3	5,96
3	60	60	20	0,1	100	31,13	22,77	6,22	6,63
4	75	60	20	0,1	100	33,35	25,14	7,14	7,95
5	95	60	20	0,1	100	35,58	28,08	8,57	9,28
6	100	60	20	0,1	100	35,58	28,08	7,75	9,28
7	95	15	20	0,1	100	24,51	16,05	5,12	6,95
8	95	30	20	0,1	100	30,13	21,6	6,53	8,61
9	95	45	20	0,1	100	33,65	25,07	6,93	9,28
10	95	60	20	0,1	100	35,58	28,08	7,34	9,28
11	95	75	20	0,1	100	35,58	28,08	7,55	9,28
12	95	90	20	0,1	100	35,58	28,08	8,16	9,28
13	95	60	5	0,1	100	20,23	14,05	5,3	5,30
14	95	60	10	0,1	100	26,68	20,06	6,93	7,95
15	95	60	15	0,1	100	31,53	24,47	7,75	9,28
16	95	60	20	0,1	100	35,58	28,08	8,57	9,28
17	95	60	25	0,1	100	33,35	26,08	8,16	7,95

Влияние температуры на ход реакции было изучено при температурах от 30 до 100°С. В результате проведенных опытов установлено, что данбуритовая руда начинает вскрываться уже при температуре 30-45°С. Начальную руду обрабатывали 20% соляной кислотой в течение 1 ч. Как видно из рис.3.1а, в

интервале температур 30-95°C зависимость степени извлечения оксидов соляной кислотой выглядит следующим образом: степень извлечения оксида Al_2O_3 составляет 14,05-28,08%, оксида бора - 5,3-9,28% (табл.3.1, рис.3.1а). В интервале температур от 80 до 95°C извлечение оксидов является наиболее эффективным, где степень разложения оксидов достигает наибольшего значения.

Зависимость степени извлечения оксидов алюминия, бора, железа и кальция данбуритовой руды от продолжительности процесса солянокислотного разложения была изучена в интервале времени от 15 до 90 минут. Выявлено, что с увеличением длительности процесса переработки от 15 до 60 мин при оптимальной температуре (95°C) степень извлечения оксидов составляет: Al_2O_3 – 16,05-28,08%; B_2O_3 – 6,95-9,28% (рис.3.1б, табл.3.1).

В следующих опытах исследовалось влияние зависимости степени разложения оксидов от концентрации соляной кислоты. Опыты проводились при концентрациях соляной кислоты от 5 до 25 мас% (рис.3.1в). Выявлено, что при изменении концентрации кислоты от 5 до 20 мас% степень разложения оксидов при температуре 95°C и при продолжительности процесса 60 мин достигает: Al_2O_3 – 14,05-28,08%; B_2O_3 – 5,3-9,28%; Fe_2O_3 – 20,23-35,58%. При дальнейшем увеличении концентрации соляной кислоты повышение степени выделения оксидов не наблюдается, а наоборот степень извлечения оксидов снижается, что связано, во-первых, со сгущением пульпы данбуритовой руды и, во-вторых, с тем, что при высокой температуре соляная кислота испаряется. Тогда необходимо в процессе кислотного разложения повысить стехиометрический объем содержания кислоты.

Исходя из результатов проведенных опытов по солянокислотному разложению данбуритовой руды, можно рекомендовать следующие оптимальные условия: температура солянокислотного разложения – 95°C; концентрация соляной кислоты – 20 мас% и продолжительность процесса - 60 мин.

3.2. Солянокислотное разложение обожжённой данбуритовой руды

Разлагая соляной кислотой предварительно обожжённую данбуритовую руду, дозировку кислоты рассчитывали, исходя из содержания в руде оксидов алюминия, железа, бора и кальция с учетом их превращения в хлориды. При данной дозировке, температуре не ниже 95°C , крупности частиц руды не более 0.1 мм и за 50-60 мин в раствор в виде борной кислоты переходит около 53% B_2O_3 .

Как показали результаты опытов, при изучении влияния температуры обжига, равной 950°C , параллельно с разложением руды образуется жидкая фаза, а данбуритовая руда расплавляется полностью при температуре выше 1000°C . Опытным путем также выявлено, что степень извлечения оксида бора при этих температурах достигает максимального значения. В результате можно рекомендовать следующие наиболее рациональные условия термической обработки без полного плавления: продолжительность процесса – 50-60 мин и температура - 950°C .

Результаты исследования разложения данбуритовой руды с предварительным обжигом соляной кислотой приведены на рис.3.2 и в табл.3.2.

Влияние температуры. Влияние температуры на ход реакции изучено в пределах от 30 до 100°C (рис.3.2а). Установлено, что уже при температуре 30 - 45°C данбуритовая руда начинает вскрываться. Руду в течение 1 ч обрабатывали 20% соляной кислотой. При повышении температуры степень извлечения компонентов в раствор повышается и при 95°C составляет (в %): Al_2O_3 - 42,2; Fe_2O_3 – 64,7; B_2O_3 – 53,2 и CaO – 24,5. С дальнейшим повышением температуры до 100°C начинает снижаться степень извлечения Fe_2O_3 и B_2O_3 .

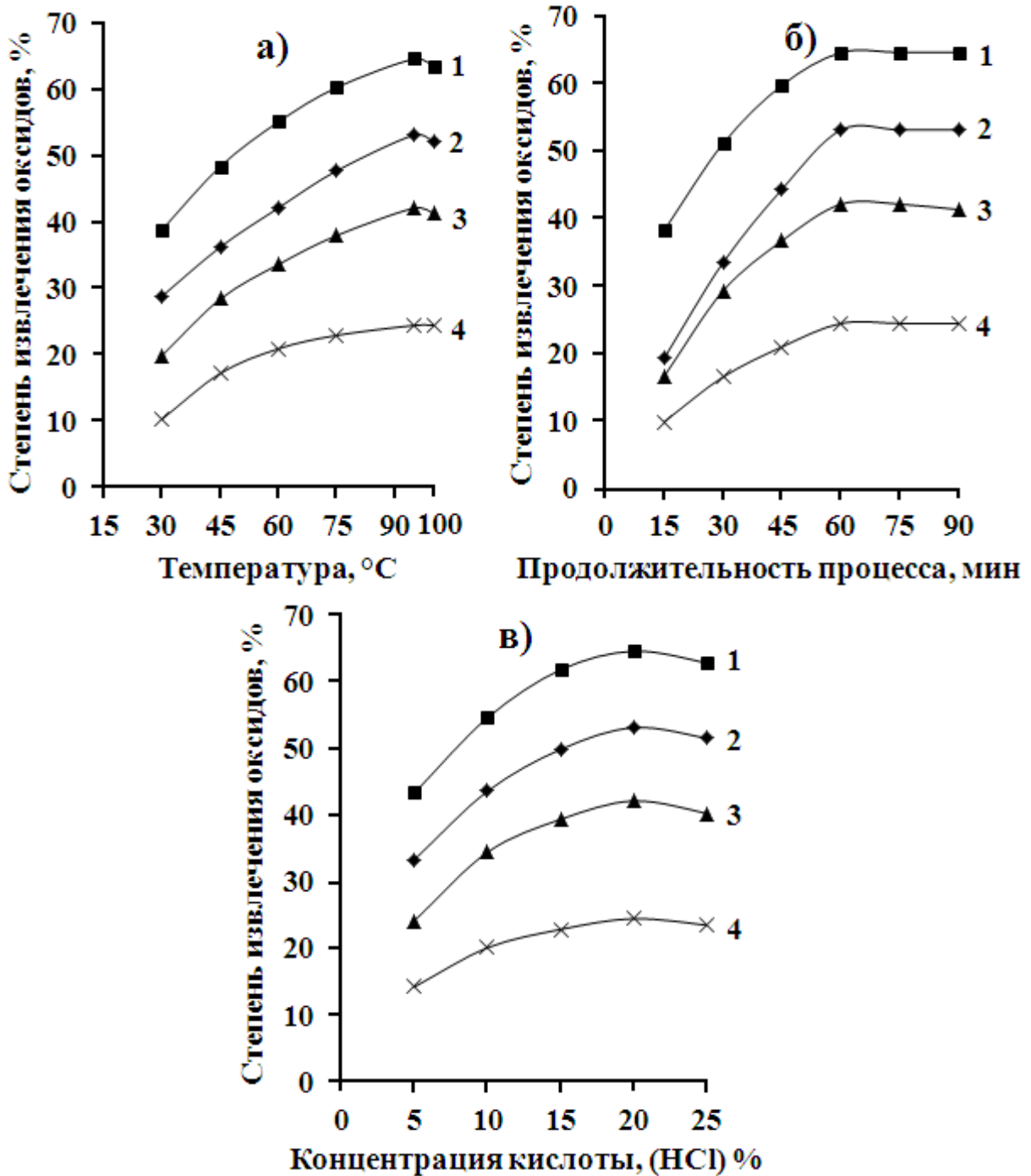


Рис.3.2. Зависимость степени извлечения оксидов из состава предварительно обожжённой данбуритовой руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl (размер частиц <0.1 мм; температура – 95 °С; продолжительность процесса – 60 мин; C_{HCl} - 20 мас%). 1 - Fe₂O₃; 2 - B₂O₃; 3 - Al₂O₃; 4 - CaO.

Зависимость степени извлечения оксидов из состава обожжённой данбуритовой руды при разложении её соляной кислотой

№ п/п	Условия солянокислотной обработки обождённой данбуритовой руды					Степень извлечения оксидов, мас%			
	темпе- ратура, °С	прод- ность, мин	конц. <i>HCl</i> , %	размер частиц, мм	дозы- ровка, %	<i>Fe₂O₃</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>B₂O₃</i>
1	30	60	20	0,1	100	38,92	19,96	10,34	28,9
2	45	60	20	0,1	100	48,46	28,46	17,25	36,3
3	60	60	20	0,1	100	55,18	33,68	20,96	42,2
4	75	60	20	0,1	100	60,35	38,03	22,97	47,8
5	95	60	20	0,1	100	64,68	42,17	24,48	53,2
6	100	60	20	0,1	100	63,42	41,36	24,48	52,1
7	95	15	20	0,1	100	38,27	16,6	9,88	19,3
8	95	30	20	0,1	100	51,16	29,29	16,54	33,5
9	95	45	20	0,1	100	59,82	36,75	21,01	44,4
10	95	60	20	0,1	100	64,68	42,17	24,48	53,2
11	95	75	20	0,1	100	64,68	42,17	24,48	53,2
12	95	90	20	0,1	100	64,68	41,36	24,48	53,2
13	95	60	5	0,1	100	43,37	24,16	14,22	33,35
14	95	60	10	0,1	100	54,68	34,47	20,12	43,64
15	95	60	15	0,1	100	61,88	39,41	22,86	49,92
16	95	60	20	0,1	100	64,68	42,17	24,48	53,2
17	95	60	25	0,1	100	62,88	40,28	23,48	51,56

Влияние длительности процесса. Исследование зависимости степени извлечения полезных компонентов при разложении обожжённой данбуритовой руды от продолжительности процесса при 95°С и 20% соляной кислотой показало, что при взаимодействии руды с соляной кислотой в течение 15 мин её

вскрываемость составляет: Al_2O_3 - 16,6%; Fe_2O_3 - 38,3%; B_2O_3 - 19,3% и CaO - 9,9% (рис.3.2б). Следует отметить, что степень извлечения всех компонентов повышается с увеличением времени кислотной обработки сырья до 90 мин и достигает максимального значения (в %): Al_2O_3 - 41,36; Fe_2O_3 - 64,7; B_2O_3 - 53,2 и CaO - 24,5. Как показали результаты опытов, увеличение времени процесса более 90 мин не приводит к увеличению степени разложения оксидов.

Влияние концентрации соляной кислоты. В результате проведенных опытов по влиянию концентрации соляной кислоты и ее дозировки на степень вскрываемости руды выяснилось, что повышение концентрации от 5 до 25% изменяет степень вскрываемости руды. Установлено, что 15-20% концентрация кислоты, вводимой в реакционную массу, является оптимальной, при этом степень извлечения оксидов достигает максимального значения (в %): Al_2O_3 - 42,2; Fe_2O_3 - 64,7; B_2O_3 - 53,2 и CaO - 24,5 (рис.3.2в). Увеличение концентрации соляной кислоты в дальнейшем не изменяет существенно степень извлечения компонентов.

В реакционной смеси большое значение имеет размер частиц, выявлено, что он не должен превышать 0.1 мм. Руда, измельченная выше 0.1 мм, вскрывается плохо.

После проведения опытов по разложению обожжённой данбуритовой руды соляной кислотой можно рекомендовать следующие оптимальные условия: температура разложения - 95°C; температура обжига - 950-980°C; продолжительность обжига - 60 мин; продолжительность процесса - 60 мин; концентрация HCl - 15-20% и дозировка соляной кислоты - 100-140% от стехиометрического расчёта.

Методом РФА выявлено, что главнейшими рудообразующими минералами данбуритовой руды являются: данбурит - $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2$; датолит - $CaO \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$; кальцит - $CaCO_3$; кварц - SiO_2 . Штрих-диаграмма остатка обожжённой данбуритовой руды после солянокислотной обработки приведена на рис.3.3.

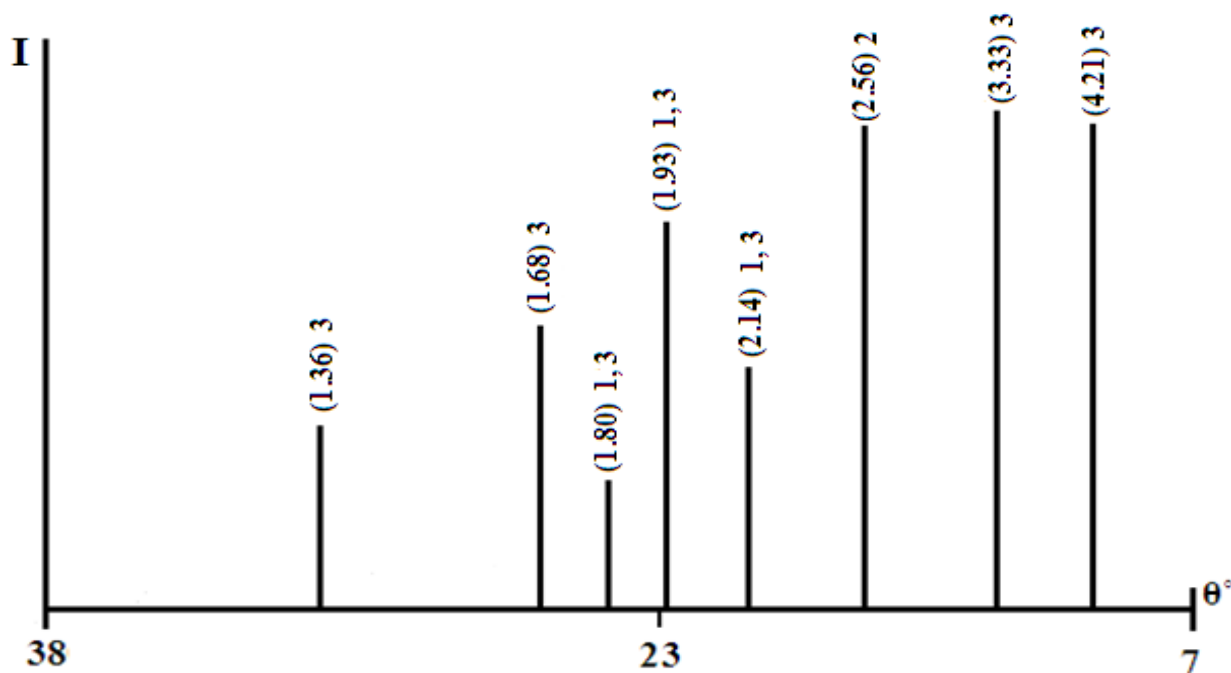


Рис.3.3. Штрих-диаграмма обожжённой данбуритовой руды месторождения Ак-Архар после солянокислотной обработки: 1 – данбурит, 2 – гидрослюда, 3 – кварц.

3.3. Кинетика разложения обожжённой данбуритовой руды Ак-Архарского месторождения соляной кислотой

Кинетика извлечения оксида бора из состава обожжённой данбуритовой руды соляной кислотой изучалась при продолжительности процесса от 15 до 60 минут и в интервале температур 30-95°C. Результаты экспериментальных данных представлены на рис.3.4а и в табл.3.3. При исследовании кинетических кривых разложения данбуритовой руды соляной кислотой характер извлечения оксида бора в раствор указывает на то, что при температуре 95°C в течение 60 мин извлечение составляет 53.2%.

Используя кинетическое уравнение первого порядка, были рассчитаны константы скорости разложения обожжённой данбуритовой руды.

Из рис.3.4а видно, что извлечение оксида бора из состава данбуритовой руды при повышении температуры возрастает. Отмечается, что степень

извлечения оксида бора в изученном интервале температур резко увеличивается от 9,4 до 53,2%. В изученных интервалах температур кинетические кривые процесса разложения руды соляной кислотой имеют параболический характер. Эти кинетические кривые хорошо описываются уравнением первого порядка:

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

где: K - константа скорости разложения, в минутах;

α - степень извлечения;

τ - время в минутах.

Между константой скорости реакции (K), температурой (T) и энергией активации (E) существует зависимость, которая выражается уравнением:

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

или:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E}{RT},$$

где: e - основание натуральных логарифмов.

Это уравнение после несложных математических преобразований можно представить в следующем виде:

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

На рис.3.4б представлены зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени. Экспериментальные точки, которые получены при различных температурах, имеют отрицательный наклон и удовлетворительно укладываются на прямой линии.

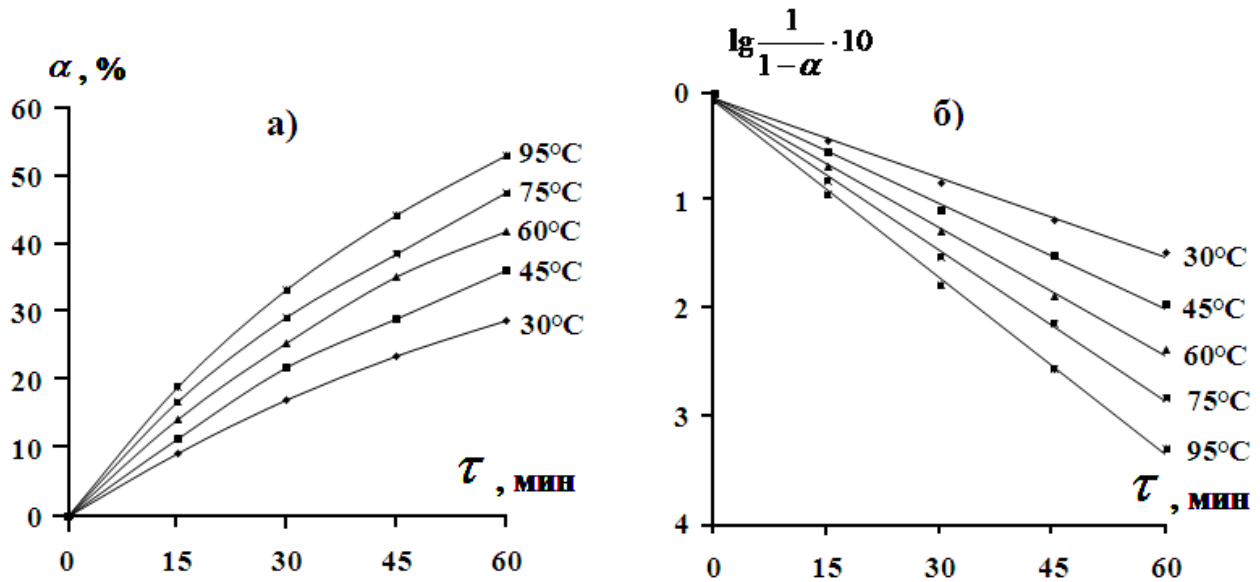


Рис.3.4. Зависимость степени разложения (а) оксида бора от времени (а) и $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (б) при разложении обожжённой данбуритовой руды соляной кислотой.

Предэкспоненциальный множитель K_0 и кажущуюся энергию активации (E) определили с использованием уравнения Аррениуса, используя графический метод:

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

или:

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

где: T – абсолютная температура, К;

R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль, град.

На рис.3.5 показан график зависимости логарифма константы скорости при разложении обожжённой данбуритовой руды соляной кислотой от величины обратной абсолютной температуры. Чтобы определить энергию активации процесса разложения, построили график зависимости $\lg K_{cp}$ от $(1/T \cdot 10^{-3})$, график имеет прямолинейный характер и точки удовлетворительно укладываются на прямую линию Аррениуса (рис.3.5).

Вычислена величина кажущейся энергии активации солянокислотного разложения обожжённой данбуритовой руды, которая равна 11.72 кДж/моль.

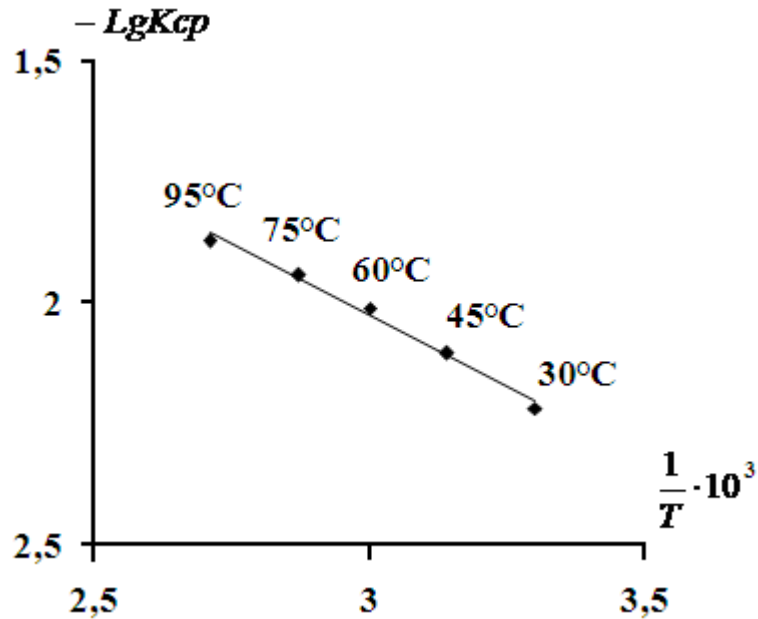


Рис.3.5. Зависимость lgK от обратной абсолютной температуры при разложении обожжённой данбуритовой руды соляной кислотой месторождения Ак-Архар.

Также была вычислена энергия активации E по известным уравнениям, численное значение которой совпадает со значением, найденным графическим методом. Вычисленное значение энергии активации и зависимость скорости реакции от продолжительности процесса и размера частиц при разложении данбуритовой руды соляной кислотой свидетельствуют о протекании процесса в диффузионной области.

Таблица 3.3

Кинетика разложения обожжённой данбуритовой руды соляной кислотой

№	τ , мин	$\Delta m : \alpha$	$1 - \alpha$	$\frac{1}{1 - \alpha}$	$Lg \frac{1}{1 - \alpha}$	$Lg \frac{1}{1 - \alpha} \cdot 10$	$0,43 \cdot \tau$	$\frac{1}{T}$	T, °C	K	K _{ср}	LgK _{ср}
1	15	0,094	0,905	1,1045	0,0432	0,432	6,45	303K $\frac{1}{303} = 0,0033003 =$ $= 3,3003 \cdot 10^{-3}$	30	0,0066	0,0061	-2,2146
2	30	0,172	0,827	1,2081	0,0821	0,821	12,9			0,0063		
3	45	0,236	0,763	1,3104	0,1174	1,174	19,35			0,0060		
4	60	0,289	0,711	1,4064	0,1481	1,481	25,8			0,0057		
5	15	0,116	0,883	1,1316	0,0537	0,537	6,45	318K $\frac{1}{318} = 0,0031447 =$ $= 3,1447 \cdot 10^{-3}$	45	0,0083	0,0079	-2,1023
6	30	0,221	0,778	1,2846	0,1088	1,088	12,9			0,0084		
7	45	0,293	0,707	1,4144	0,1506	1,506	19,35			0,0077		
8	60	0,363	0,637	1,5698	0,1958	1,958	25,8			0,0075		
9	15	0,144	0,855	1,1690	0,0678	0,678	6,45	333K $\frac{1}{333} = 0,003003 =$ $= 3,003 \cdot 10^{-3}$	60	0,0105	0,0098	-2,0087
10	30	0,256	0,743	1,3443	0,1285	1,285	12,9			0,0099		
11	45	0,351	0,648	1,5410	0,1878	1,878	19,35			0,0097		
12	60	0,422	0,578	1,7301	0,2380	2,38	25,8			0,0092		
13	15	0,170	0,830	1,2048	0,0809	0,809	6,45	348K $\frac{1}{348} = 0,0028736 =$ $= 2,8736 \cdot 10^{-3}$	75	0,0125	0,0115	-1,9393
14	30	0,294	0,705	1,4181	0,1517	1,517	12,9			0,0117		
15	45	0,388	0,611	1,6349	0,2135	2,135	19,35			0,0110		
16	60	0,478	0,522	1,9157	0,2823	2,823	25,8			0,0109		
17	15	0,193	0,806	1,2405	0,0936	0,936	6,45	368K $\frac{1}{368} = 0,0027174 =$ $= 2,7174 \cdot 10^{-3}$	95	0,0145	0,0135	-1,8696
18	30	0,335	0,664	1,5059	0,1778	1,778	12,9			0,0137		
19	45	0,444	0,555	1,8014	0,2556	2,556	19,35			0,0132		
20	60	0,532	0,468	2,1367	0,3297	3,297	25,8			0,0127		

ГЛАВА 4. СЕРНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДАНБУРИТОВОЙ РУДЫ

4.1. Сернокислотное разложение данбуритовой руды

При сернокислотном разложении данбуритовой руды компоненты, составляющие её, извлекаются избирательно.

Диоксид кремния не реагирует с серной кислотой, поэтому возможно в начале технологического процесса осуществить селективное разделение кремнезема, и других сульфатов. Руду перед разложением тонко измельчают до размера частиц 0.1 мм для вскрытия данбуритовой руды и её составляющих серной кислотой. Вопрос о степени измельчения данбурита решается на основании технико-экономических расчетов для каждого отдельного процесса.

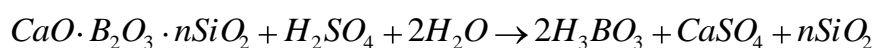
Выбор H_2SO_4 осуществляли, исходя из следующих факторов:

- стоимость кислоты;
- физическая и химическая природа подлежащего разложению сырья;
- селективное действие кислоты;
- коррозионное действие компонентов на аппаратуру.

На селективное действие по отношению руды к минералу влияют следующие условия: температура, концентрация кислоты, продолжительность контакта. Поэтому нами была исследована зависимость степени извлечения оксидов из состава данбуритовой руды при её разложении серной кислотой от указанных факторов [122].

Выяснилось, что данбуритовая руда хорошо растворяется в серной кислоте, при этом в раствор переходят борная кислота, сульфаты алюминия и железа, которые нашли широкое применение в различных отраслях сельского хозяйства и химической промышленности.

При разложении данбуритовой породы серной кислотой протекает следующая реакция:



Присутствие в составе руды карбонатов приводит к вспениванию растворов и использования дополнительных объемов кислоты.

Влияние температуры. Реакция серной кислоты с данбуритовой рудой исследована в интервале температур от 30 до 100°C при концентрации H_2SO_4 5-70 мас%. Руду обрабатывали серной кислотой в течение 15-90 мин. С повышением температуры от 30 до 100°C извлечение оксидов бора, алюминия и железа в раствор начинают постепенно увеличиваться (рис.4.1а). При температуре 30°C степень извлечения оксидов составила (в %): Al_2O_3 - 8,63; Fe_2O_3 - 13,56 и B_2O_3 - 2,65 соответственно. При увеличении температуры до 95°C степень извлечения оксидов заметно возрастает, составляя (в %): Al_2O_3 - 17,65; Fe_2O_3 - 23,57 и B_2O_3 - 6,5. При дальнейшем повышении температуры степень разложения оксидов данбуритовой руды не увеличивается.

Продолжительность процесса. В следующих опытах исследовалось влияние продолжительности процесса на степень извлечения оксидов Al_2O_3 , Fe_2O_3 и B_2O_3 , входящих в состав данбуритовой руды. Результаты опытов представлены на рис.4.1б и в табл.4.1. При продолжительности процесса 30 мин степень извлечения составляет (в %): Al_2O_3 - 13,57, Fe_2O_3 - 19,45 и B_2O_3 - 4,6. Дозировка кислоты составляла 100% от стехиометрического количества. Как видно из рис.4.1б и табл.4.1, при увеличении продолжительности процесса до 90 мин степень извлечения оксидов увеличивается, составляя: Al_2O_3 - 17,6%, Fe_2O_3 - 23,6% и B_2O_3 - 6,5%.

Влияние концентрации H_2SO_4 . Для поиска оптимальных условий дозирования кислоты и с целью полного разложения оксидов из состава руды – данбурита исследована зависимость степени разложения оксидов от концентрации серной кислоты (рис.4.1в, табл.4.1). Концентрация серной кислоты изменялась в пределах от 5 до 70%. Как видно из рис.4.1в, при температуре 95°C в течение 90 мин данбуритовая руда достаточно полно и легко разлагается 40-45% серной кислотой. При этом максимальные значения разложения оксидов составили (в %): Al_2O_3 - 17,6; Fe_2O_3 - 23,6 и B_2O_3 - 6,5.

Дальнейшее увеличение концентрации серной кислоты не влияет на скорость разложения данбуритовой руды. При повышении концентрации H_2SO_4 до 70% степень разложения компонентов снижается.

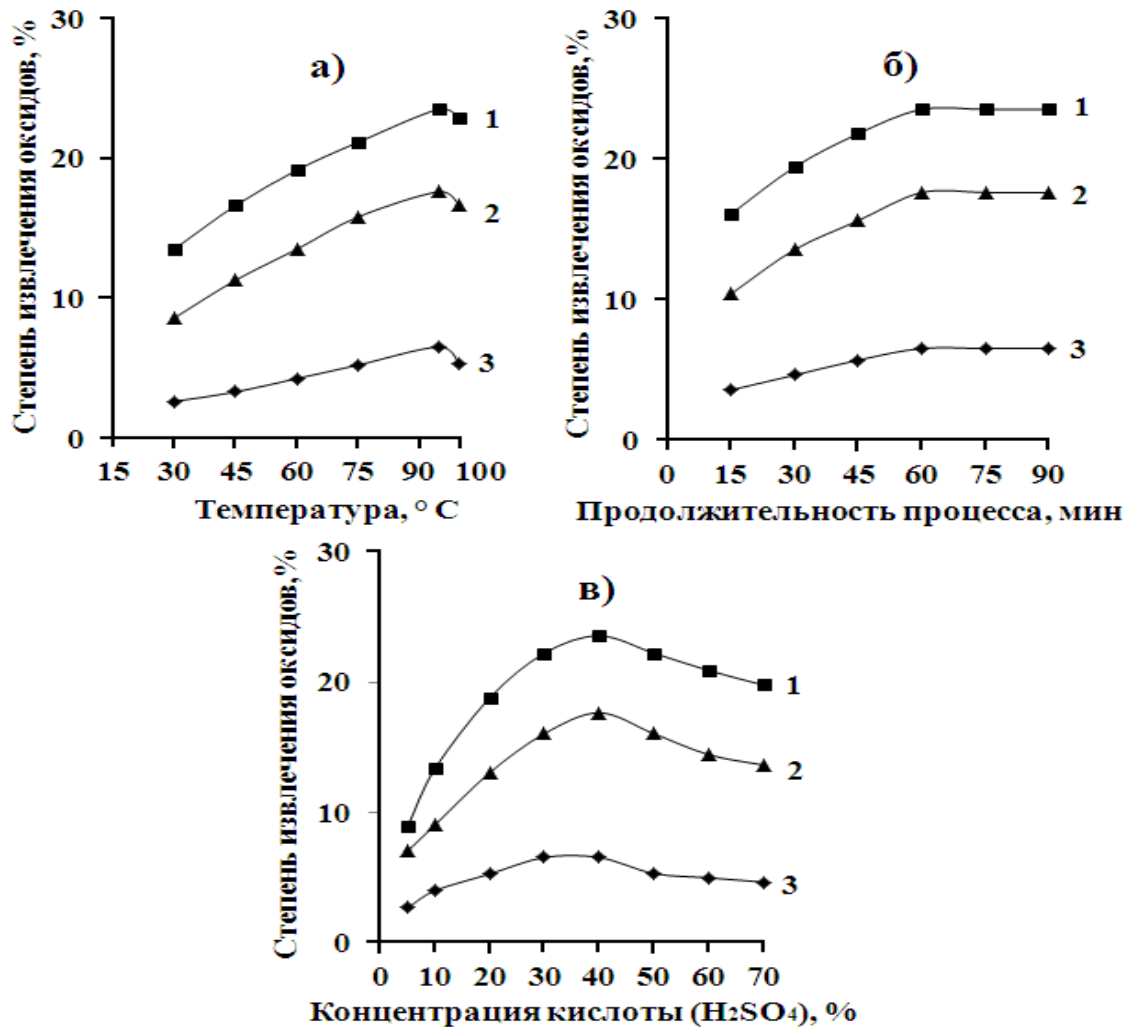


Рис.4.1. Зависимость степени извлечения оксидов из состава данбуритовой руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса и в) концентрации H_2SO_4 . 1 - Fe_2O_3 ; 2 - Al_2O_3 ; 3 - B_2O_3 .

Учитывая результаты опытов, можно рекомендовать следующие условия для разложения данбуритовой руды серной кислотой: температура – 80-90°C; продолжительность процесса - 60 мин; концентрация серной кислоты – 40-50% [122].

Зависимость степени извлечения оксидов из состава данбуритовой руды при
разложении серной кислотой

№ п/п	Условия сернокислотной обработки данбуритовой руды					Степень извлечения оксидов, мас%		
	темпе- ратура, °С	прод- ность, мин	конц. H_2SO_4 , %	размер частиц, мм	дозы- ровка, %	Fe_2O_3	Al_2O_3	B_2O_3
1	30	60	40	0,1	100	13,56	8,63	2,65
2	45	60	40	0,1	100	16,67	11,32	3,31
3	60	60	40	0,1	100	19,19	13,53	4,27
4	75	60	40	0,1	100	21,18	15,84	5,24
5	95	60	40	0,1	100	23,57	17,65	6,53
6	100	60	40	0,1	100	22,93	16,66	5,30
7	95	15	40	0,1	100	16,12	10,43	3,57
8	95	30	40	0,1	100	19,45	13,57	4,64
9	95	45	40	0,1	100	21,83	15,63	5,70
10	95	60	40	0,1	100	23,57	17,65	6,53
11	95	75	40	0,1	100	23,57	17,65	6,53
12	95	90	40	0,1	100	23,57	17,65	6,53
13	95	60	5	0,1	100	8,89	7,01	2,65
14	95	60	10	0,1	100	13,34	9,02	3,97
15	95	60	20	0,1	100	18,79	13,03	5,25
16	95	60	30	0,1	100	22,23	16,05	6,53
17	95	60	40	0,1	100	23,57	17,65	6,53
18	95	60	50	0,1	100	22,23	16,05	5,30
19	95	60	60	0,1	100	20,90	14,44	4,97
20	95	60	70	0,1	100	19,79	13,64	4,64

4.2. Сернокислотное разложение обожжённой данбуритовой руды

Нами проведена серия опытов разложения предварительно обожжённой данбуритовой руды серной кислотой [122].

Изучено разложение обожжённой данбуритовой руды при следующих условиях: температура обжига – 980°C, продолжительность кислотной обработки – 60 мин, концентрация серной кислоты – 30%. Как показали результаты анализов, при 30°C степень извлечения оксидов составила: B_2O_3 - 23,87%; Fe_2O_3 - 38,48% и Al_2O_3 - 17,47%. При повышении температуры до 95°C степень извлечения оксидов составила, в %: B_2O_3 - 42,96; Fe_2O_3 - 57,82 и Al_2O_3 - 35,31 (рис.4.2 и табл.4.2). Дальнейшее увеличение температуры не привело к увеличению извлечения оксидов.

Продолжительность процесса. Влияние продолжительности процесса на степень извлечения оксидов из состава обожжённой породы данбурита изучено в интервале 15-90 мин, где заметно увеличивается степень извлечения всех оксидов (рис.4.2, табл.4.2).

Установлено, что при разложении предварительно обожжённой породы степень извлечения оксидов заметно выше, чем из исходного материала. Извлечение оксидов из обожжённой данбуритовой руды при продолжительности процесса 90 мин, концентрации H_2SO_4 30% и температуре 95°C составило (в мас%): B_2O_3 - 41,9; Fe_2O_3 - 56,87 и Al_2O_3 - 34,12. В интервале от 60 до 90 мин степень извлечения оксидов оставалась неизменной.

Влияние концентрации H_2SO_4 . Из предварительно обожжённой породы данбурита максимальное извлечение оксидов наблюдалось при концентрации H_2SO_4 30%, продолжительности процесса 60 мин и составило: B_2O_3 - 13,26-42,96%; Fe_2O_3 - 26,68-57,82% и Al_2O_3 - 9,87-35,31%. К сожалению, дальнейшее увеличение концентрации серной кислоты не привело к увеличению степени извлечения оксидов (рис.4.2в и табл.4.2).

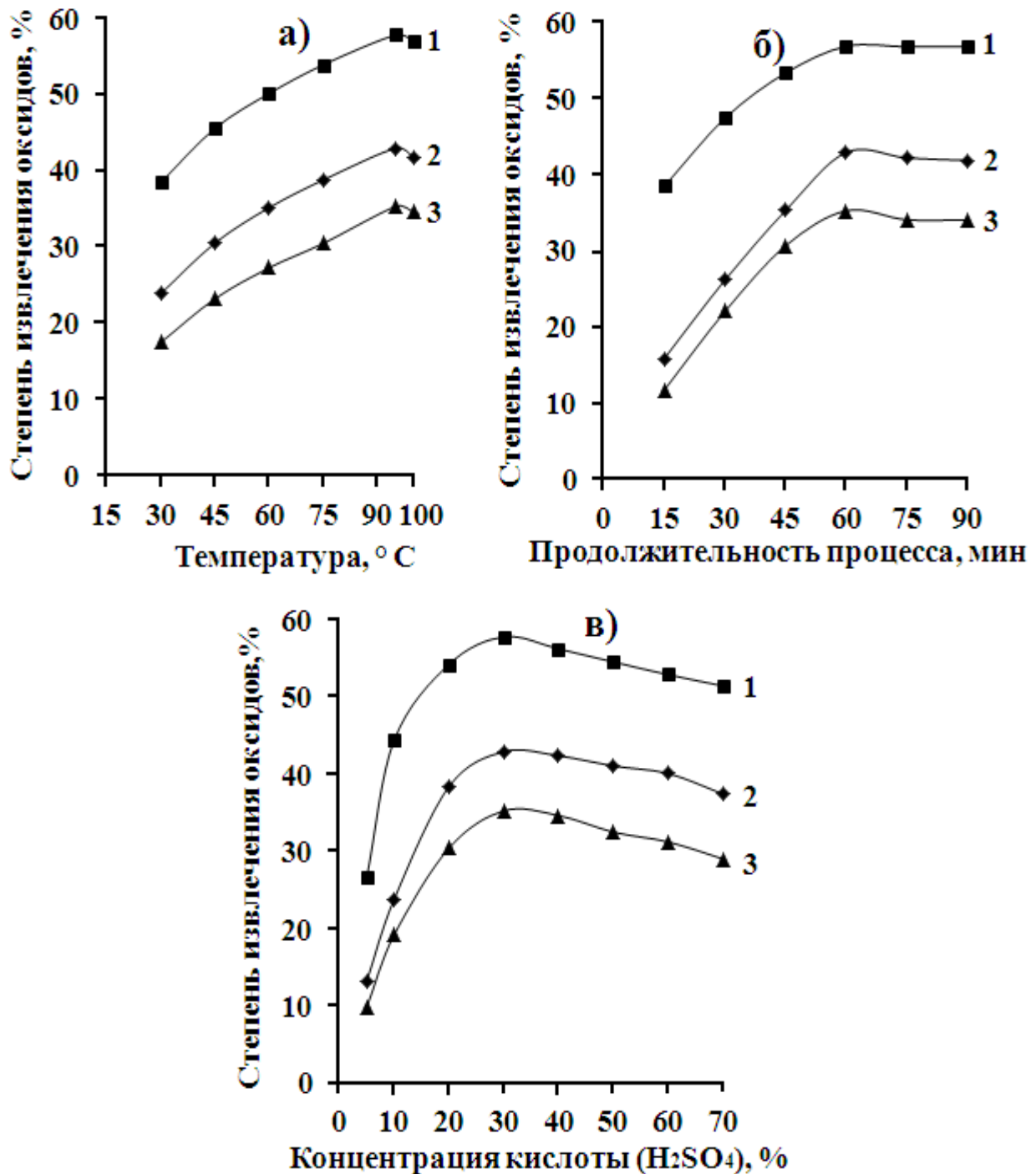


Рис.4.2. Зависимость степени извлечения оксидов из состава обожжённой данбуритовой руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса и в) концентрации H₂SO₄. 1 - Fe₂O₃; 2 - B₂O₃; 3 - Al₂O₃.

Штрих-диаграмма остатка обожжённой данбуритовой руды после обработки серной кислотой приведена на рис.4.3.

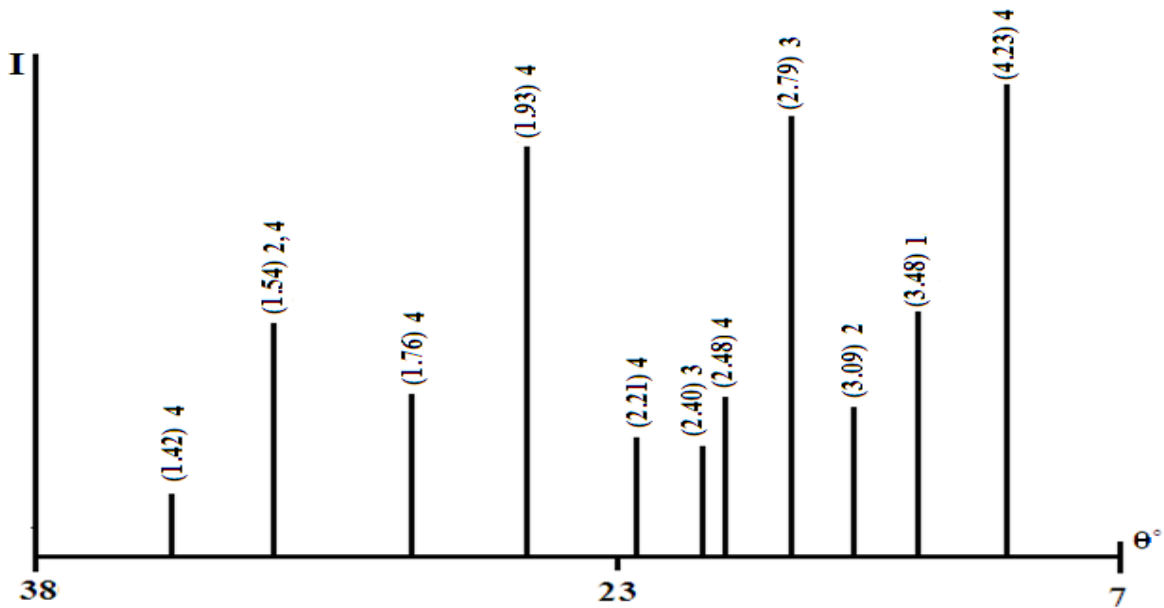


Рис.4.3. Штрих-диаграмма остатка обожжённой данбуритовой руды после сернокислотной обработки: 1 – данбурит, 2 - датолит, 3 – гидрослюда, 4 – кварц.

Результаты исследования показали, что степень извлечения оксидов из состава обожжённой породы данбурита несколько выше, чем из исходного материала. Это обосновывается тем, что при высокой температуре происходит активация минералов данбуритовой породы.

Таким образом, можно рекомендовать следующие условия для обожжённой данбуритовой руды: температура термообработки 980°C, продолжительность термической обработки 60 мин, продолжительность разложения - 60 мин, температура 95°C, концентрация H_2SO_4 30-40%, размер частиц – 0,1 мм; дозирование серной кислоты 100% от стехиометрического количества. Сравнительная оценка сернокислотного разложения исходной и обожжённой руды данбурита показывают, что при разложении предпочтительным является обожжённая данбуритовая порода, где степень извлечения оксида бора значительно выше. Поэтому считаем целесообразным работать с предварительно обожжённой данбуритовой рудой.

Зависимость степени извлечения оксидов из состава предварительно обожжённой данбуритовой руды при разложении серной кислотой

№ п/п	Условия сернокислотной обработки обожённой данбуритовой руды					Степень извлечения оксидов, мас%		
	темпе- ратура, °С	прод- ность, мин	конц. H_2SO_4 , %	размер частиц, мм	дозы- ровка, %	Fe_2O_3	Al_2O_3	B_2O_3
1	30	60	30	0,1	100	38,48	17,47	23,87
2	45	60	30	0,1	100	45,57	23,2	30,52
3	60	60	30	0,1	100	50,15	27,28	35,17
4	75	60	30	0,1	100	53,93	30,49	38,82
5	95	60	30	0,1	100	57,82	35,31	42,96
6	100	60	30	0,1	100	57,04	34,6	41,8
7	95	15	30	0,1	100	38,53	11,8	15,92
8	95	30	30	0,1	100	47,45	22,1	26,23
9	95	45	30	0,1	100	53,37	30,7	35,32
10	95	60	30	0,1	100	56,87	35,31	42,96
11	95	75	30	0,1	100	56,8	34,12	42,23
12	95	90	30	0,1	100	56,8	34,12	41,9
13	95	60	5	0,1	100	26,68	9,87	13,26
14	95	60	10	0,1	100	44,47	19,26	23,87
15	95	60	20	0,1	100	54,26	30,49	38,45
16	95	60	30	0,1	100	57,82	35,31	42,96
17	95	60	40	0,1	100	56,26	34,7	42,43
18	95	60	50	0,1	100	54,57	32,55	41,11
19	95	60	60	0,1	100	52,92	31,28	40,13
20	95	60	70	0,1	100	51,47	29,07	37,48

4.3. Кинетика сернокислотного разложения обожженной данбуритовой руды

Кинетику извлечения оксида бора из состава предварительно обожженной данбуритовой руды при разложении серной кислотой изучали в пределах температур от 30 до 100°C и длительности процесса от 15 до 60 минут. Результаты полученных данных представлены на рис.4.4а. Разложение предварительно обожженной данбуритовой руды Ак-Архарского месторождения серной кислотой с извлечением оксида бора в раствор указывает на то, что разложение руды происходит очень быстро, при температуре 95°C и в течение 60 мин достигает 42,9%, на что указывает характер кинетических кривых (рис.4.4а).

Используя кинетическое уравнение первого порядка, были рассчитаны константы скорости разложения обожженной данбуритовой руды.

Из рис.4.4а видно, что извлечение оксида бора из состава данбуритовой руды при повышении температуры значительно возрастает и увеличивается от 7,6 до 42,96% в изученном интервале температур.

На рис.4.4б приведены графики зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени. Полученные экспериментальные точки при различных температурах имеют отрицательный наклон и удовлетворительно укладываются на прямой зависимости.

На рис.4.5 приведена зависимость логарифма константы скорости при разложении обожжённой данбуритовой руды серной кислотой от величины обратной абсолютной температуры. Для определения энергии активации был построен график зависимости $\lg K_{cp}$ от $(1/T \cdot 10^{-3})$, представляющий собой прямую линию.

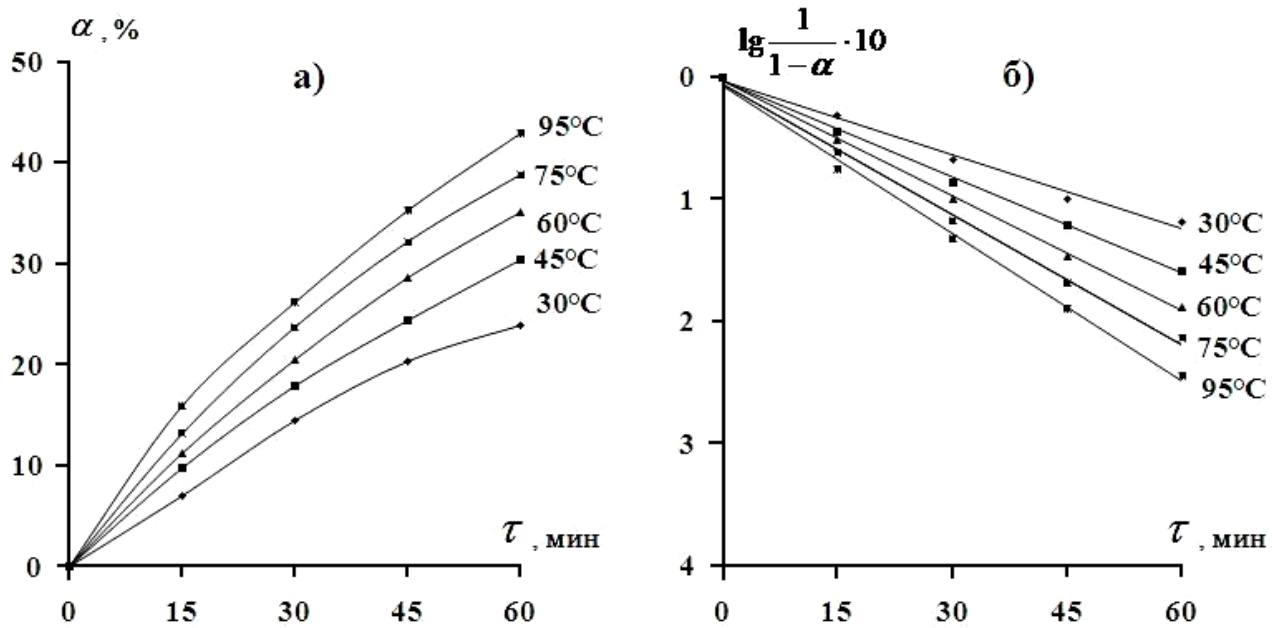


Рис.4.4. Зависимость степени разложения оксида бора от времени (а) и $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (б) при разложении обожжённой данбуритовой руды серной кислотой.

Из рис.4.5 видно, что точки удовлетворительно укладываются на прямую линию Аррениуса. По наклону прямой вычислена величина кажущейся энергии активации при разложении данбурита Ак-Архарского месторождения серной кислотой, которая равна 10,33 кДж/моль.

Также была вычислена энергия активации E по известным уравнениям, численное значение вычисленной энергии активации совпадает со значением, которое найдено графическим методом. Найденная зависимость скорости реакции при разложении предварительно обожжённой данбуритовой руды серной кислотой и численное значение энергии активации свидетельствуют о протекании процесса в диффузионной области.

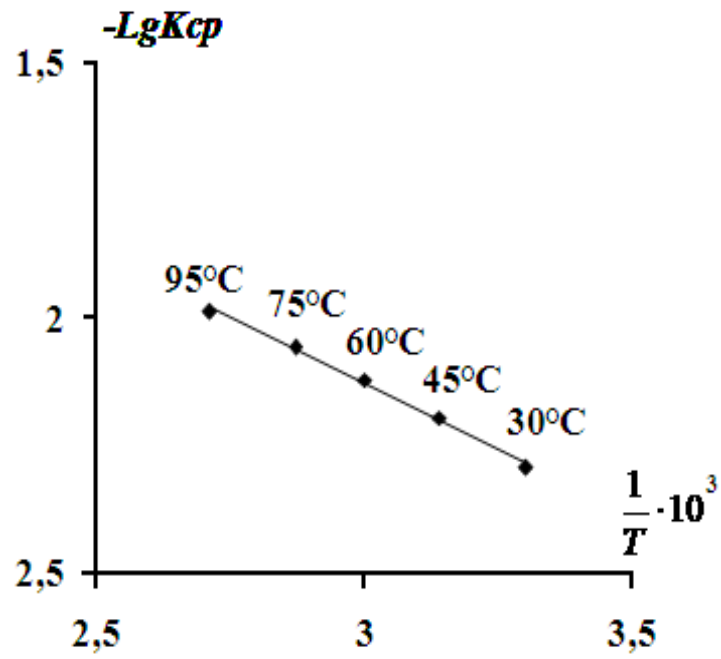


Рис.4.5. Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры при разложении обожжённой данбуритовой руды серной кислотой Ак-Архарского месторождения.

Таблица 4.3

Кинетика сернокислотного разложения обожжённой данбуритовой руды

№	τ , мин	$\Delta m : \alpha$	$1 - \alpha$	$\frac{1}{1 - \alpha}$	$Lg \frac{1}{1 - \alpha}$	$Lg_{1-\alpha}^1 \cdot 10$	$0.43 \cdot \tau$	$\frac{1}{T}$	T, °C	K	K _{ср}	LgK _{ср}
1	15	0,076	0,924	1,0823	0,0343	0,343	6,45	303K $\frac{1}{303} = 0,0033003 =$ $= 3,3003 \cdot 10^{-3}$	30	0,0053	0,0051	-2,2924
2	30	0,145	0,855	1,1696	0,0680	0,68	12,9			0,0052		
3	45	0,204	0,796	1,2563	0,0990	0,99	19,35			0,0051		
4	60	0,238	0,762	1,3123	0,1180	1,18	25,8			0,0046		
5	15	0,098	0,901	1,1089	0,0449	0,449	6,45	318K $\frac{1}{318} = 0,0031447 =$ $= 3,1447 \cdot 10^{-3}$	45	0,0069	0,0064	-2,1938
6	30	0,179	0,821	1,2181	0,0857	0,857	12,9			0,0066		
7	45	0,243	0,756	1,3222	0,1213	1,213	19,35			0,0062		
8	60	0,305	0,694	1,4392	0,1581	1,581	25,8			0,0061		
9	15	0,112	0,887	1,1268	0,0518	0,518	6,45	333K $\frac{1}{333} = 0,003003 =$ $= 3,003 \cdot 10^{-3}$	60	0,0080	0,0076	-2,1192
10	30	0,204	0,795	1,2576	0,0995	0,995	12,9			0,0077		
11	45	0,286	0,714	1,4006	0,1463	1,463	19,35			0,0075		
12	60	0,351	0,649	1,5408	0,1877	1,877	25,8			0,0073		
13	15	0,132	0,867	1,1529	0,0618	0,618	6,45	348K $\frac{1}{348} = 0,0028736 =$ $= 2,8736 \cdot 10^{-3}$	75	0,0095	0,0088	-2,0555
14	30	0,237	0,763	1,3107	0,1175	1,175	12,9			0,0091		
15	45	0,321	0,678	1,4740	0,1685	1,685	19,35			0,0087		
16	60	0,388	0,611	1,6345	0,2133	2,133	25,8			0,0082		
17	15	0,159	0,841	1,1891	0,0752	0,752	6,45	368K $\frac{1}{368} = 0,002717 =$ $= 2,717 \cdot 10^{-3}$	95	0,0117	0,0103	-1,9872
18	30	0,262	0,737	1,3555	0,1321	1,321	12,9			0,0102		
19	45	0,353	0,646	1,5463	0,1893	1,893	19,35			0,0097		
20	60	0,429	0,570	1,7531	0,2438	2,438	25,8			0,0094		

ГЛАВА 5.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА РАЗЛОЖЕНИЯ ОБОЖЖЁННОЙ ДАНБУРИТОВОЙ РУДЫ И ЕЁ КОНЦЕНТРАТА СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ И РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ДАНБУРИТОВЫХ РУД СОЛЯНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТАМИ

5.1. Сравнительная оценка разложения обожжённой данбуритовой руды и её концентрата соляной кислотой

Разработка комплексного использования борсодержащих руд месторождений Таджикистана позволит освоить новый вид борсодержащего сырья, а также заменить некоторые продукты, ввозимые из-за рубежа.

Для сопоставления результатов исследований, полученных при обработке боросиликатных руд Таджикистана в настоящем подразделе работы приведена сравнительная оценка разложения обожжённой данбуритовой руды и её концентрата соляной кислотой с целью получения полезных компонентов: B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и т.д.

Основные реакции, протекающие при разложении обожжённой данбуритовой руды соляной кислотой, представлены на стр.49.

Химический состав данбуритовой руды и её концентрата представлен в табл.2.1-2.2.

Были изучены влияние продолжительности процесса, концентрации кислоты и температуры на степень извлечения компонентов. Размер частиц составил 0.1 мм и менее.

Влияние температуры. Солянокислотное разложение данбуритовой руды и её концентрата изучены при концентрации HCl 20 мас% в интервале температур 20-100°С. Извлечение оксидов алюминия, железа, кальция и бора в раствор из данбуритовой руды и концентрата данбурита с повышением температуры увеличивается. При 30°С степень извлечения оксидов составила для

данбуритовой руды/данбуритового концентрата: B_2O_3 – 28.9/37.06%; Fe_2O_3 – 38.92/55,6%; Al_2O_3 – 19.96/39.05% соответственно. При повышении температуры до 95 °С степень извлечения оксидов составляет из данбуритовой руды/данбуритового концентрата, в %: B_2O_3 – 53.2/87.5; Fe_2O_3 – 64.68/98.5; Al_2O_3 – 42.17/84.7 (рис.3.2а, 5.1а).

Продолжительность процесса. На рис.3.2б и 5.1б приведены результаты опытов по изучению влияния продолжительности процесса на степень извлечения оксидов Al_2O_3 , Fe_2O_3 и B_2O_3 , входящих в состав обожжённой данбуритовой руды и её концентрата. Концентрация HCl – 20 мас% и температура 95 °С. При продолжительности процесса 90 мин извлечение для данбуритовой руды/данбуритового концентрата составило, в %: B_2O_3 – 53.2/85.7; Fe_2O_3 – 64.68/98.2 и Al_2O_3 – 41.36/83.9 соответственно. Было показано, что степень разложения оксидов при дальнейшем увеличении продолжительности процесса не изменяется.

Влияние концентрации HCl . На рис.3.2в и рис.5.1в представлена зависимость степени разложения оксидов от концентрации соляной кислоты, которая исследована с целью полного разложения оксидов из состава данбуритовой руды. Было изучено разложение оксидов с концентрациями соляной кислоты в пределах от 5 до 35%. Показано, что данбуритовая руда достаточно легко разлагается при концентрации 20 мас% (см.рис.3.2в, 5.1в). При концентрации 20 мас% были получены максимальные значения разложения оксидов, которые составили для данбуритовой руды/данбуритового концентрата, в %: B_2O_3 – 53.2/86.7; Fe_2O_3 – 64.68/96.2 и Al_2O_3 – 42.17/86.4 соответственно.

При дальнейшем увеличении концентрации соляной кислоты степень разложения уменьшается для данбуритовой руды, а для концентрата данбурита практически не изменяется.

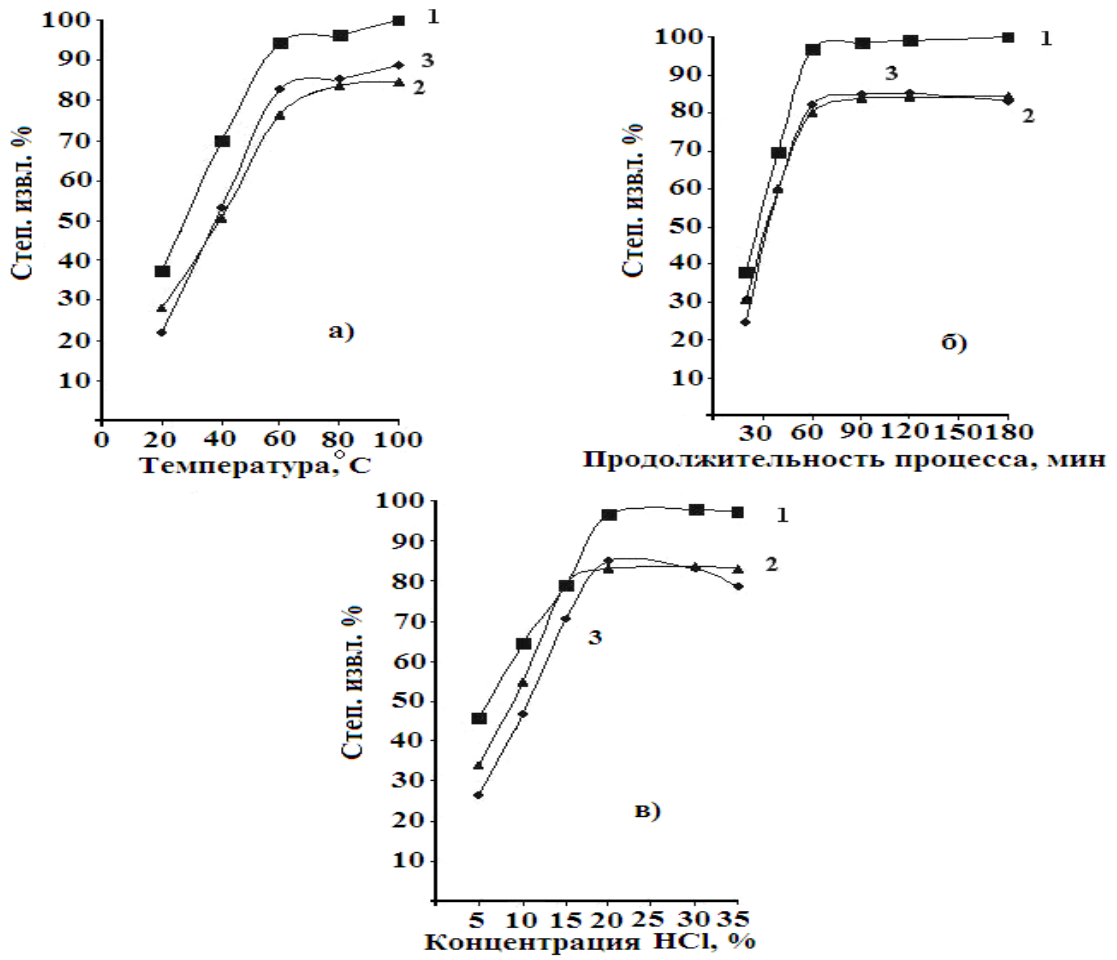


Рис.5.1. Зависимость степени извлечения оксидов из состава данбуритового концентрата от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl. 1 - Fe₂O₃; 2 - Al₂O₃; 3 - B₂O₃.

Таким образом, можно рекомендовать следующие условия для солянокислотного разложения обожжённой данбуритовой руды и данбуритового концентрата: продолжительность процесса – 60 мин, концентрация HCl - 15-20 мас% и температура – 90-95 °С.

Результаты разложения обожжённой данбуритовой руды и данбуритового концентрата показывают, что при разложении концентрата достигается полное извлечение компонентов. Так, например, извлечение B₂O₃ в концентрате в 1,5 раза больше, чем в обычной руде. Поэтому представляется целесообразным работать с предварительно обожжённым данбуритовым концентратом.

Данбуритовые концентраты, которые содержат в своем составе не менее 17% оксида бора и другие полезные компоненты, представляются перспективными для разложения их минеральными кислотами. Это позволяет получать борную кислоту, борные удобрения, смешанные коагулянты ($FeCl_3 + AlCl_3$) и другие полезные компоненты.

Сравнительная оценка разложения данбуритовой руды и данбуритового концентрата показывает, что при разложении предпочтительным является концентрат данбурита. Однако если применить другие методы разложения, например, хлорирование, то предпочтительным может быть данбуритовая руда, потому что при непосредственном хлорировании легко можно получить летучий BCl_3 – ценный химический продукт для различных областей промышленности.

5.2. Особенности процесса солянокислотного разложения бор- и алюминийсодержащего сырья Таджикистана

Переработка бор- и алюминийсодержащего сырья комплексными способами позволяет уже в начале технологического процесса осуществить отделение ценных продуктов от кремнезема, так как в составе указанных руд содержится около 50% SiO_2 (табл.5.1).

Таблица 5.1

Химический состав каолиновых глин месторождения Чашма-Санг и данбурита месторождения Ак-Архар

Каолиновые глины месторождения Чашма-Санг, мас%										
Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	TiO_2	SiO_2	П.п.п		
24,8	11,0	0,3	2,6	1,0	1,1	3,0	49,9	1,0		
Данбуритовая руда мас%										
B_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	TiO_2	SiO_2	K_2O	П.п.п
10,4	1,27	2,2	1,39	19,1	0,75	0,29	0,15	59,8	0,1	3,91

В задачу настоящего подраздела работы входило рассмотреть совместное разложение каолина и данбуритовой руды соляной кислотой.

Оптимальные условия разложения пород изучены в зависимости от влияния на степень извлечения полезных компонентов продолжительности процесса, концентрации кислоты и температуры.

Изучена вскрываемость компонентов каолиновых глин от температуры в интервале от 20 до 100 °С, здесь неизменными факторами являлись: концентрация кислоты – 18-20%; дозировка кислоты – 100% от стехиометрического количества и длительность обработки – 60 мин.

Оптимальной температурой обжига является 500-550 °С. После обжига изучено солянокислотное разложение породы при концентрации кислоты 18-20% в течение 180 мин при температуре 90-98 °С.

На рис.5.2 приведена зависимость степени извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 из состава обожжённой породы. Степень извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 в зависимости от температуры при солянокислотном разложении каолиновой глины изучали в интервале температур от 20 до 100 °С (рис.5.2а). С повышением температуры до 95 °С и концентрации кислоты 18-20% при продолжительности процесса 60 мин степень извлечения Al_2O_3 возрастает от 18 до 33%, а Fe_2O_3 – от 48 до 57%.

Таким образом, в результате выполненных исследований можно предложить следующие условия кислотного разложения каолиновых глин: температура кислотного разложения – 90-98 °С, температура обжига – 500-550 °С в течение 60 мин, концентрация HCl – 18-20%, продолжительность разложения – 60 мин и размер частиц – 0.1 мм.

На рис.3.2 представлено разложение обожжённой данбуритовой породы соляной кислотой.

Как видно из рис.3.2, оптимальными условиями разложения данбуритовой руды являются: температура – 90-95 °С; продолжительность – 60 мин; концентрация HCl – 20 мас%. Оптимальная температура обжига 700-900 °С.

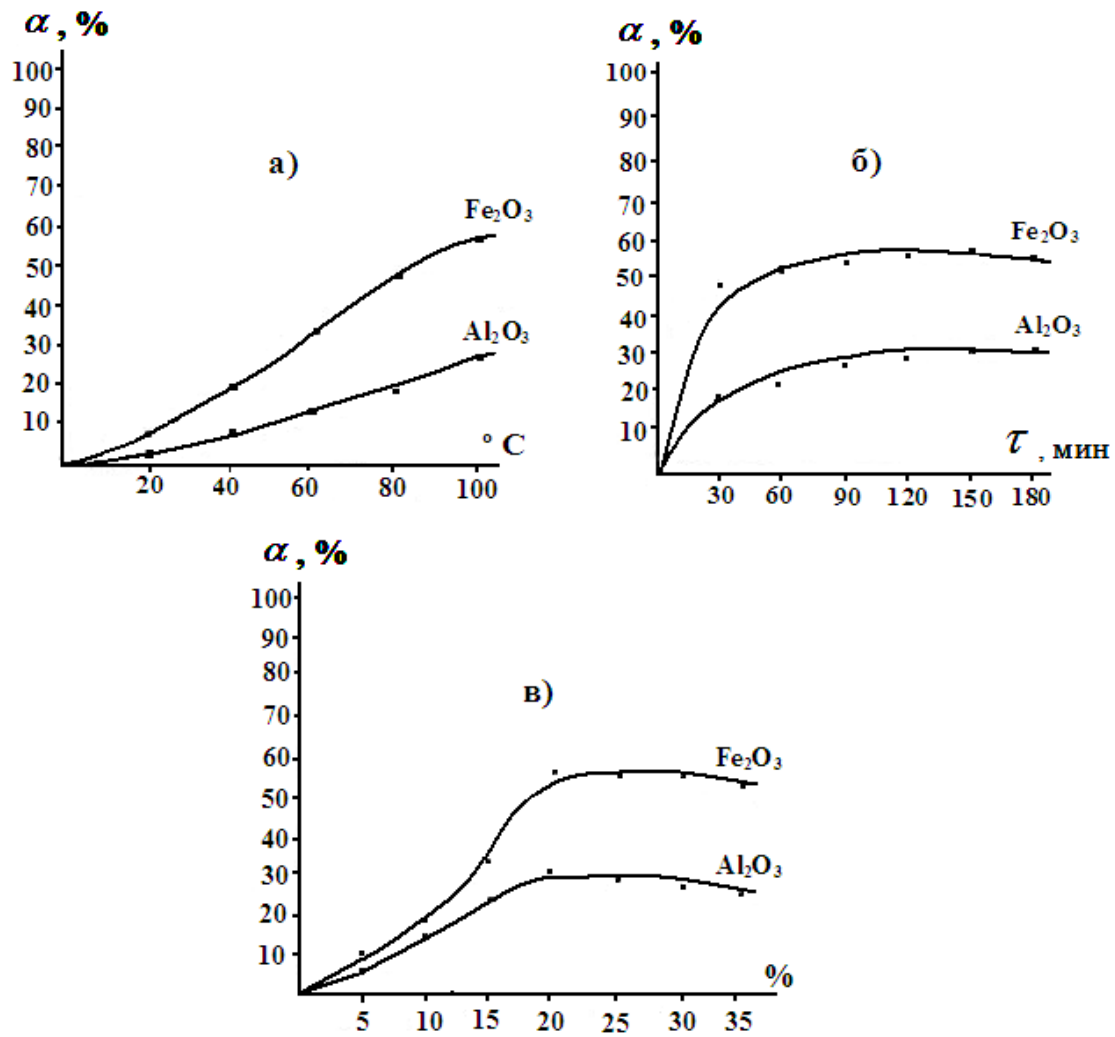


Рис.5.2. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 из каолиновых глин месторождения Чашма-Санг от: а) температуры; б) продолжительности процесса и в) концентрации соляной кислоты.

Преимущество совместного разложения данбуритовой руды и каолина заключается в том, что в указанных рудах оптимальные условия являются почти одинаковыми: температура 90-95 $^{\circ}C$, продолжительность – 60 мин; концентрация HCl – 20 мас%. Необходимо отметить, что извлечение Al_2O_3 и Fe_2O_3 для обеих руд также является одинаковым. Это, по-видимому, указывает, что в данбуритовой руде и в каолине Al_2O_3 и Fe_2O_3 находятся в виде одинаковых минералов.

Основываясь на полученных результатах извлечения полезных компонентов из каолина и данбуритовой руды, нами предложена следующая принципиальная технологическая схема комплексной переработки указанных руд.

Таким образом, учитывая совместную схожесть разложения каолина и данбуритовой руды, можно заключить, что степень извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 в обоих случаях имеет одинаковый характер. Исходя из этого, можно предположить, что оба минерала можно смешивать в соотношениях 1:1 и провести кислотное разложение, затем из фильтрата разделить ценные компоненты.

5.3. 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, которая

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 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 рис.5.3 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.

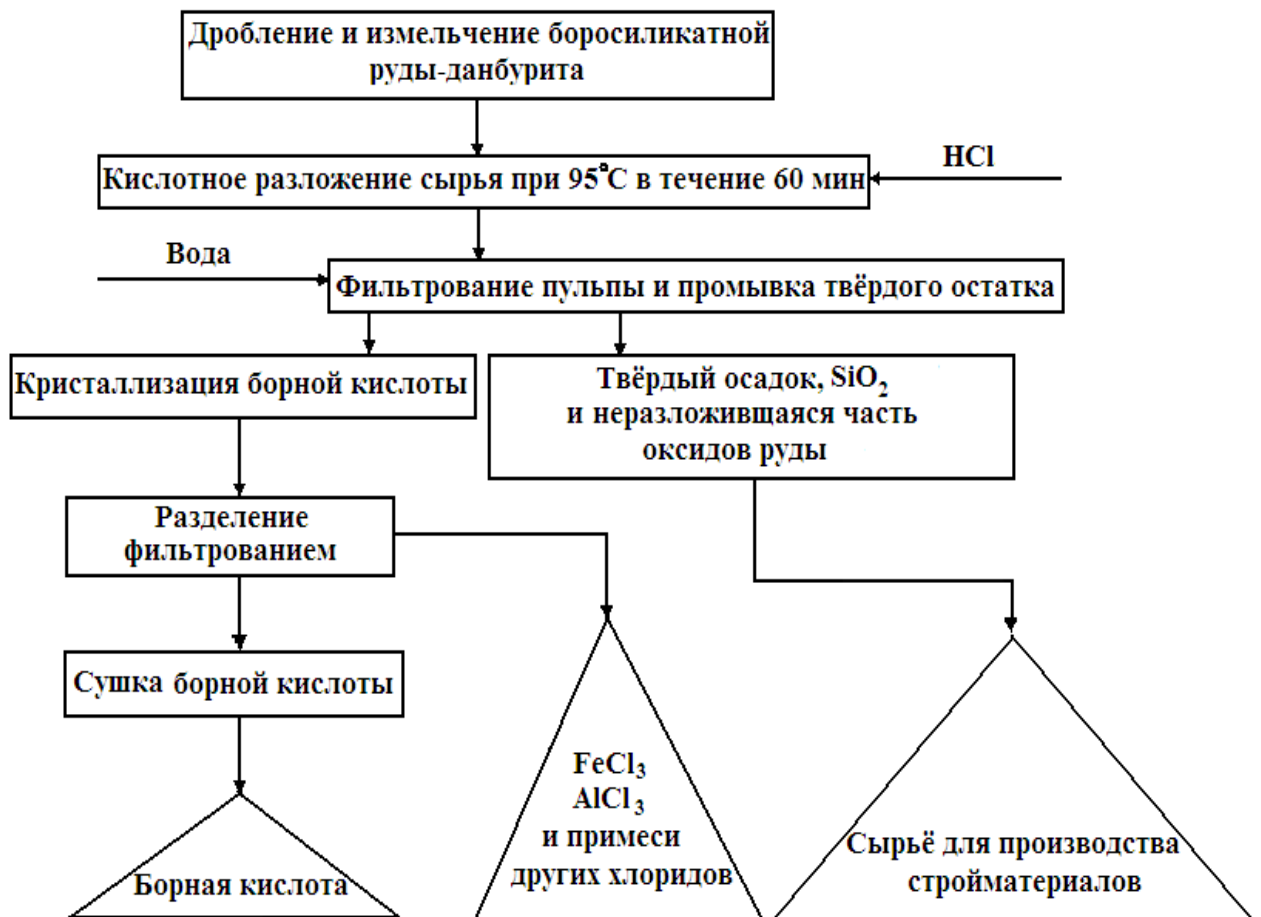


Рис.5.3. Принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из данбуритовой руды месторождения Ак-Архар солянокислотным способом.

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 является 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 промышленности строительных материалов как исходное сырье.

5.4. 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, 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°C 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 рис.5.4.

Предложен предварительный обжиг руды при температуре 900-950°C 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.

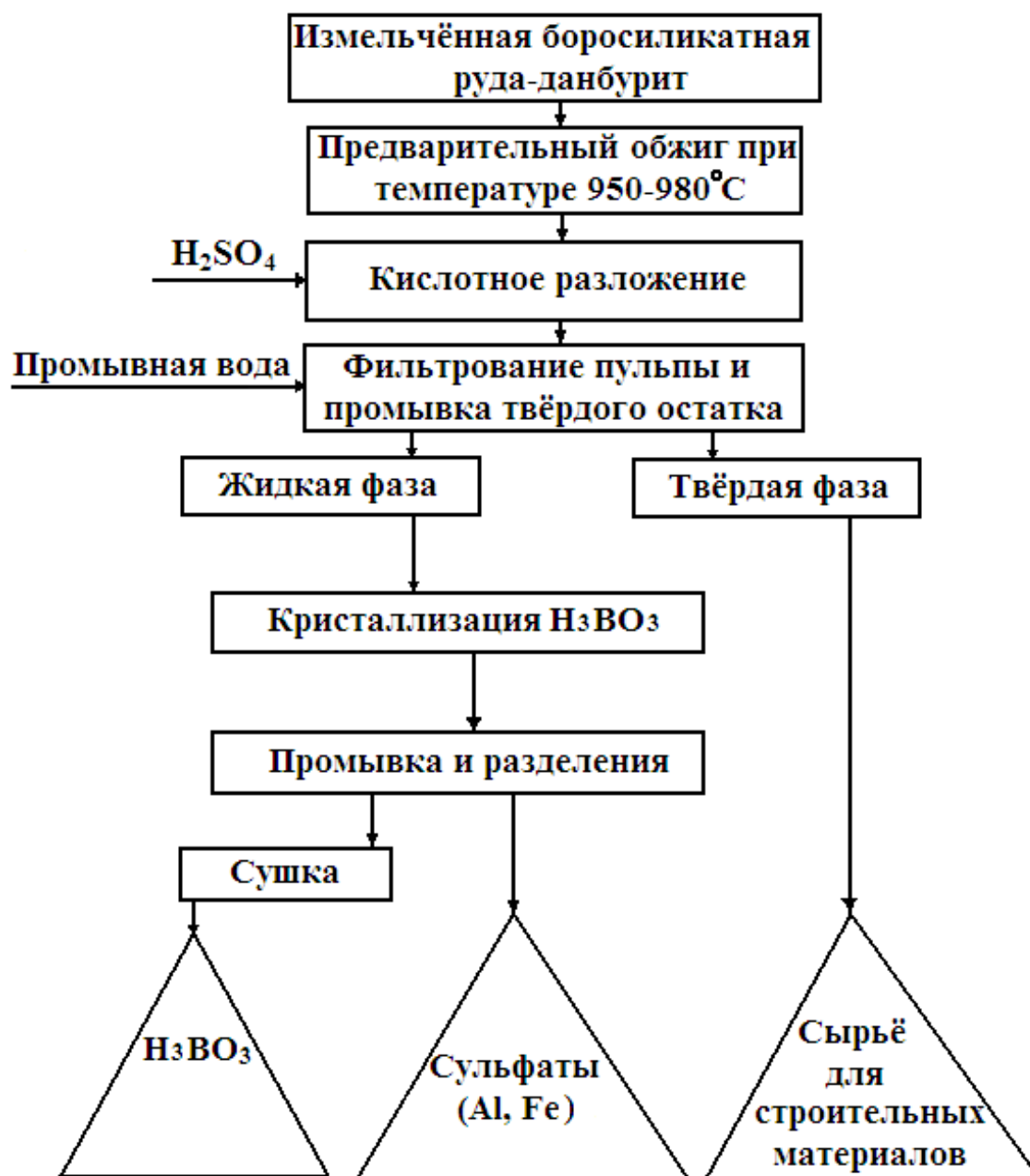


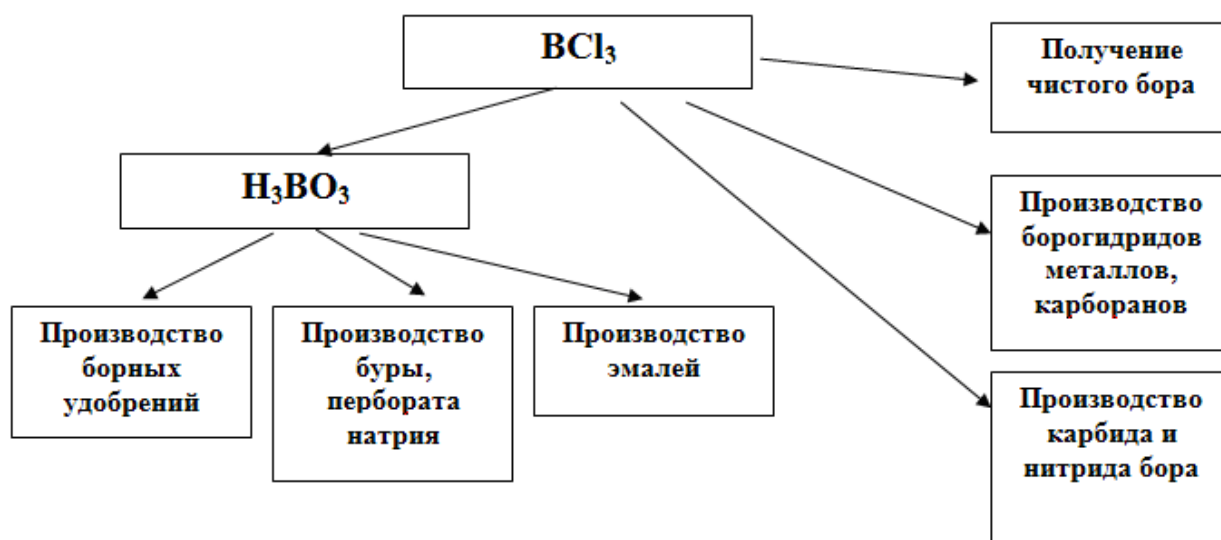
Рис.5.4. Принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из боросиликатной - данбуритовой руды месторождения Ак-Архар сернокислотным способом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе рассмотрен вопрос переработки данбуритовой руды месторождения Ак-Архар соляной и серной кислотами.

Борсодержащие материалы в частности и данбуритовая руда, приобретает всё большее значение в связи с широким использованием борных соединений в различных сферах новой техники.

Основные соединения бора, имеющими широкое применения являются BCl_3 и B_2O_3 . Эти соединения имеют важное значение, например, BCl_3 широко используют в следующих отраслях:



Результаты проведённых исследований по переработке данбуритовых руд кислотными методами выгодно отличаются от обогащенного данбурита (концентрата данбурита) тем, что сокращается трудоёмкая технологическая операция обогащения боратных руд.

Флотационный метод обогащения данбуритовой руды имеет ряд недостатков по сравнению с кислотной обработкой. Для флотации, прежде всего, необходим подбор подходящего флотореагента и специфической флотационной аппаратуры. Кроме того, флотация связана со значительными капитальными затратами.

При кислотном разложении на первой стадии из руды выделяются полезные продукты, в том числе B_2O_3 и фактически происходит обогащение руд.

Проведённые исследования по разработке физико-химических основ и технологии кислотных способов позволили найти оптимальные параметры выделения борных продуктов.

Кислотные методы переработки обеспечивают высокую степень вскрытия боратных руд и возможность селективного извлечения ценных компонентов без затрагивания минералов пустой породы.

Исходя из этого, в данной работе дана термодинамическая оценка процесса разложения борных руд. Рассчитаны изменения энергии Гиббса, изучена кинетика процесса разложения.

В процессе получения соединений бора при разложении данбуритовой руды получают хлоридные и сульфатные соединения алюминия и железа, являющиеся эффективными коагулянтами для очистки воды. Высокие темпы роста использования коагулянтов, а также дефицитность гидроксида алюминия и его большая стоимость делают получение смешанных коагулянтов из данбуритовых руд выгодным процессом.

В работе также рассмотрены и проанализированы особенности процесса солянокислотного разложения бор- и алюминийсодержащего сырья Таджикистана [133] и дана сравнительная оценка разложения обожжённой исходной руды данбурита с данбуритовым концентратом [134].

Для создания рациональной технологии получения ценных продуктов из данбуритовых руд изучены процессы нахождения оптимальных параметров, кинетика разложения и вычислена энергия активации процессов.

Изучено влияние термообработки на степень разложения данбуритовых руд. Показано, что процесс обжига данбуритовой руды даёт возможность повысить выход ценных продуктов. Изучены влияние температуры, дозировки и концентрации соляной кислоты и длительности процесса на степень извлечения оксидов бора, железа и алюминия. Показано, что с увеличением температуры до 95°C , продолжительности процесса до 1 часа, а также концентрации кислоты

увеличивает выход ценных компонентов из руды [121].

Исследована кинетика соляно- и сернокислотного разложения данбуритовой руды и выявлены кинетические уравнения, которые удовлетворительно описывают процесс.

При солянокислотном разложении без обжига руды найдены оптимальные условия выщелачивания: длительность процесса – 60 мин, концентрация кислоты – 20 мас% при температуре 95°C. Однако извлечение бора при этих условиях достигает только 9,28%. Предварительная активация (обжиг руды) при 900-1000°C и следующих оптимальных параметрах: концентрация кислоты 20 мас%, температура разложения 95°C при продолжительности процесса 60 мин увеличивает выход бора и составляет 53,2% [121].

При разложении данбуритовой руды серной кислотой также изучено влияние концентрации кислоты, продолжительности процесса и температуры [128]. Предложены оптимальные параметры разложения руды серной кислотой: концентрация серной кислоты – 40 мас%, продолжительность процесса – 60 мин при температуре 95°C. Полученные борные соединения успешно испытаны в процессе борирования различных изделий и рекомендованы в качестве борных удобрений.

Предложены принципиальные технологические схемы переработки данбурита соляно- и сернокислотным способами.

В работе У.М.Мирсаидова [45] предложена комплексная переработка боратных руд Таджикистана, где предлагается производство борной кислоты в сочетании с производством борных удобрений, буры, эмалей и т.д.

Развивая эту идею, принимая во внимание, что в Таджикистане легко можно наладить производство соляной кислоты на базе «Таджикхимпром», считаем целесообразным предложить следующую схему кислотной переработки данбурита Ак-Архарского месторождения (рис.1).

Таким образом, выполненные исследования по кислотному разложению борных руд позволили найти оптимальные условия разложения сырья с получением ценных продуктов.

Кислотное разложение предварительно активированной (обоженной) данбуритовой руды обеспечивает высокую степень вскрытия руд и возможность избирательного извлечения ценных компонентов.

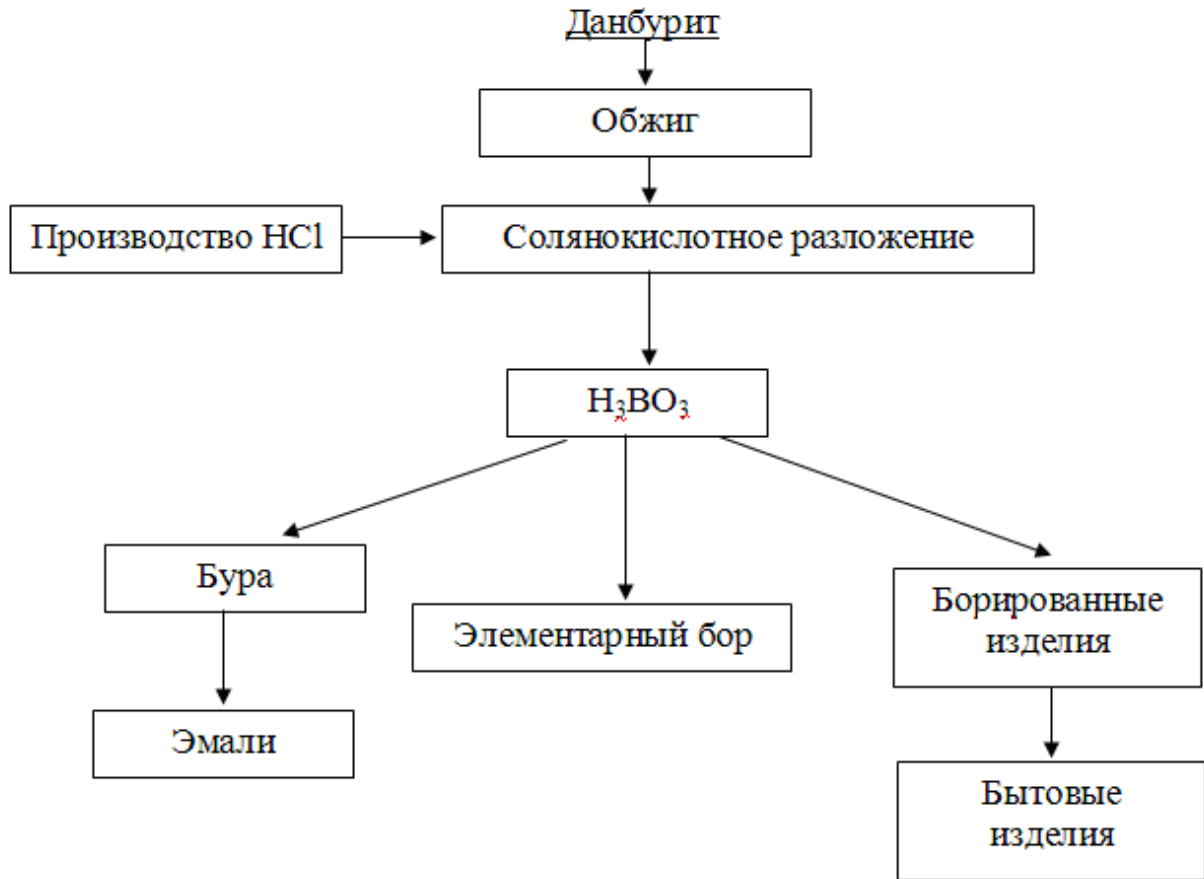


Рис.1. Схема переработки данбуритовой руды соляной кислотой для нужд народного хозяйства.

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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горбов, А.Ф. Биохимия бора / А.Ф. Горбов. – Л.: Наука, 1976. – 207 с.
2. Николаев, А.В. Физико-химическое изучение природных боратов / А.В. Николаев. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947. – 240 с.
3. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка бор- и алюминийсиликатных руд Таджикистана / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2013. – 115 с.
4. Мирсаидов, У.М., Особенности процесса хлорного разложения бор- и алюмосиликатных руд / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов, Х.С. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 2013. – 74 с.
5. Бехтле, Г.А. Хлорирование вольфрамата кальция и вольфрамата железа смесью хлора и хлоридов серы / Г.А. Бехтле // Труды АН ТаджССР, 1958, Институт химии. – Т. 34. – Вып. 2. – С. 3-10.
6. Глухов, И.А. Исследование оптимальных условий хлорирования пятиокисей ниобия и тантала / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина, А. Шарипов // Известия АН ТаджССР. отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. – 1973. – Т. 50. – №4. – С. 48-51.
7. Шарипов, А.Ш. Планирование эксперимента при хлорировании лопаритового и пирохлорового концентрата / А.Ш. Шарипов, И.А. Глухов, Л.М. Шалухина // Известия АН ТаджССР. отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. – 1975. – №1(55). – С. 72-78.
8. Глухов, И.А. О кинетике низкотемпературного хлорирования пятиокисей ниобия и тантала / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина, А.Ш. Шарипов // Известия АН ТаджССР. отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. – 1976. – №4(62). – С. 95-100.
9. Глухов, И.А. О кинетике восстановительного хлорирования молибдата свинца, молибдата кальция и трехокси молибдена / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина // Доклады АН ТаджССР. – 1969. – Т. 10. – №3. – С. 37-39.
10. Глухов, И.А. Кинетика хлорирования двуокиси титана и рутила / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина // Доклады АН ТаджССР. – 1969. – Т. 12. – №5. – С. 26-28.

11. Мирзоев, Б. Хлорирование нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А.К. Запольский, У. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья. – 1986. – №8. – С. 40-42.
12. Мирзоев, Б. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикской ССР / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А.К. Запольский, У. Мирсаидов // Доклады АН ТаджССР. – 1989. – Т. 32. – №8. – С. 536-540.
13. Маматов, Э.Д. Кинетика обезжелезования сиаллитов Зидды / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, Х.С. Сафиев // Доклады АН РТ. – 2000. – Т. 43. – №1-2. – С. 19-22.
14. Маматов, Э.Д. Двухстадийное хлорирование сиаллитов Зидды / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, Х.С. Сафиев, У. Мирсаидов // Доклады АН РТ. – 2000. – Т. 43. – №1-2. – С. 23-26.
15. Маматов, Э.Д. Хлорирование сиаллитов месторождения Зидды / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, У. Мирсаидов // Доклады АН РТ. – 2000. – Т. 43. – №1-2. – С. 27-30.
16. Маматов, Э.Д. Кинетика хлорирования глинозема / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, У. Мирсаидов // Доклады АН РТ. – 2001. – Т. 44. – №1-2. – С. 85-87.
17. Расулов, Д.Д. Хлорирование аргиллитов месторождения Чашма-Санг (Таджикистан) / Д.Д. Расулов, Э.Д. Маматов, А.С. Курбонов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН РТ. – 2008. – Т. 51. – №10. – С. 754.
18. Мирзоев, Б. Хлорные способы получения соединений алюминия и железа из низкокачественных алюминийсодержащих руд / Б. Мирзоев, Э.Д. Маматов, Д.Д. Расулов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН РТ. – 2005. – Т. 48. – №9. – С. 30.
19. Шарипов, А. Изучение процессов хлорирования нефелинов / А. Шарипов, Х. Сафиев, Ибрагим Сори, И. Сахибов // Доклады АН РТ. – 1994. – Т. 37. – №7-8. – С. 21.
20. Маматов, Э.Д. Хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана в присутствии смеси газообразного хлора и хлоридов серы / Э.Д. Маматов, П.М. Ятимов, У.М. Мирсаидов // В сб.: «Материалы

- семинаров: «2011 год – Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». – Душанбе, 2011. -С.62-67.
21. Фурман, А.А. Основы химии и технологии безводных хлоридов / А.А. Фурман, Б.Г. Рабовский. – М.: Химия, 1970. – 256 с.
 22. Морозов, И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов / И.С. Морозов. – М.: Наука, 1966. – 253 с.
 23. Спицын, В.И. Хлорирование окислов и природных соединений / В.И. Спицын, О.М. Гвоздева. – М.: Институт прикладной минералогии, 1931.
 24. Фурман, А.А. Неорганические хлориды / А.А. Фурман. – М.: Химия, 1980. – 416 с.
 25. Бехтле, Г.А. Влияние состава газовой фазы на процесс хлорирования вольфрамата кальция хлором, насыщенным парами хлоридов серы / Г.А. Бехтле // Труды АН ТаджССР, 1958, Институт химии. – Т. 34. – Вып.2. – С. 11-14.
 26. Глухов, И.А. О реакции восстановительного хлорирования молибдата свинца и трехокси молибдена / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина // Доклады АН ТаджССР. – 1961. – Т. 4. – №4. – С. 19-24.
 27. Глухов, И.А. Восстановительное хлорирование пятиокиси ванадия / И.А. Глухов, А. Турсунов // Доклады АН ТаджССР. – 1967. – Т. 10. – №4. – С. 32-35.
 28. Глухов, И.А. Восстановительное хлорирование вольфрамата кальция / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина // Доклады АН ТаджССР. – 1960. – Т. 3. – №1. – С. 23-25.
 29. Глухов, И.А. Термовесовое изучение реакции восстановительного хлорирования вольфрамата и молибдата кальция / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина, В.Я. Заграничная // Доклады АН ТаджССР. – 1968. – Т. 11. – №1. – С.34-35.
 30. Глухов, И.А. К вопросу о механизме хлорирования молибдатов и вольфрамов / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина // Доклады АН ТаджССР. – 1963. – Т. 6. – №1. – С. 3-7.

31. Шалухина, Л.М. К вопросу хлорирования диоксида титана / Л.М. Шалухина, Р.М. Давыдовская, Э.А. Емельянова // Известия АН ТаджССР. отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. – 1962. – №2 (32). – С. 44-51.
32. Глухов, И.А. Термовесовое изучение реакции хлорирования ильменита / И.А. Глухов, Р.М. Давыдовская, Л.М. Шалухина // Известия АН ТаджССР. отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. – 1969. – №3 (33). – С. 46-52.
33. Крич, Э. Хлорные методы переработки минерального сырья: Дисс. докт. хим. наук: 1968 / Э. Крич. – Харьков, 1968. – 209 с.
34. Черепнев, А.А. Проблемы хлорирования в области редких и рассеянных элементов / А.А. Черепнев. – М.: Metallurgy, 1940. – 100 с.
35. Сажин, Н.П. Развитие в СССР хлорной металлургии редких металлов / Н.П. Сажин // Цветные металлы. – 1964. – №7. – С. 41-49.
36. Бардин, И.П. Металлургия титана / И.П. Бардин, В.А. Резниченко. – М.: АН СССР, 1963. – 200 с.
37. Слонимский, В.П. Извлечение и разделение металлов хлорированием / В.П. Слонимский. – М.: Metallurgy, – 1961. Т. 1. – Ч. 2. – 189 с.
38. Бубнова, Р.С. Кристаллохимическое изучение фазовых диаграмм двойных и тройных систем / Р.С. Бубнова, С.К. Филатов // Вестн. ЛГУ. – 1994. – Сер.4 (хим). Вып.2. – №11. – С. 106-108.
39. Ласкорин, Б.Н., Каплан Г.С. и др. Разделение близких по свойствам редких металлов: Сб. статей / Б.Н. Ласкорин, Г.С. Каплан и др.; под ред. А.Н.Зеликман. – М.: Metallurgizdat, 1962. – 264 с.
40. Уразов, Г.Г. Переработка лопаритовых концентратов методом хлорирования / Г.Г. Уразов, И.С. Морозов, Г.А. Максимова // Журнал прикладной химии. – 1940. – Т. 13. – №2. – С. 1760-1769.
41. Чижиков, Д.М. К вопросу хлорирования титаносодержащих материалов / Д.М. Чижиков, В.Н. Корсунская // Известия АН СССР. отд. техн. наук. – 1962. – №5. – С. 74-78.

42. Ивашенцев, Я.П. О хлорировании титано-магниевого шлака / Я.П. Ивашенцев, Л.П. Пономарева // Журнал прикладной химии. – 1968. – №3. – С. 631-635.
43. Мирзоев, Б. Хлорное и кислотное разложение нефелиновых сиенитов: Автореф. дисс. канд. хим. наук: 1994 / Б. Мирзоев. – Душанбе, 1994. – 28 с.
44. Маматов, Э.Д. Переработка каолиновых глин и сиаллитов хлорным методом: Автореф. дисс. канд. техн. наук: 2002 / Маматов Эргаш Джумаевич. – Душанбе, 2002. – 19 с.
45. Мирсаидов, У. Комплексная переработка боратных руд Таджикистана / У. Мирсаидов // Известия АН РТ. отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2011. – №2. – С. 105-109.
46. Ашуров, Н.А. Хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар (Таджикистан) / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, А. Курбанов, П.М. Ятимов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН РТ. – 2009. – Т. 52. – №2. – С. 116-119.
47. Ятимов, П.М. Хлорирование данбуритового концентрата месторождения Ак-Архар Таджикистана / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // В сб.: «Материалы семинаров: «2011 год – Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». – Душанбе, 2011. – С. 71-73.
48. 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 // Тезисы докладов конференции «Комплексный подход к использованию и переработке угля». – Душанбе, 2013. – С. 149-151.
49. Мирсаидов, У.М. Хлорирование предварительно обожжённого концентрата данбурита и расчёт кинетических параметров / У.М. Мирсаидов, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, З.В. Кобулиев, Ш.Б. Назаров // Известия АН РТ. отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2013. – №2 (151). – С. 79-83.
50. Мирсаидов, У.М. Хлорирование концентрата данбурита / У.М. Мирсаидов, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, З.В. Кобулиев А. Курбонбеков // Известия АН РТ. отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2014. – №1 (154). – С. 84-87.

51. Teeple, J.E. The Industrial Development of Searies Lake Brines / J.E. Teeple, – 1929.
52. Кешан, А.Д. Синтез боратов в водном растворе и их исследование / А.Д. Кешан. – Рига: Изд-во АН ЛатвССР, – 1955. – 240 с.
53. Kemp, P.H. The Chemistry of the Borates / P.H. Kemp. – London: – Pt. I. – 1956. – 90 p.
54. Годе, Г.К. Синтезы боратов / Г.К. Годе. – Рига: – Ч. 1. – 1971. – 58 с.
55. Christ, C.L. Phys. A Chem. Miner / C.L. Christ, J.K. Clark. – 1977. – V.2. – №1-2. – P.59-87.
56. Ткачев, К.В. Технология неорганических соединений бора / К.В. Ткачев, Ю.С. Плышевский. – Л.: Химия, – 1983. – 208 с.
57. Бораты народному хозяйству // сб. науч. трудов / под ред. Г.К. Годе. – Рига, 1982. – 135 с.
58. Ашуров, Н.А. Кислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар Таджикистана: Автореф. дисс. канд. техн. наук: 2009 / Ашуров Наимджон Амонкулович. – Душанбе, 2009. – 23 с.
59. Технология борных соединений. Труды УНИХИМ. – Свердловск, 1976. – Вып. 40. – 92 с.
60. Рысс, М.А. Производство ферросплавов / М.А. Рысс. – М.: Metallургия, – 1985. – С. 324-332.
61. Берлин, Л.Е. Производство борной кислоты, буры и борных удобрений / Л.Е. Берлин. – М.: ГХИ, – 1950. – 56 с.
62. Калачева, В.Г. / В.Г. Калачева, Д.Г. Губашева, Е.М. Шварц // Координационная химия. – 1977. – Т. 3. – Вып.5. – С. 677.
63. Пельш, А.Д. Химическая наука и промышленность / А.Д. Пельш. – 1957. Т. 31. – С. 734.
64. Николаев, А.В., Курнашева А.Г. Сборник «Бор» // Труды конференции по химии бора и его соединений. – М.: ГХИ, 1958. – 19 с.
65. Химия и технология неорганических соединений бора // Тезисы докладов VI всесоюзного совещания. – Рига, 1987. – 87 с.

66. Галиция, Н.Б. Сорбенты для извлечения бора из минерализованных растворов / Н.Б. Галиция, Л.Д. Слабков, Г.Н. Кононова и др. // Ионообменные материалы. – 1983. – С. 83-84.
67. Галиция, Н.Б. Сорбенты для извлечения бора из растворов / Н.Б. Галиция, Л.Д. Слабков // Обзорная инф. Серия: Производство и переработка пластических масс и синтетических смол. – М.: НИИТЭХИМ, 1983. – С. 28.
68. Мартюшин, А.И. Разработка технологических основ использования смолы АНБ-II для сорбции бора из природных рассолов / А.И. Мартюшин, Г.Н. Кононова, К.Ю. Одинцов // Тезисы докладов VI всесоюзного совещания: «Химия и технология неорганических соединений бора». – Рига, 1987. С. – 136.
69. Нуриев, А.Н. Сорбция бора из природных вод ионитами / А.Н. Нуриев, А.Д. Аббасов, В.К. Алиев, Х.А. Ильичева – Там же. – С. 142.
70. Поляк, А.М. Получение борной кислоты разложением индерсных боратовых руд смесью азотной и серной кислот / А.М. Поляк, Е.Н. Пинаевская, Г.Б. Ромов, Н.И. Козлова, Л.И. Девятковская // Труды конференции по химии бора и его соединений. – М., ГХИ, 1950. – С. 135.
71. Голощاپов, М.В. Взаимная растворимость в системах $Ca(NO_3)_2 - Mg(NO_3)_2 - H_3BO_3 - H_2O$ / М.В. Голощاپов // Журнал прикладной химии. – 1958. – Т. 26. – №3. – С. 303.
72. Берман, А.Г. Политерма взаимной системы из хлористых и азотнокислых солей магния и калия / А.Г. Берман, Г.И. Нагорный // Известия АН СССР. сер. химия. – 1938. – №1. – С. 217.
73. Николаев, А.В. Экстракция борной кислоты / А.В. Николаев, А.Г. Курнакова // Труды конференции по химии бора и его соединений. – М.: ГХИ, 1958. – С. 157.
74. Кунанбаева, Г.С. Физико-химический анализ гетерогенных фосфороборатных систем / Г.С. Кунанбаева, Р.Ф. Савич // Совещание по физико-химическому анализу: Тезисы докладов. – Фрунзе, 1988. – С. 299.

75. Christ, G. L. Amer. Chem. Soc., Dio Water, Air and Waste Chem. Symposium / G.L.Christ // – Wahington, D. C. – 1976. – V.11. – P. 187-189.
76. Николаев, А.В. Физико-химические основы изучения природных боратов / А.В. Николаев. – М.: Изд. АН СССР, – 1947. – 240 с.
77. Грушвицкий, В.Е. Физико-химические основы сернокислотного метода переработки борсодержащего сырья / В.Е. Грушвицкий, А.А. Соколовский. БСЭ. – Л.: Изд. АН СССР, – 1937. – Т. 1. – 907 с.
78. Маматов, Э.Д. Изучение химического и минералогического состава данбурита и выщелачивания серной и соляной кислотами / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А. Шарипов // Материалы международной научно-практической конференции «Сино и мировая цивилизация». – Душанбе, 2006. – С. 79-81.
79. 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 РТ. – 2008. – Т. 51. – №4. – С. 271-273.
80. Маматов, Э.Д. Солянокислотное разложение предварительно обожжённого данбурита месторождения Ак-Архар / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А.С. Курбонов, П. Ятимов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН РТ. – 2008. – Т. 51. – №5. – С. 356-361.
81. Ашуров, Н.А. Сернокислотное разложение данбурита / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, А.С. Курбонов, П. Ятимов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН РТ. – 2008. – Т. 51. – №6. – С. 432-435.
82. 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 РТ. – 2008. – Т. 51. – №9. – С. 672-676.
83. Ашуров, Н.А. Сернокислотное разложение предварительно обожженного данбурита месторождения Ак-Архар / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов // Материалы международной конференции «Наука и современное

- образование: проблемы и перспективы», посвящ. 60-летию ТГНУ. – Душанбе, 2008. – С. 131-132.
84. Ашуров, Н.А. Кинетика солянокислотного разложения данбурита месторождения Ак-Архар (Таджикистан) / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, П. Ятимов // Известия АН РТ. отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2008. – №4(133). – С. 43-47.
85. Мирсаидов, У.М. Изучение кинетики выщелачивания концентрата данбурита минеральными кислотами / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров // Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов. – 2012. – №9. – С. 66-69.
86. 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. – 2012. – №9. – С. 62-65.
87. Курбонов, А.С. Азотнокислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар Таджикистана: Автореф. дисс. канд. хим. наук: 15.06.2011 / Курбонов Амиршо Сохибназарович. – Душанбе, 2011. – 25 с.
88. Курбонов, А.С. Разложение данбурита выщелачиванием азотной кислотой / А.С. Курбонов, Маматов Э.Д. // Материалы республиканской научно-практической конференции, посвящ. 100-летию академика АН РТ С.М.Юсуповой «Горные, геологические, экологические аспекты и развития горнорудной промышленности в XXI веке». – Душанбе, 2010. – С.126-128.
89. Курбонов, А.С. Рентгенофазовый анализ исходного и прокалённого данбурита месторождения Ак-Архар / А.С. Курбонов, Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, П.М. Ятимов, Ф. Кувватов // Материалы республиканской научно-практической конференции «Роль образования и науки в учении и воспитании молодого поколения». – Курган-Тюбе, КТГУ, 2010. – С. 271-273.
90. Курбонов, А.С. Разложение исходного данбурита азотной кислотой / А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов, Б.А. Машаллах Сулеймани, У.М. Мирсаидов // Доклады АН РТ. – 2010. – Т. 52. – №12. – С. 865-869.

91. Маматов, Э.Д. Разработка принципиальной технологической схемы переработки данбурита кислотными способами / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А.С. Курбонов, Д.Е. Малышев // Материалы IV междунар. научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования». – Душанбе, ТТУ, 2010. – С.2 11-213.
92. Курбонов, А.С. Разложение данбуритового концентрата азотной кислотой / А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов, А. Машаллах Сулеймани Боруджерди, У.М. Мирсаидов // Доклады АН РТ. – 2011. – Т. 53. – №1. – С. 42-45.
93. Смирнов, А.А. Бораты народному хозяйству / А.А. Смирнов, Е.Е. Фроловский. – Рига: Изд-во Латвийского госуниверситета, 1982. – 50-60 с.
94. Смирнов, А.А. / А.А. Смирнов, Л.В. Шихеева, В.В. Зырянов, Г.Е. Бегерская // Журнал неорганической химии. – 1976. – №10. – С. 2774.
95. Смирнов, А.А. Калийная промышленность / А.А. Смирнов, И.С. Игнатов, Г.Е. Бегерская // – 1978. – С. 30-32.
96. Путнинь, А.Я. / А.Я. Путнинь, Е.М. Шварц // Известия АН ЛатвССР. Сер.химия. – 1979. – №5. – С. 547-551.
97. Бернань, А.А. / А.А. Бернань, Е.М. Шварц, Х. Тимотхеус, Э.Р. Мытгус // Известия АН ЛатвССР. Сер.химия. – 1980. – №3. – С. 276-279.
98. Игнаш, Р.Т. / Р.Т. Игнаш, Е.М. Шварц, Х. Тимотхеус, Э.Р. Мытгус // Известия АН ЛатвССР. Сер.химия. – 1981. – №5. – С. 614-617.
99. Кирчанов, А.А. / А.А. Кирчанов, А.С. Занина, И.Л. Котяревский, Е.М. Шварц // Известия АН ЛатвССР. Сер.химия. – 1981. – №4. – С. 909-911.
100. Шварц, Е.М. Бораты народному хозяйству / Е.М. Шварц, Р.Т. Игнаш, А.Е. Дзене и др. – Рига: Изд-во латвийского госуниверситета, 1982. – С. 36-49.
101. Ким, Г.Е., Калачева, В.Г., Юрицина, Г.Г., Каражанов, Н.А. Разложение природных боратов водным раствором щавелевой кислоты. – Информационный листок ЛатНИИНТИ. – Рига: Изд.№886-32, 1979.
102. Поспелов, А.А., Тимошев, В.П., Плышевский, С.Ю. - Информационный листок ЛатНИИНТИ. – Рига: Изд.№886-36, 1980.

103. Козерчим, А.Л., Петров, Б.А. – Информационный листок ЛатНИИНТИ. – Рига: Изд.№886-37, 1980.
104. Фроловский, Е.Е., Смирнов, А.А., Бегерская, Г.Е. – Информационный листок ЛатНИИНТИ. – Рига: Изд.№886-38, 1980.
105. Аникин, В.Л., Козерчук, А.А., Петров, Б.А., Харлампович, Г.Д. – Информационный листок ЛатНИИНТИ. – Рига: Изд.№886-39, 1980.
106. Benhassaine, A. These dokt. sci. phys. / A. Benhassaine – Paris, 1973; C. r. Acad. Sci., 1972. – №17. – P. 1516-1519.
107. Hill, L. M. J. Am. Chem. Soc. / L. M. Hill, 1945. – V.67. – P. 476-478.
108. Антонова, В.И. Труды Ин-та хим. наук КазССР, / В.И. Антонова, Н.К. Полынцева. // 1957. – Т. 1. – С. 71-78.
109. Бектуров, А.Б., Наймушина Р.Ф., Конобрицкий Е.Г., Литвиненко В.И. // Там же, 1967. – Т.16. – С. 137-165.
110. Здановский, А.Б. / А.Б. Здановский, И.И. Стрежнева, К.В. Ткачев // ЖНХ. – 1975. – Т. 20. – №1. – С. 268-270; – 1977. – Т. 22. – №4. – С. 1077-1081.
111. Boron, Metallo-Boron Compounds and Borans / Ed. R. M. Adams. N.Y. – Intersci. publ., 1964. – 751 p.
112. Тезисы докладов IV областной научно-технической конференции по химии и химической технологии. – Пермь, 1973. – Ч. 1. – 148 с.; Ч. 2. – 199 с.
113. Каверзин, Е.К. Технология соединения бора / Е.К. Каверзин, А.Я. Футарянский, Ю.С. Плышевский и др. – Л.: Химия, 1974. – 120 с.
114. Ткачев, К.В. Автореф. дисс. канд. хим. наук: 1969 / К.В. Ткачев. – Свердловск, 1969.
115. Здановский, А.Б. / А.Б. Здановский, И.И. Стрежнева, К.В. Ткачев // ЖПХ. – 1973. – Т. 46. – №10. – С. 2303-2305.
116. Стрежнева, И.И. Автореф. дисс. канд. хим. наук: 1978 / И.И. Стрежнева. – Свердловск, 1978.
117. Каражанов, Н.А. О механизме разложения боратов в растворах карбонатов натрия / Н.А.Каражанов, В.К.Марданенко, В.Г.Калачева, Г.П.Гусева – Рук. деп. в ВИНТИ 14 окт. 1973. -№ 6110-73.

118. Марданенко, В.К. / В.К. Марданенко, Н.А. Каражанов, В.Г. Калачева // ЖПХ. – 1974. – Т. 47. – №2. – С. 439-441.
119. Чепурко, И.В. Автореф. канд. дисс.: 1973 / И.В. Чепурко. – Алма-Ата, 1973.
120. Каражанов, Н.А. III Республиканская конференция по химии природных солей и удобрений Казахстана: Тезисы докладов. / Н.А. Каражанов, И.О. Еримбетова, И.В. Чепурко и др. Алма-Ата, – 1973. – С. 67-68.
121. Усмонова, У.Х. Разложение обожжённого исходного данбурита соляной кислотой / У.Х. Усмонова, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН РТ. – 2012. – Т. 55. – №5. – С. 378-381.
122. Усмонова, У.Х. Выщелачивание исходного и обожжённого данбурита серной кислотой / У.Х. Усмонова, Э.Д. Маматов, А. Курбонбеков, У.М. Мирсаидов // Доклады АН РТ. – 2013. – Т. 56. – №4. – С. 305-309.
123. Каражанов, Н.А. – `XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Реф. докл. и сообщ. / Н.А. Каражанов, И.О. Еримбетова, И.В. Чепурко и др. – М., 1975. – №3. – 42 с.
124. Каражанов, Н.А. Конденсированные фосфаты, соли и алюмосиликаты из минерального сырья Казахстана / Н.А. Каражанов, С.К. Сарсенов. – Алма-Ата, 1978. – 58-64 с.
125. Каражанов, Н.А. Удобрения, соли и неорганические материалы из минерального сырья Казахстана / Н.А. Каражанов, С.К. Сарсенов. – Алма-Ата, 1978. – 58-64 с.
126. Мирсаидов, У.М. Щелочное разложение данбуритового концентрата / У.М. Мирсаидов, Д.Н. Худоёров, Э.Д. Маматов // Доклады АН РТ. – 2013. – Т. 56. – №5. – С. 395-398.
127. Гиллебранд, В.Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт, Д.И. Гофман. –М.: Госхимиздат, 1957.
128. Кольтгоф, И.М. Руководство по неорганическому анализу / И.М. Кольтгоф, Е.Б. Сендэл. – М.: Госхимиздат, 1948.

129. Принсгейм, П.Р. Флуоресценция и фосфоресценция / П.Р. Принсгейм. –М.: ИЛ, 1951.
130. Немодрук, А.А. Аналитическая химия бора / А.А. Немодрук, З.К. Каралова. – М.: Наука, 1964.
131. 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 РТ. отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2012. – №4(149). – С. 51-55.
132. Усмонова, У.Х. Сравнительная оценка разложения обожжённого исходного данбурита и данбуритового концентрата соляной кислотой / У.Х. Усмонова, Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Известия АН РТ. отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2012. – №2(147). – С. 71-76.
133. Усмонова, У.Х. Получение борной кислоты – материала для защиты от нейтронов из данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана / У.Х. Усмонова, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Международный семинар «Урановое наследие Советского Союза в Центральной Азии: проблемы и решения. – Душанбе, 2012. – С.76-78.
134. Usmonova, U.Kh. Boric acid production – material for protection against neutrons from danburite of Ak-Arkhar deposit in Tajikistan / U.Kh. Usmonova, E.D. Mamatov, U.M. Mirsaidov // International Seminar: Uranium legacy of Soviet Union in Central Asia: problems and way forward. – Dushanbe, 2012. – P. 112-115.